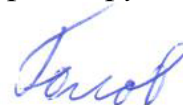


На правах рукописи



Голов Андрей Анатольевич

**ВЗАИМОСВЯЗЬ СОРБЦИОННЫХ И ГЕОМЕТРИКО-
ТОПОЛОГИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОСТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ
ЦЕОЛИТОВ И КАРКАСНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Самара – 2019

Работа выполнена в федеральном государственном автономном
образовательном учреждении высшего образования
«Самарский национальный исследовательский университет имени академика
С.П. Королева»

- Научный руководитель:** **Блатов Владислав Анатольевич**
доктор химических наук, профессор, директор
МНИЦТМ при ФГБОУ ВО Самарского
государственного технического университета
- Официальные оппоненты:** **Сийдра Олег Иоханнесович**
доктор геолого-минералогических наук,
профессор кафедры кристаллографии
ФГБОУ ВО Санкт-Петербургского
государственного университета
- Волков Сергей Николаевич**
кандидат химических наук, старший
научный сотрудник лаборатории структурной
химии оксидов при ФГБУН Ордена Трудового
Красного Знамени Институте химии силикатов
им. И. В. Гребенщикова РАН
- Ведущая организация:** ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова»

Защита состоится «25» сентября 2019 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.107.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук по адресу: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу:
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2, ученому секретарю диссертационного
совета Т.П. Масленниковой.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института химии силикатов им
И.В. Гребенщикова РАН по адресу: 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2.
Автореферат и диссертация размещены на сайте <http://www.iscras.ru>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук

Т.П. Масленникова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Микропористые (с диаметром пор менее 20Å) кристаллические вещества образуют обширный класс, представленный неорганическими, органическими и гибридными (металл-органическими) соединениями. Материалы на их основе имеют широкое промышленное применение. В частности, цеолиты активно используются как сорбенты и основа для катализаторов в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Ковалентно-органические каркасы и металл-органические координационные полимеры (МОКП) являются перспективными катализаторами, газовыми контейнерами, молекулярными ситами и химическими датчиками.

Главной отличительной особенностью указанных материалов является развитая система внутримолекулярных полостей и каналов («свободное пространство»), определяющая их сорбционные и каталитические свойства. Таким образом, для успешного прогнозирования данных свойств, а также направленного поиска и дизайна новых функциональных микропористых материалов необходима информация о геометрии и топологии свободного пространства в их структурах.

Одной из современных методик направленного поиска материалов является скрининг большого числа известных или гипотетических структур (анализ «биг-дата»). Современные подходы к проектированию кристаллических веществ позволяют создавать базы данных, содержащие сотни тысяч структур. Как правило, дизайн структур производится посредством выбора многоатомных строительных единиц (СЕ) и топологических мотивов их связывания. Однако в настоящее время отсутствует полная и структурированная информация по СЕ микропористых кристаллических веществ. Кроме того, не проводился систематический поиск корреляций между составом, геометрико-топологическими свойствами и характеристиками свободного пространства структур микропористых материалов. Это существенно ограничивает возможности их направленного поиска и дизайна.

В связи с этим **целью данной работы** являлось установление взаимосвязей между геометрическими и топологическими параметрами систем полостей и каналов, структурными особенностями и сорбционными свойствами известных и гипотетических микропористых кристаллических материалов (цеолитов, каркасных металл-органических координационных полимеров, а также 3-периодических аллотропов углерода, полученных методами математического моделирования).

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

- разработка универсального метода расчёта геометрико-топологических характеристик полостей и каналов в структурах кристаллических веществ;
- разработка и программная реализация универсального метода поиска внутримолекулярных систем каналов, доступных для заданной молекулы-зонда;

— расчёт геометрико-топологических параметров систем полостей и каналов в известных структурах цеолитов, каркасных МОКП и гипотетических 3-периодических аллотропов углерода;

— разработка и программная реализация универсального метода декомпозиции структур координационных полимеров на строительные единицы;

— установление взаимосвязей между сорбционными свойствами микропористых материалов (цеолитов, МОКП и гипотетических 3-периодических аллотропов углерода) и геометрико-топологическими параметрами систем полостей и каналов в их структуре;

— классификация и создание базы данных СЕ и способов их связывания в каркасных МОКП.

Основные научные результаты и положения, выносимые на защиту:

— систематика геометрических и топологических характеристик полостей и каналов в структурах 13725 каркасных МОКП, 239 цеолитах и 522 3-периодических аллотропах углерода;

— взаимосвязи между сорбционными и геометрико-топологическими структурными свойствами цеолитов, МОКП и гипотетических 3-периодических аллотропов углерода;

— систематика 5286 металл-содержащих и 2892 органических строительных единиц, полученных декомпозицией 8755 структур каркасных МОКП;

— методика расчета геометрических параметров отдельных внутрискелетных полостей и её приложение для направленного поиска структуронаправляющих агентов (СНА) с целью синтеза цеолитов с заданной топологией каркаса на примере структуры гипотетического цеолита ISC-2;

— новый универсальный метод расчёта геометрических и топологических характеристик систем полостей и каналов в структурах кристаллических веществ;

— новый универсальный метод декомпозиции структур координационных полимеров на строительные единицы.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые проведена наиболее полная систематика характеристик свободного пространства структур каркасных МОКП, цеолитов и 3-периодических аллотропов углерода. Построена наиболее полная база данных СЕ каркасных МОКП. Разработаны универсальные методы анализа свободного пространства в кристаллических структурах, поиска СНА для синтеза цеолитных каркасов с заданной топологией, декомпозиции структур на строительные единицы. Найдены взаимосвязи между сорбционными и геометрико-топологическими структурными свойствами пористых веществ.

Практическая значимость. Рассчитанные нами геометрические параметры полостей и каналов в структурах ряда цеолитов внесены в базу данных PDF4+ Международного центра по дифракционным данным (ICDD, <http://www.icdd.com/>). Разработанные методы расчёта геометрических параметров систем полостей и каналов и отдельных внутрискелетных

полостей делают возможным направленный поиск СНА для синтеза цеолитов с заданной топологией, а также поиск новых ион-проводящих кристаллических веществ. Созданная база данных по геометрико-топологическим характеристикам полостей и каналов кристаллических структур и найденные взаимосвязи данных величин с сорбционными свойствами могут быть использованы для направленного поиска новых сорбентов. Созданная база данных SE каркасных МОКП позволяет проводить дизайн новых пористых материалов.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов определяется математической строгостью использованных алгоритмов, а также согласием с экспериментальными данными и исследованиями других авторов.

Результаты диссертационной работы были представлены на международной конференции «Наука будущего» (Россия, Санкт-Петербург, 2014), всероссийской конференции «Теория и практика хроматографии» (Россия, Самара, 2015), 29-ом европейском собрании кристаллографов (Хорватия, Ровинь, 2016), II международной конференции «Наука будущего» (Россия, Казань, 2016), 13 международной конференции «Современные углеродные нано-структуры» (Россия, Санкт-Петербург, 2017), XI Европейской конференции по теоретической и расчётной химии (Испания, Барселона, 2017). По теме диссертации опубликованы 8 статей в рецензируемых журналах, а также получено три свидетельства о государственной регистрации баз данных.

Личный вклад автора заключался в поиске и анализе литературных данных, создании алгоритмов и написании программ расчёта геометрико-топологических характеристик свободного пространства в кристаллических материалах и декомпозиции структур координационных полимеров на строительные единицы, разработке методики поиска СНА для синтеза цеолитных каркасов, применении разработанных алгоритмов к выборкам пористых кристаллических структур, а также анализе и систематизации полученных результатов. Создание базы данных по 3-периодическим аллотропам углерода проводилось при участии к.ф.-м.н. Кабанова А. А. и профессора Миланского государственного университета Прозерпио Д. М. Подготовка публикаций выполнялась совместно с соавторами работ и научным руководителем.

Объем и структура работы. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы (261 источника) и приложения (содержащего 6 таблиц). Текст диссертационной работы изложен на 125 страницах, включает 9 таблиц и 88 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава (обзор литературы) посвящена описанию особенностей строения, свойств и синтеза цеолитов, МОКП и гипотетических 3-периодических аллотропов углерода, а также основным концепциям дизайна и

методикам анализа свободного пространства пористых кристаллических материалов.

Первыми микропористыми кристаллическими материалами, получившими широкое промышленное применение, стали цеолиты. Их структуры построены из TO_4 тетраэдров (где Т - Al, Si, P и другие атомы), связанных друг с другом общими вершинами в периодический каркас с плотностью менее 20 Т атомов в расчете на 1000 \AA^3 . В зависимости от состава каркаса в его полостях могут располагаться как катионы, так и нейтральные молекулы. На сегодняшний день известно около 5 миллионов структур гипотетических цеолитов, полученных методами математического моделирования, но только 239 из них были успешно синтезированы и/или обнаружены в природе. Данный факт связан с тем, что синтез структур цеолитов с новой топологией является весьма сложной задачей и требует особых методик. Настоящим прорывом в получении цеолитов стало использование структуронаправляющих агентов – органических молекул или ионов, применяющихся для стабилизации определённого типа внутрикаркасных полостей. Однако проблема данного подхода заключается в отсутствии четких критериев поиска СНА.

Вплоть до конца XX века цеолиты оставались фактически единственным классом микропористых кристаллических материалов. Тем не менее, за последние два десятилетия было предложено и синтезировано множество структур новых пористых веществ с богатым топологическим разнообразием и спектром свойств, в частности, каркасные, слоистые и трубчатые МОКП, обладающие соответственно 3-, 2- и 1-периодическими мотивами связывания катионов металла с органическими лигандами. Интерес к данному классу соединений обусловлен возможностью их направленного синтеза на базе стратегии ретикулярного (сеточного) дизайна. Основная его концепция заключается в декорировании периодической сетки заданной топологии моно- и полиатомными строительными единицами. В качестве последних выступают любые структурные фрагменты - атомы, молекулы, кластеры и т.д., которые могут быть получены посредством декомпозиции известных структур. В частности, декомпозиция может быть проведена с помощью алгоритма кластеризации, реализованного в комплексе программ ToposPro [1]. Данный метод основан на определении межкластерных связей по условию $|N_{i+1} - N_i| > 2$, где N_i - число узлов в кратчайшем цикле, которому принадлежит i -я связь; связи, принадлежащие большим циклам считаются межкластерными, а связи, принадлежащие меньшим циклам – внутрикластерными. Обрыв межкластерных связей приводит к разбиению структуры на отдельные СЕ.

Другим классом кристаллических материалов, обладающих уникальными сорбционными свойствами, являются шварциты (графеноподобные структуры, соответствующие по топологии минимальным двумерным поверхностям), сшитые нанотрубки и прочие пористые 3-периодические аллотропные модификации углерода. Методами математического моделирования было показано, что они имеют высокий коэффициент разделения по отношению к

смеси азота с углекислым газом, а также значительную ёмкость по отношению к метану.

Численные значения пористости кристаллических веществ могут быть рассчитаны, исходя из кристаллоструктурных данных, или измерены экспериментально. Большинство методов определения характеристик свободного пространства в кристаллических структурах основаны на анализе ван-дер-Ваальсовых поверхностей и распределения электронных плотностей атомов структуры. В последнее время получил развитие более простой метод, базирующийся на разбиении Вороного.

Разбиение Вороного – это разбиение пространства для конечного множества объектов. Каждый элемент разбиения ограничивает область пространства (домен, полиэдр Вороного, ПВ) вокруг одного из объектов. Расстояние от каждой точки пространства внутри домена до заключённого в нём объекта не больше, чем расстояния до любого другого объекта множества. ПВ, построенный для атома структуры, приближённо соответствует его геометрическому образу в кристалле. Как следствие, объём и форма любой структурной группировки может быть рассчитана из геометрии совокупности ПВ, построенных для входящих в неё атомов (молекулярного ПВ). Вершины ПВ кристаллической структуры отвечают точкам пространства, наиболее удалённым от атомов. Вследствие этого, бесконечный периодический граф, образованный вершинами и ребрами полиэдров и называемый сеткой Вороного, может быть использован для расчёта геометрических и топологических характеристик систем пор и каналов.

Принципиально отличным от всех вышеперечисленных подходов анализа свободного пространства является метод [2], основанный на особом типе разбиении кристаллического пространства («натуральном тайлинге») на не пересекающиеся многогранники (тайлы). Тайлы представляют собой клетки (фрагменты каркаса), содержащие минимальные внутрикаркасные полости.

Среди экспериментальных методов определения пористости кристаллических структур наибольшее распространение получил подход, основанный на анализе изотерм сорбции газов при температурах, близких к критическим. Как правило, в качестве сорбата используется азот при 77 К. В рамках данного подхода общая пористость рассчитывается, исходя из объема, конденсированного в порах сорбата, как отношение массы поглощенного газа к его плотности в сжиженном состоянии. Площадь поверхности материала определяется, исходя из уравнения Брюнера-Эммета-Теллера или Ленгмюра в зависимости от рассматриваемой поли- или мономолекулярной модели сорбции.

Во **второй главе** описываются объекты исследования, использованные методики направленного поиска США, алгоритмы расчёта геометрических и топологических характеристик систем полостей и каналов в кристаллических структурах, а также методы декомпозиции координационных полимеров на СЕ. Количество и классы исследованных соединений представлены в табл. 1. Предварительный анализ структур на наличие разупорядочения и периодических группировок выполнялся с помощью программного пакета

TorosPro. В качестве источников кристаллоструктурных данных использовались Кембриджский банк структурных данных (CSD), База данных кристаллических структур неорганических веществ (ICSD), база данных Международной цеолитной ассоциации (IZA) и литературные данные.

Таблица 1. Общее количество исследованных структур

Вид исследования	Объекты исследования	Количество структур	Источники кристаллоструктурных данных
Апробация предложенных методов расчёта пористости	каркасные МОКП	70	CSD
Определение и систематика геометрических и топологических характеристик внутрискелетных полостей и каналов	каркасные МОКП	13725	CSD
	гипотетические 3-периодические аллотропы углерода	522	Литературные данные (422 источника)
	цеолитные каркасы состава SiO_2	239	База данных цеолитных структур IZA
	К-ионные кристаллические проводники	18	ICSD
Расчёт геометрий отдельных полостей и поиск потенциальных СНА	гипотетический цеолит ISC-2	1	Литературные данные
Декомпозиция структур на строительные единицы. Систематика составов и топологий связывания SE	каркасные МОКП	8755	CSD

Предложенные в данной работе методы расчёта геометрических и топологических характеристик свободного пространства в кристаллических структурах основаны на разбиении Вороного. В частности, поиск широчайших периодических систем каналов осуществляется путём анализа сетки Вороного (рис. 1). Основная идея данного подхода заключается в итерационном отбрасывании полостей и каналов с наименьшими линейными размерами. Значения радиусов полостей и сечения каналов вычисляются как кратчайшее расстояние R от соответствующих вершины и ребер сетки Вороного до атомов структуры с учётом их ван-дер-Ваальсовых радиусов. Предложенный алгоритм

позволяет найти не только широчайшие, но и все возможные системы каналов в заданной структуре, а также определить максимальный размер молекул, способных по ним мигрировать.

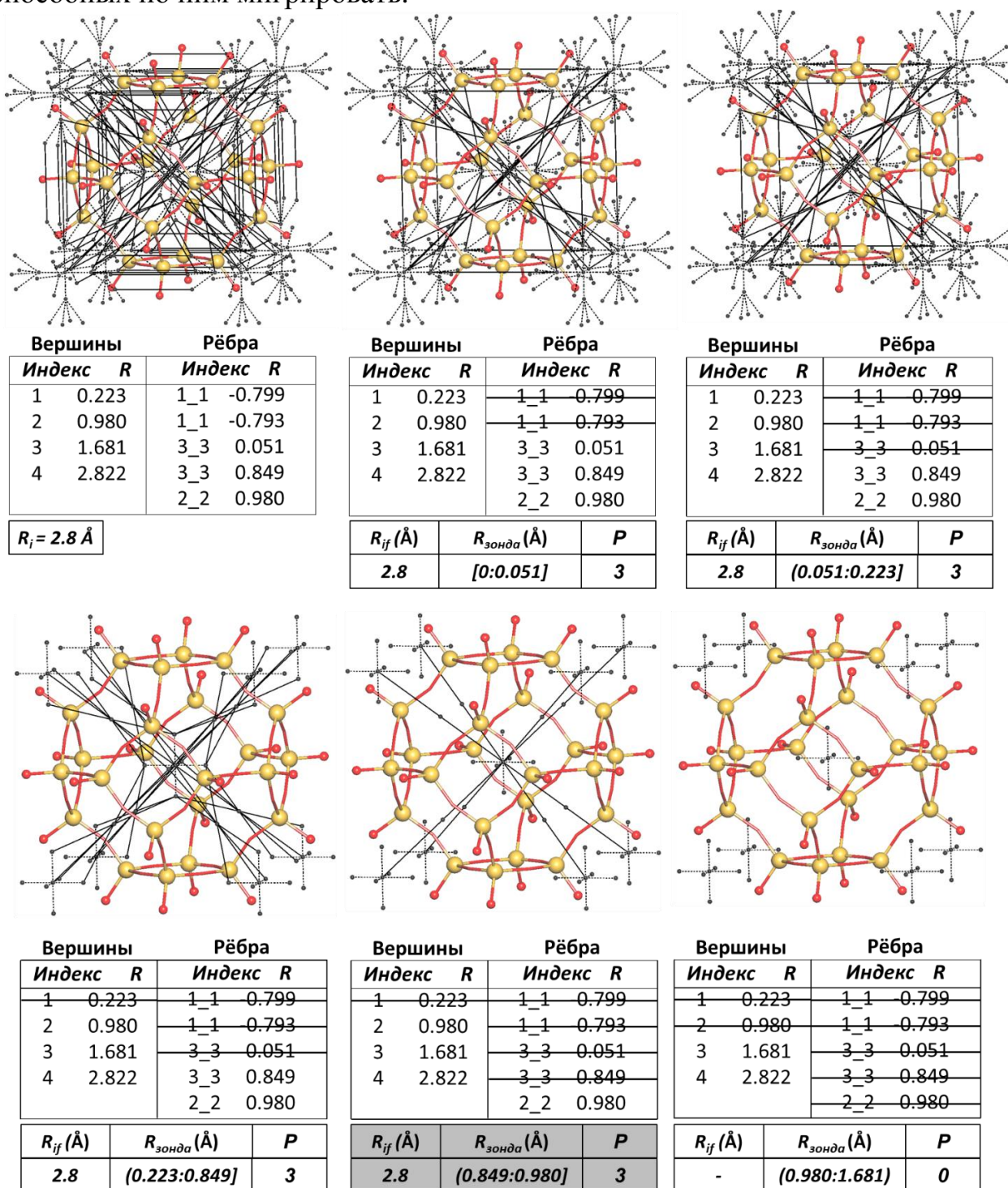


Рис. 1. Схема поиска подсетки Вороного, соответствующей широчайшей системе каналов в каркасе содалита. Для каждой подсетки дана информация о радиусах R входящих в неё вершин и рёбер, а также радиусе наибольшей вложенной сферы (R_{if}), и периодичности (P). Вычеркнутые из общего списка вершины и рёбра соответствуют полостям и каналам, не доступным для сферического зонда с заданным радиусом ($R_{\text{зонда}}$).

Для характеристики свободного пространства мы используем следующие геометрические параметры:

- R_i - радиус наибольшего сферического зонда, который может быть вложен в структуру без пересечения с ван-дер-Ваальсовой поверхностью структуры;
- R_f - радиус наибольшего сферического зонда, который может свободно мигрировать в заданной системе каналов структуры;
- R_{if} - радиус наибольшего сферического зонда, который может быть вложен в заданную систему каналов структуры;
- P - периодичность системы каналов, равная 0, 1, 2 или 3 соответственно для изолированных групп каналов, бесконечных цепочек, слоев или трехмерных систем каналов.

Геометрические характеристики каналов R_{if} и R_f определяются как максимальное и минимальное значение R для совокупности вершин и рёбер соответствующих подсеток Вороного. R_i находится как максимальное значение R вершин сетки Вороного.

Расчёт объёма ($V_{кан}$) и площади ($S_{кан}$) системы каналов осуществляется, исходя из их геометрического образа, который строится из модифицированных ПВ узлов подсетки Вороного (рис. 2). При модификации с целью учёта размера атомов внешние грани ПВ сдвигаются до ван-дер-Ваальсовой поверхности каркаса. Объём и площадь каналов вычисляются как суммарный объём и суммарная площадь внешних граней модифицированных полиэдров.

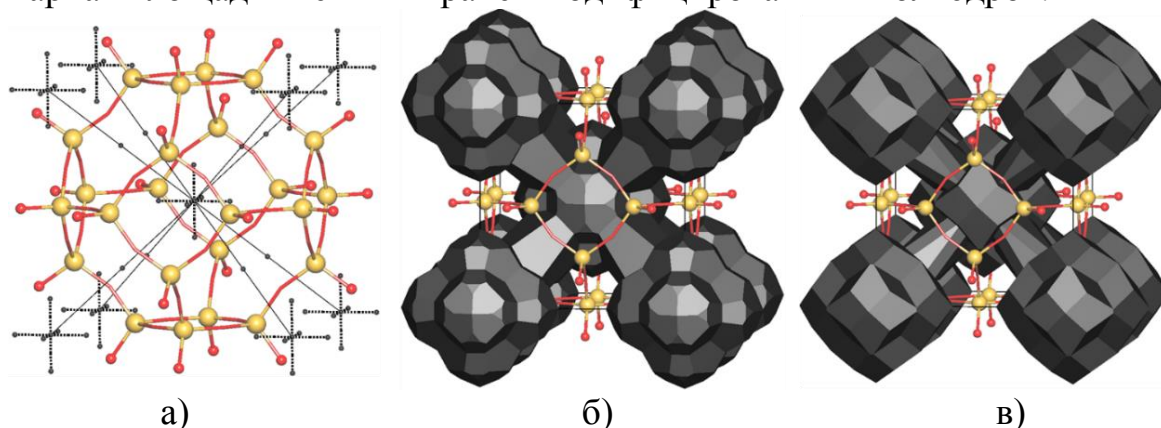


Рис. 2. (а) Подсетка Вороного, соответствующая широчайшей системе каналов в содалитном каркасе; (б) ПВ, построенные для узлов подсетки Вороного; (в) модифицированные ПВ, внешние грани которых сдвинуты до ван-дер-Ваальсовой поверхности каркаса.

Топологическая классификация системы каналов производится посредством расчёта топологических дескрипторов для упрощённой подсетки Вороного и их сравнения с коллекцией известных топологических типов (ToposPro TTD Collection).

Геометрические характеристики отдельных внутривидовых полостей рассчитываются из геометрии совокупности модифицированных ПВ, построенных для вершин сетки Вороного, соответствующих данной полости (рис. 3).

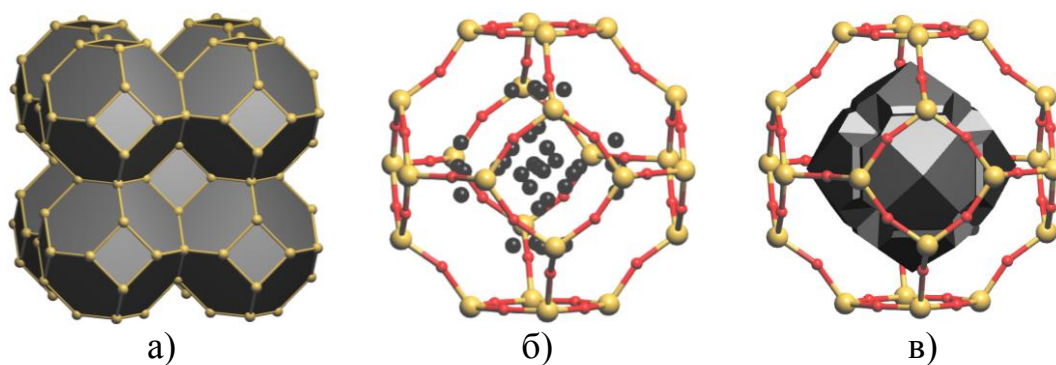


Рис. 3. (а) Натуральный тайлинг сетки содалитного каркаса; (б) фрагмент каркаса, отвечающий тайлу **t-toc** с соответствующими ему узлами сетки Вороного; (в) геометрический образ полости.

Принадлежность вершин к конкретной полости определяют по условию вхождения ближайших к вершине атомов в состав структурной группировки (клетки), содержащей данную полость. Поиск и классификация полостей и клеток, в свою очередь, производится с помощью алгоритма разбиения пространства на тайлы (рис. 3а).

Одним из возможных приложений данного метода является направленный поиск потенциальных СНА с целью синтеза структуры цеолита с заданной топологией каркаса. Он осуществляется путём выбора органической молекулы или иона, соответствующих по размеру и форме одному из типов полостей цеолитного каркаса. Основными критериями, по которым происходит отбор потенциальных СНА, являются соответствие объёма, второго момента инерции (G_3), а также главных моментов инерции (J_x, J_y, J_z) полости и геометрических параметров молекул и ионов из базы данных молекул ТТМ коллекции программного пакета ToposPro.

Разработанный нами *метод декомпозиции структуры на СЕ* является модификацией алгоритма кластеризации. Он заключается в разбиении периодических структурных группировок (цепочек, слоёв, каркасов) на отдельные кластеры методом кластеризации, которые затем объединяются в СЕ (рис. 4).

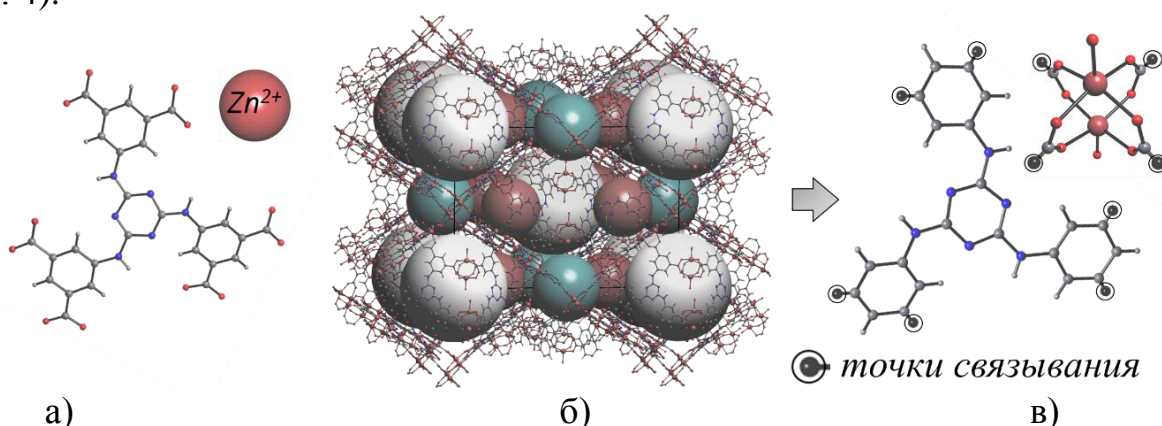


Рис. 4. (а) 2,4,6-трис(3,5-дикарбоксилат фениламино)-1,3,5-триазин (ТДФАТ) и катион цинка; (б) структура Zn–ТДФАТ и её внутрикаркасные полости обозначенные большими сферами [3]; (в) строительные единицы и точки (центры связей), по которым происходит их связывание в структуре.

В **третьей главе** обсуждается апробация разработанных методов и их использование для поиска взаимосвязей сорбционных и геометрико-топологических свойств пористых материалов, а также для дизайна новых пористых веществ.

Апробация метода расчёта пористости

Вычисленные по предложенному нами методу значения объемов пор для 70 структур МОКП хорошо согласуются (рис. 5а) со значениями пористости, полученными методом газо-сорбционной порометрии [4]. Среднее отклонение рассчитанных величин от эмпирических составляет 11%. Наибольшие расхождения с экспериментом имеют значения пористости, определенные для МОКП SNU-30 и SNU-31. Эти отклонения связаны с тем, что в процессе подготовки образцов к порометрии (на стадии вакуумирования) происходят структурные изменения, приводящие к частичной потере их кристалличности и усадке пор, в то время как для численной оценки пористости использовались исходные кристаллоструктурные данные. Другой причиной подобного несоответствия может являться неполное удаление растворителя из пор материала, также приводящее к заниженным экспериментальным значениям пористости.

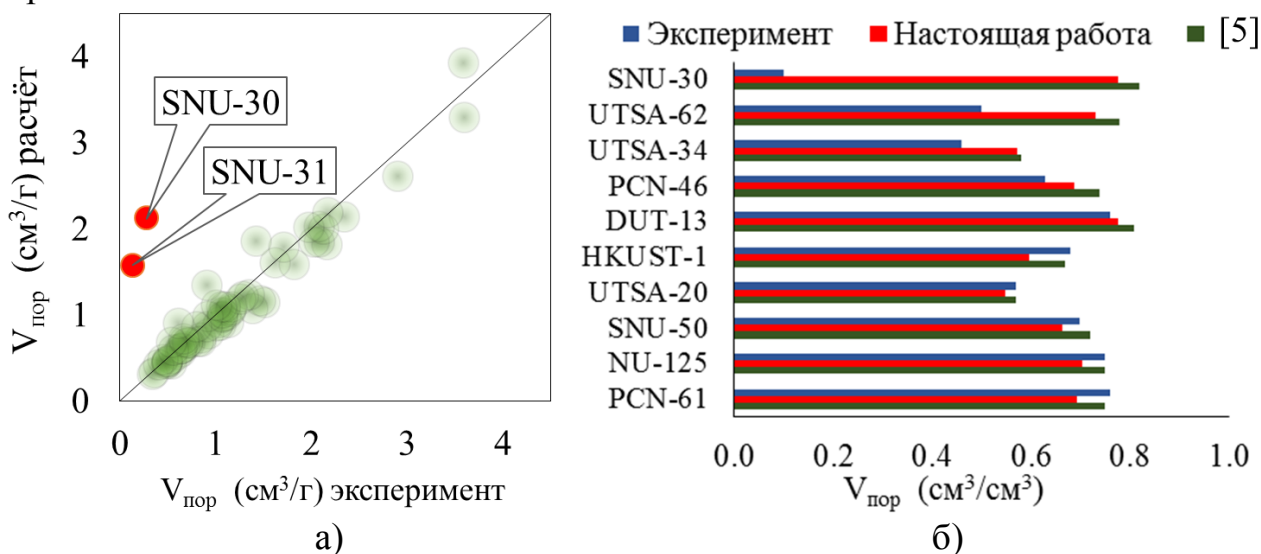


Рис. 5. (а) Корреляции общего объёма пор ($V_{\text{пор}}$) для 70 структур МОКП, определенных из изотерм сорбции N_2 [4] с рассчитанными значениями; (б) сравнения пористости для 10 структур МОКП, вычисленной по представленному в данной работе и предложенному ранее [5] методу.

Погрешность численной оценки свободного пространства, как правило, связана со структурной гибкостью исследуемого вещества. Данный фактор приносит неопределённость в выбор конфигурации структуры, по которой будет производиться расчёт пористости. Однако эту неопределённость можно преодолеть использованием усреднённого по всем конфигурациям объёма пор.

Вычисляемые по разработанной нами методике геометрические характеристики свободного пространства, также хорошо согласуются с

результатами ранее предложенных [5] численных методов оценки пористости кристаллических структур (рис. 5б).

Сравнение экспериментальной и расчётной ёмкости сорбента

Оценка максимальной ёмкости микропористого кристаллического вещества по отношению к конкретному сорбату может быть произведена путём расчёта объёма доступных для молекулы сорбата периодичных систем полостей и каналов (пор) в структуре сорбента:

$$\alpha = \frac{R T}{P N_A} * \frac{V_{\text{пор}} \rho}{V_{\text{мол}} V_{\text{ячейки}}} \quad (1),$$

где α – величина сорбции, выраженная в единицах объёма поглощённого газа, при температуре T и давлении P , на единицу объёма сорбента; N_A – число Авогадро; $V_{\text{мол}}$ – объём молекулы сорбата; $V_{\text{ячейки}}$ – объём элементарной ячейки кристаллической структуры сорбента; $V_{\text{пор}}$ – объём пор структуры сорбента; ρ – плотность заполнения пор сорбента молекулами сорбата.

Например, полученная нами оценка верхнего значения величины сорбции метана для сорбента НКУСТ-1 [6], вычисленная по формуле (1), составила $274 \text{ см}^3/\text{см}^3$, что хорошо согласуется с эмпирическим значением предельной ёмкости $263 \text{ см}^3/\text{см}^3$, в пересчёте на стандартные T и P . При этом принималось, что молекулы метана имеют форму сфер с радиусом 2.3 \AA , а заполнение ими пор структуры сорбента происходит по принципу плотнейшей упаковки [6].

Систематика полостей и каналов в структурах каркасных МОКП

Структуры каркасных МОКП распределены по объёмной доле свободного пространства в широком диапазоне от 11 до 94% с двумя выраженными максимумами в области 35% и 48% (рис. 6).

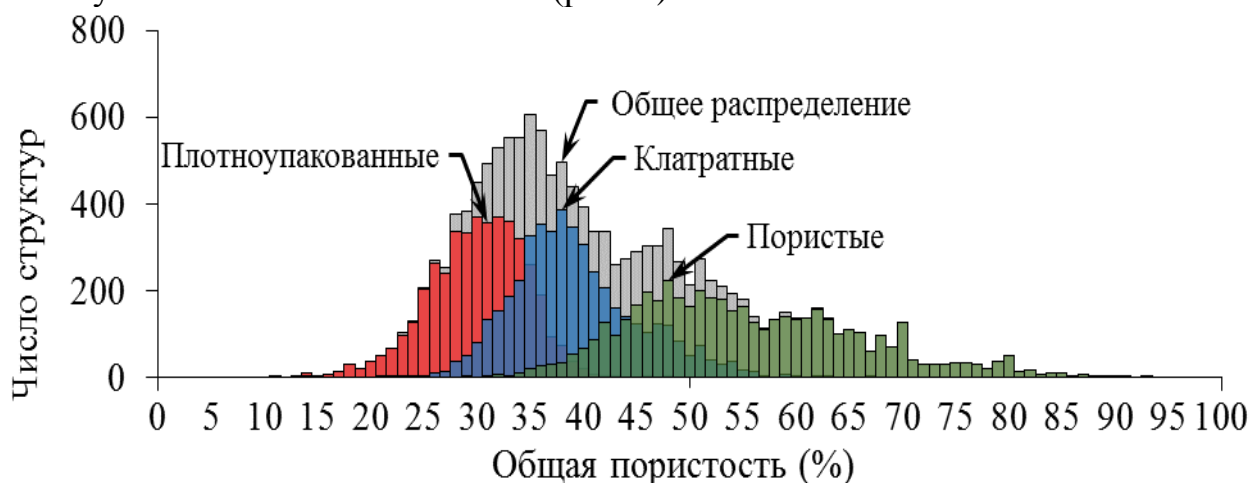


Рис. 6. Диаграмма распределения структур каркасных координационных полимеров по пористости.

Радиусы наибольших полостей данных структур варьируются в диапазоне от 0.1 до 18.9 \AA . Максимумы распределения R_i располагаются в области 0.8 и 2.0 \AA (рис. 7а). Как правило, наибольшие полости являются частью широчайшей

системы каналов структуры, вследствие чего, в подавляющем большинстве случаев, значения R_i эквивалентны R_{if} .

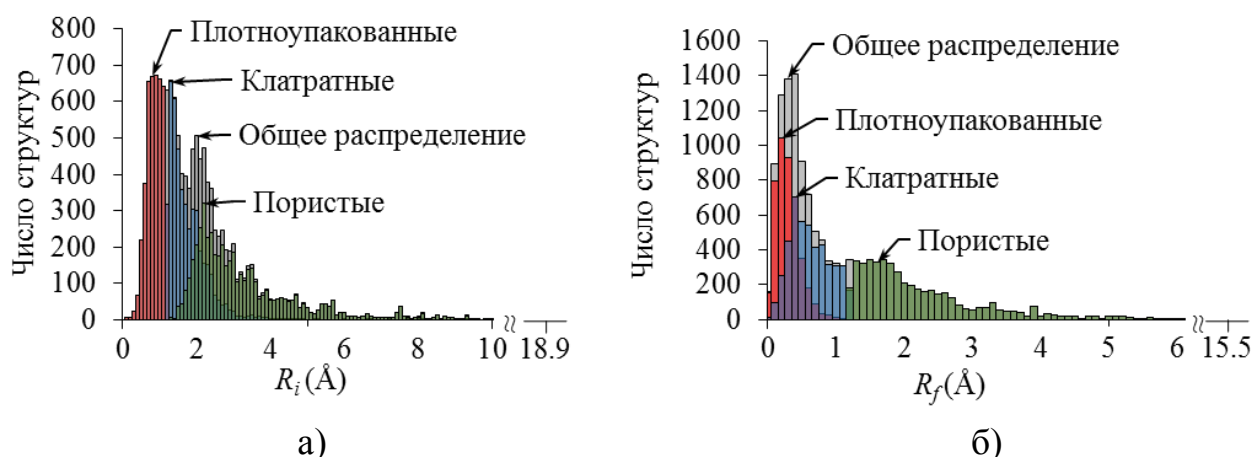


Рис. 7. (а) Диаграмма распределения структур каркасных МОКП по радиусам наибольших полостей и (б) наименьших окон в широчайших периодических системах каналов.

Значения радиусов самых узких окон широчайших периодических систем каналов варьируются в диапазоне от близких к 0 до 15.5 \AA (рис. 7б). Максимум распределения R_f по числу структур лежит в области 0.4 \AA .

На основании анализа геометрико-топологических характеристик свободного пространства каркасные МОКП можно условно разделить на три приблизительно равные группы: плотноупакованные ($R_i < 1.2 \text{ \AA}$ и $R_f < 1.2 \text{ \AA}$), клатратные ($R_i \geq 1.2 \text{ \AA}$ и $R_f < 1.2 \text{ \AA}$) и пористые ($R_i \geq 1.2 \text{ \AA}$ и $R_f \geq 1.2 \text{ \AA}$). Наибольший практический интерес представляют структуры, принадлежащие третьей группе, так как они являются потенциальными микропористыми сорбентами. Только в них имеются доступные для молекул гостя полости и связывающие их системы каналов. В зависимости от размера молекул сорбата их диффузия в представленных структурах может осуществляться по 1-, 2- и 3-периодическим каналам (рис. 8).

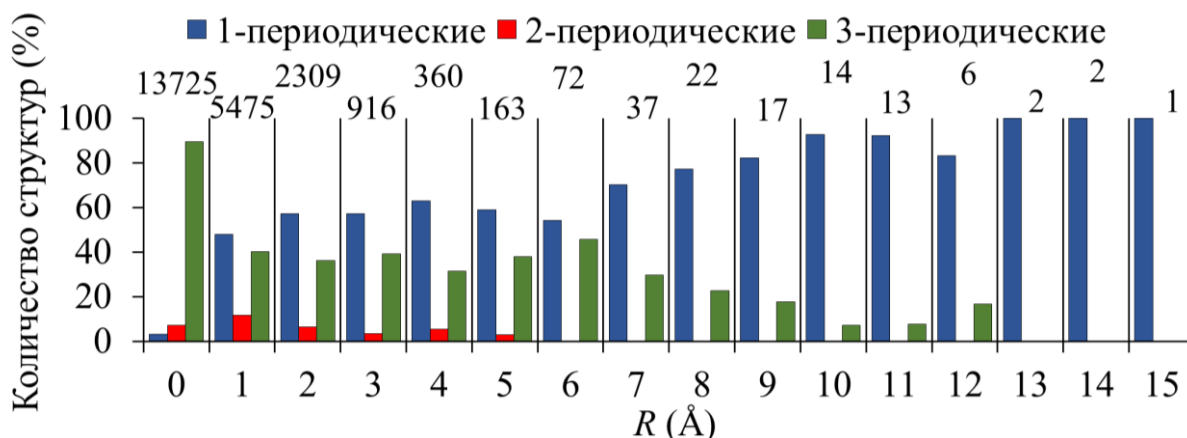


Рис. 8. Распределение по периодичности доступных систем каналов в каркасных МОКП в зависимости от радиуса зонда R . Общее количество структур, имеющих доступные системы каналов, изображено в верхней части диаграммы.

Для всех возможных радиусов молекул сорбата среди доступных для миграции каналов преобладают 1-периодические, менее распространены 3- и 2-периодические. Таким образом, в большинстве структур каркасных МОКП диффузия молекулы сорбата имеет преимущественно однонаправленный характер.

Основная часть широчайших систем каналов МОКП имеет топологии, реализующиеся среди базовых сеток кристаллических структур. Рекордсменами по числу представителей являются топологические типы 2C1, **pcu**, **dia**, 3,3C1 и **hcb** (номенклатура базовых сеток описана в работе [1]).

Возможны случаи, когда в одной структуре присутствуют одновременно несколько не сообщающихся 3-периодических систем каналов (рис. 9). Как правило, данные системы симметрически эквивалентны и имеют самодуальные

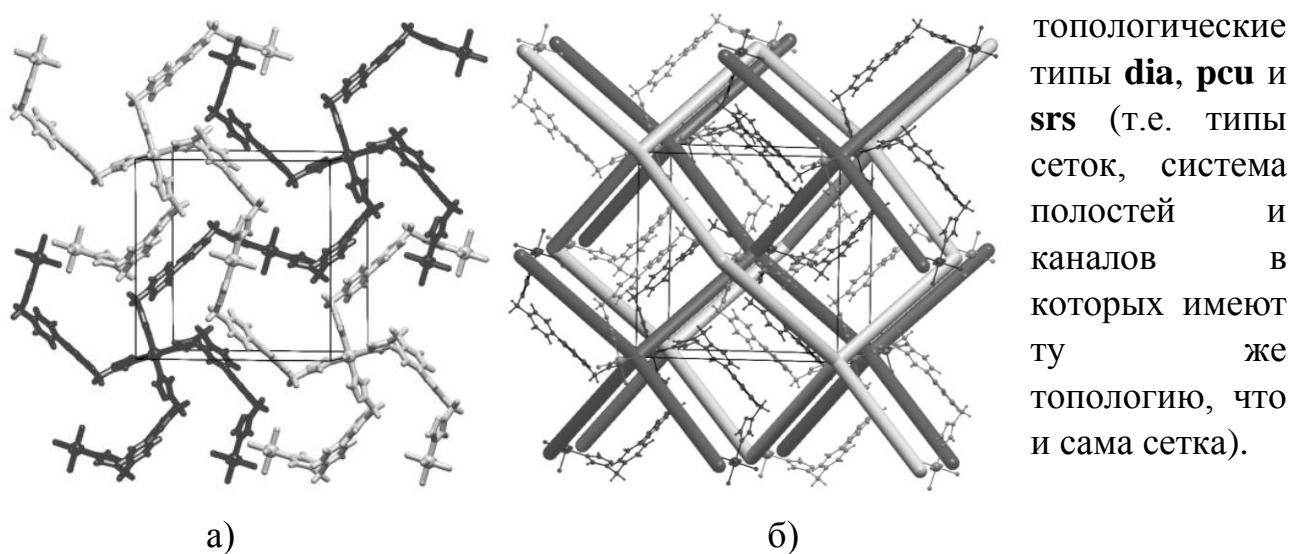


Рис. 9. (а) Взаимопроникающие каркасы в структуре $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{L})_2]\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, где L - 4,4'-бис(1,2,4-триазол-1-илметил)бифенил [7] и (б) образованные ими 3-периодические широчайшие не сообщающиеся системы каналов.

Встречаются также редкие примеры металл-органических каркасов, содержащих 1-периодические разнонаправленные системы каналов с двумя, тремя и четырьмя независимыми направлениями. Каждый из вышеперечисленных случаев реализует 3, 2 и 1 возможных типа взаимной ориентации каналов, соответственно (рис. 10).

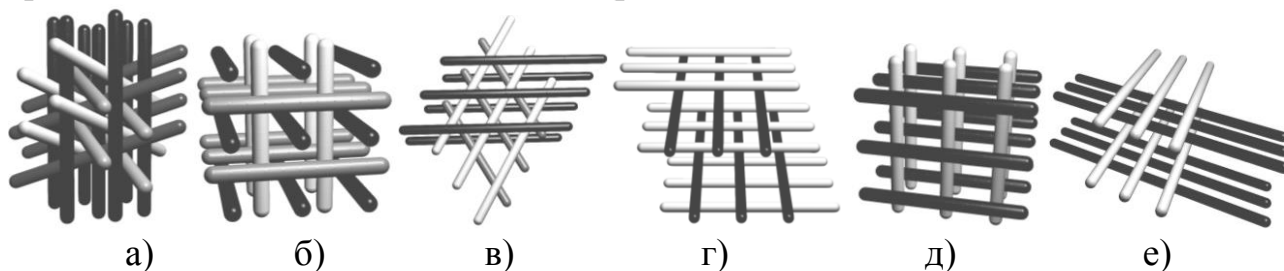


Рис. 10. Различные типы взаимной ориентации для (а) 4-; (б, в) 3- и (г-е) 2-направленных широчайших 1-периодических систем каналов.

Количество и направления независимых систем каналов является важным параметром при рассмотрении диффузии молекул на границах зерен поликристаллического сорбента. Очевидно, что чем больше площадь поверхностей граней кристаллов, на которые выходят каналы, тем проще будет протекать диффузия.

Потенциальные 3-периодические углеродные сорбенты

Анализ результатов расчёта характеристик пористости 522 гипотетических структур углерода, которые составили наиболее полную базу аллотропов углерода SACADA (Samara Carbon Allotrope Database, <http://sacada.sctms.ru>), позволил выявить 44 потенциальных микропористых сорбента. Найденные структуры относятся к sp^2 и смешанным sp^2 - sp , sp^3 - sp^2 , sp^3 - sp и sp^3 - sp^2 - sp углеродным формам (рис. 11). В частности, к sp^2 формам принадлежат шварциты и подобные им структуры (рис. 11а), в которых кристаллическое пространство разделено на две части углеродным каркасом. В случае шварцитов данное разделение приводит к топологически и геометрически эквивалентным не сообщающимся 3-периодическим системам каналов. В зависимости от типа образуемой каркасом поверхности данные каналы имеют топологии **srs**, **dia** или **pcu**.

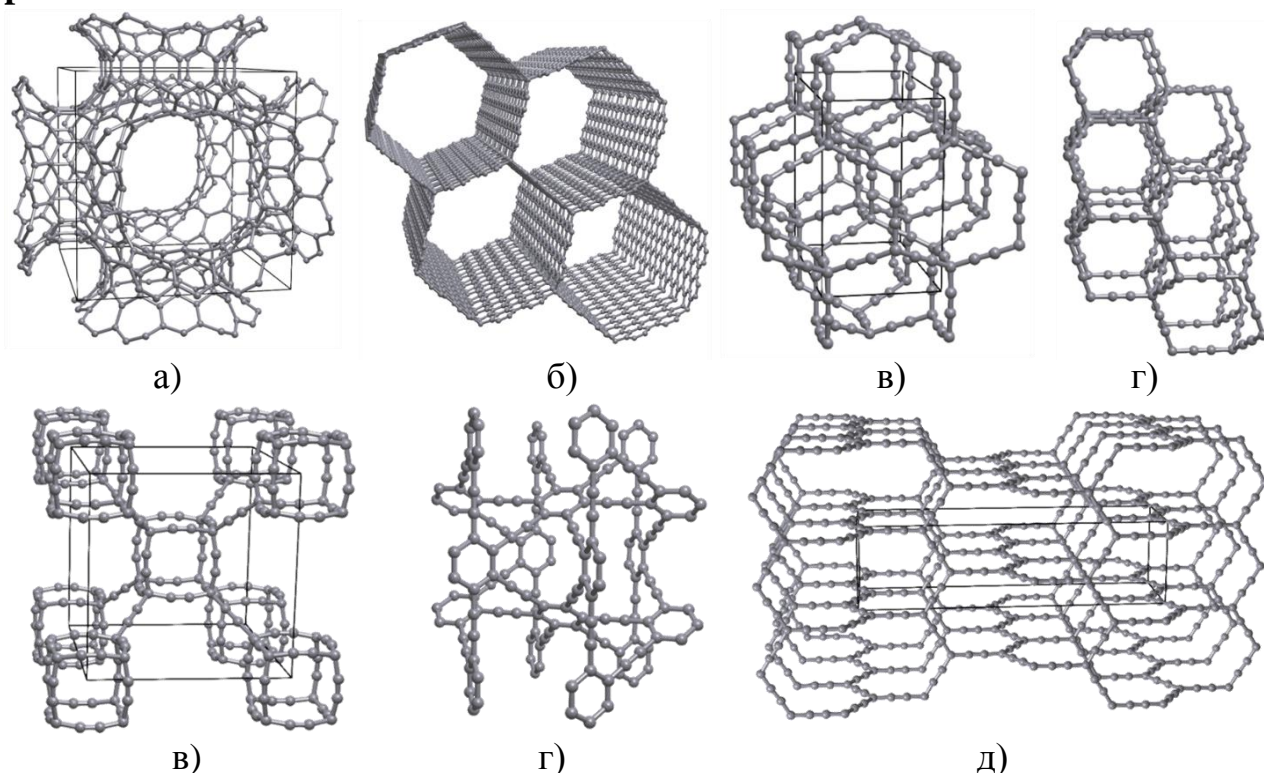


Рис. 11. Структуры потенциальных углеродных сорбентов (а) шварцит C_{152} ; (б) углеродная пена; (в) 3-ин; (г) супералмаз; (в) суперкубан; (г) полибензол; (д) суперграфин.

Свободное пространство в шварцитоподобных структурах также характеризуется двумя системами переплетающихся каналов, однако не обязательно эквивалентных по геометрии и топологии. Отличительной

особенностью представленных материалов является высокая удельная поверхность при значительной величине пористости.

Основными представителями sp^3 - sp^2 форм являются сшитые нанотрубки (рис. 11б). Они имеют однонаправленные 1-периодические системы каналов с топологией простой цепи 2С1. Радиусы каналов варьируются в диапазоне от 1.3 до 6.8 Å. Другие формы являются менее распространёнными. Их основные геометрические параметры полостей и каналов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Геометрические характеристики пористости 3-периодических гипотетических аллотропов углерода

Тип	R_i (Å)	R_f (Å)	Пористость (%)	Количество представителей
Шварциты	2.4 – 7.3	1.9 – 3.7	44 – 48	14
Сшитые нанотрубки	1.4 – 6.9	1.3 – 6.8	10 – 67	13
Алмазоподобные	2.1-6.2	1.7 – 4.9	51 – 77	8
Суперкубаны	2.6 – 6.1	2.1 – 5.2	60 – 83	5
Полибензолы	2.7 ; 4.2	1.7 ; 3.0	47 ; 67	2
Суперграфин	3.1	1.7	69	1
3-Ин	2.5	1.7	53	1

Геометрии и топологии полостей и каналов в структурах цеолитов

Общая пористость 239 известных типов цеолитных каркасов варьируется в диапазоне от 41% до 76%, с максимумом распределения по числу структур в области 52% (рис. 12а). Вследствие постоянства геометрии локального окружения каркасов пористость цеолитов одинакового состава линейно зависит от числа Т-атомов в единице объёма структуры (рис. 12б).

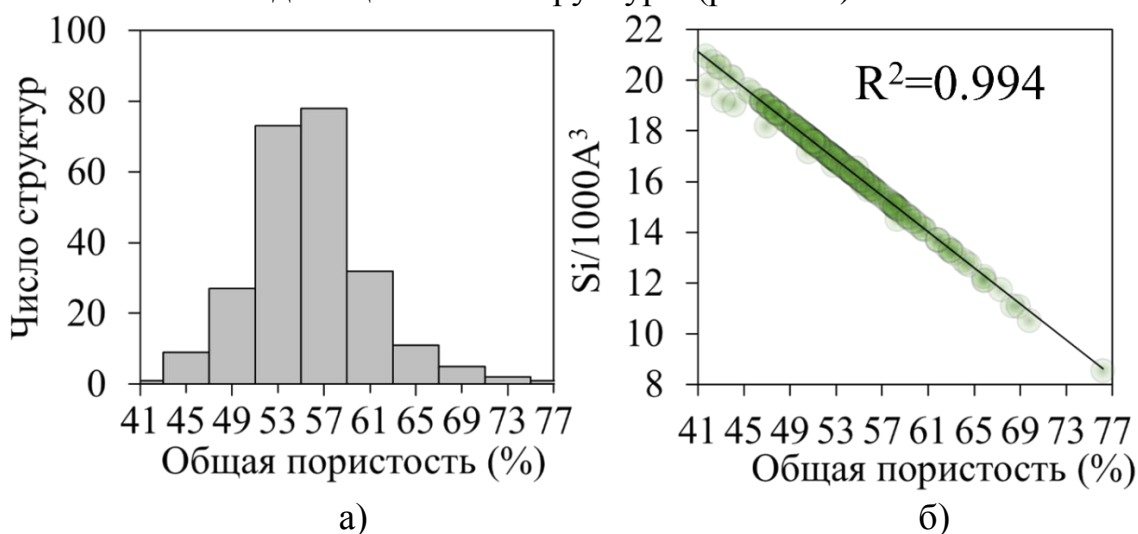


Рис. 12. (а) Диаграмма распределение структур цеолитов по пористости; (б) График зависимости числа атомов кремния в 1000 \AA^3 от доли свободного пространства.

Радиусы наибольших внутрикаркасных полостей цеолитов изменяются от 1.2Å до 7.9Å. Минимальное значение принадлежит полости тайла **t-mvy** (рис. 13а), а максимальное **t-vsр** (рис. 13б). Максимум распределения R_i по числу структур располагается в области 3.1 Å.

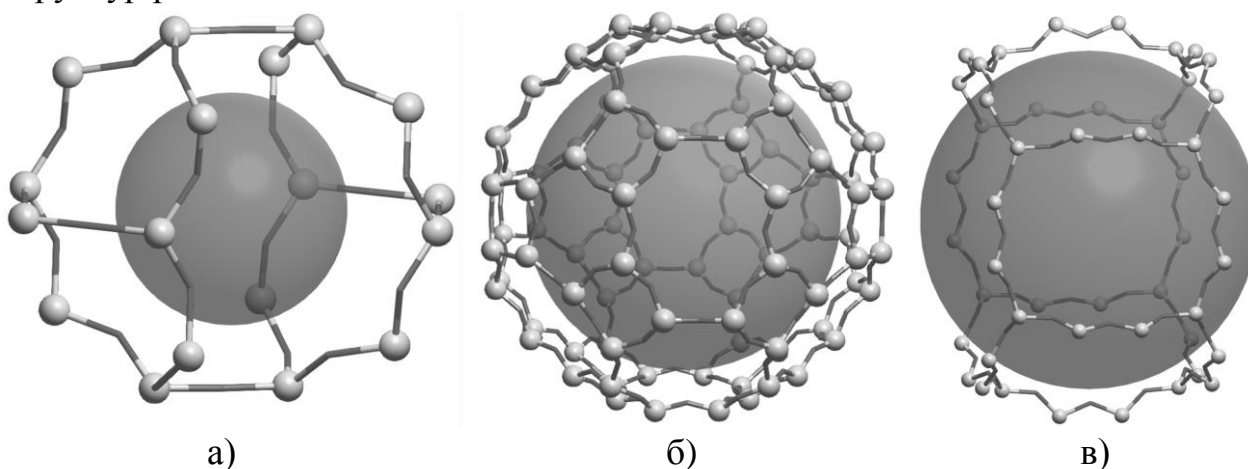


Рис. 13. Фрагменты цеолитных каркасов MVY, TSC и IRR, соответствующие тайлам **t-mvy** (а), **t-vsр** (б) и **t-irr-4** (в). Большими сферами изображены наибольшие внутрикаркасные полости данных цеолитов.

Основная часть цеолитных каркасов имеет каналы, доступные для миграции малых молекул. Как и в случае МОКП для всех возможных радиусов молекул сорбата среди доступных систем каналов преобладают 1-периодические (рис. 14). Широчайшая из них ($R_f = 5.8\text{Å}$) образована совокупностью тайлов **t-irr-4** (рис. 13в) каркаса IRR, связанных в цепь посредством 18-членных колец.

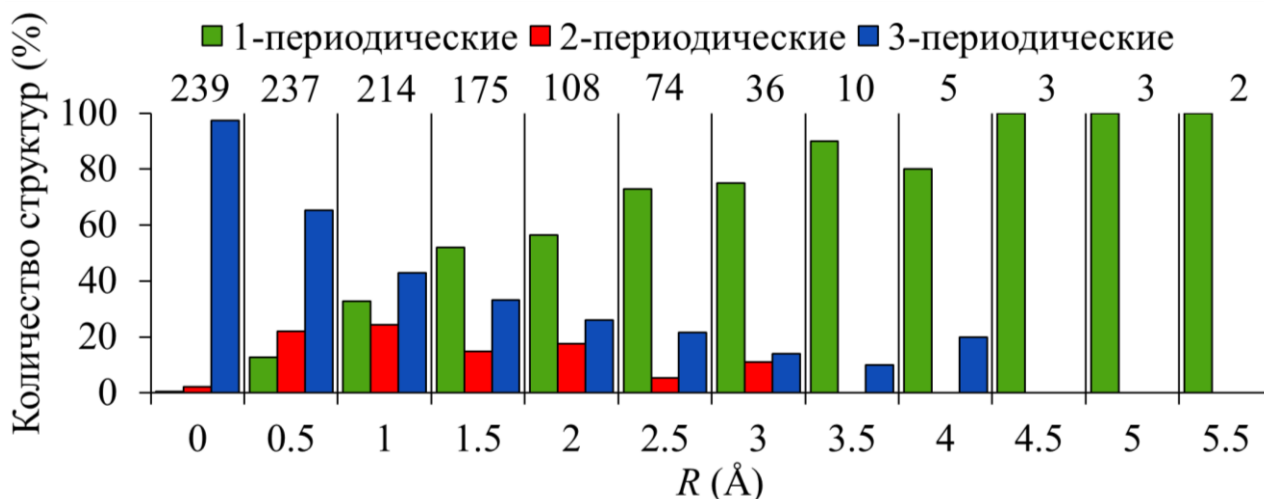


Рис. 14. Распределение периодичности доступных систем каналов в цеолитных каркасах в зависимости от радиуса зонда R . Общее количество структур, имеющих системы каналов, доступные для зонда заданного радиуса, изображено в верхней части диаграммы.

Топологии широчайших систем каналов цеолитов соответствуют 39 топологическим типам. Среди них тип 2С1 (простая цепь) является наиболее распространённым, встречающимся в более чем половине структур.

Переплетение не сообщающихся систем каналов реализуется в 5 из 239 цеолитных каркасов. Данные каналы являются 3-периодическими и принадлежат к топологическим типам **srs** (в структурах BSV и ANA, рис. 15а) или **psu** (в структурах KFI, PAU, RHO и MWF, рис. 15б).

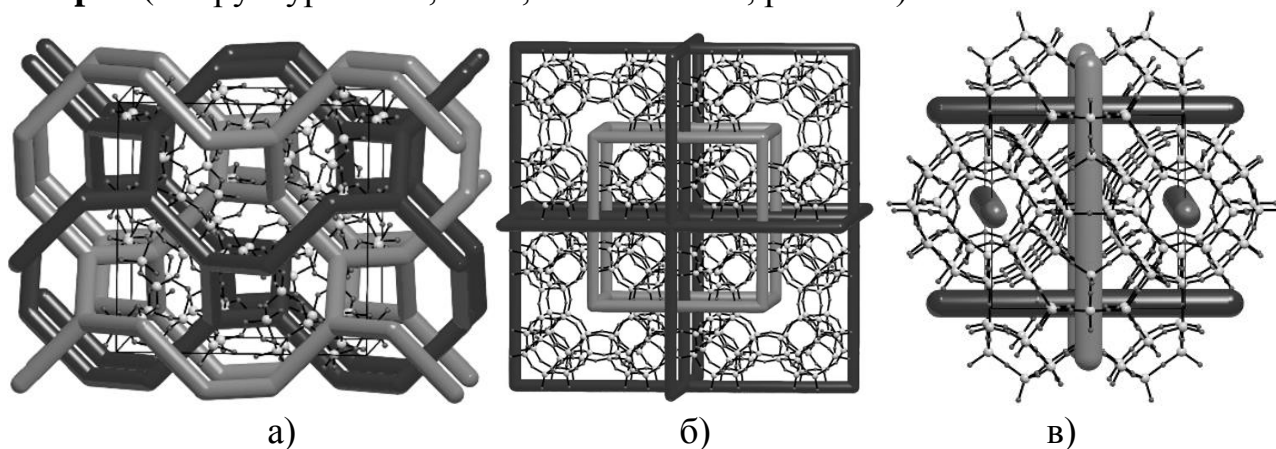


Рис. 15. Не сообщающиеся широчайшие 3-периодические и разнонаправленные 1-периодические системы каналов в каркасах BSV (а), KFI (б) и MEP (в).

Разнонаправленные 1-периодические системы каналов встречаются в каркасах BEC, RWR, SFV, SVR, WEI и MEP. Последний имеет максимальное число независимых направлений широчайших каналов, равное 3 (рис. 15в).

Геометрия полостей каркаса ISC-2 и рекомендации по его синтезу

Гипотетический цеолит ISC-2 содержит четыре типа внутрикаркасных полостей (рис. 16) в соотношении 6:4:1:1, соответственно.

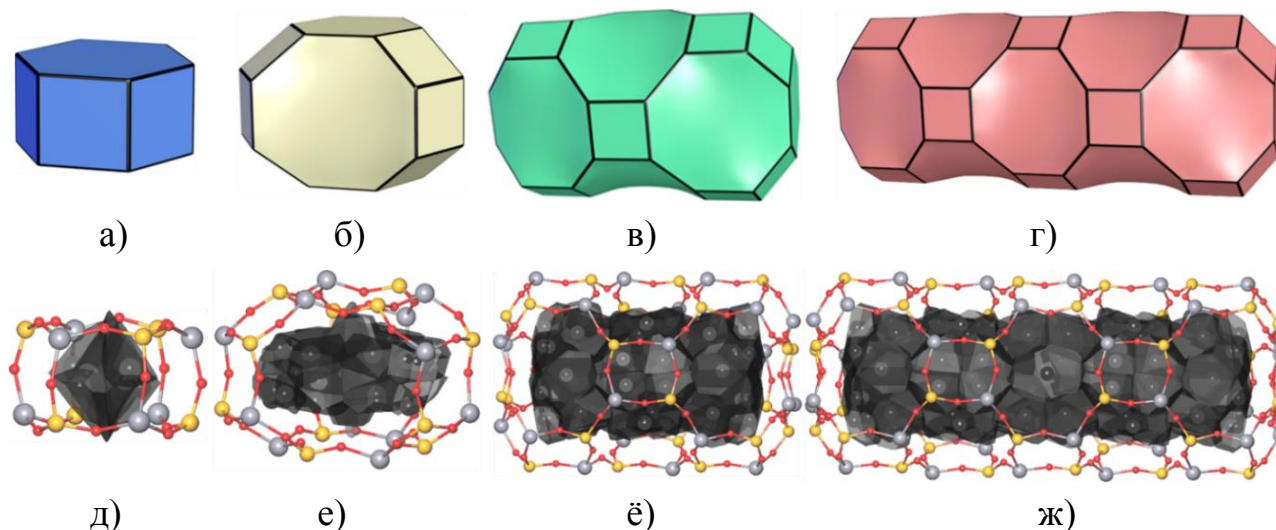


Рис. 16. Тайлы (а) **t-hpr**; (б) **t-gme**; (в) **t-aft**; (г) **t-isc-2** и соответствующие им фрагменты каркаса и полости в структуре гипотетического цеолита ISC-2 (д-ж).

В ряду тайлов **t-hpr**, **t-gme**, **t-aft** и **t-isc-2** происходит увеличение объема соответствующих полостей от 20 до 844 Å, а также уменьшение их сферичности, что проявляется в увеличении значения второго момента инерции и разности между главными моментами инерции J_x и J_y , нормированными на J_z (табл. 3).

Таблица 3. Геометрические характеристики внутрикаркасных полостей цеолита ISC-2

Тип полости	V (Å ³)	V* (Å ³)	G ₃	J _x /J _z	J _y /J _z
t-isc-2	844	1006	0.174	0.169	0.992
t-aft	469	596	0.104	0.408	0.982
t-gme	122	125	0.096	0.655	0.733
t-hpr	20	22	0.080	0.781	0.795

* Значение объема полости с учетом каналов, соединяющих соседние полости.

В качестве геометрических критериев для поиска потенциальных СНА нами использовались параметры полости тайла **t-isc-2**. Данный выбор был обусловлен тем, что этот тайл не встречается ни в одном из известных типов цеолитов и поэтому именно он именно определяет топологию каркаса ISC-2. Более того, данный тайл содержит наибольшую по объёму полость (табл. 3), и его стабилизация подходящим СНА в большей степени должна понизить общую энергию каркаса.

Использование ТТМ коллекции позволило найти молекулу (рис. 17), геометрические характеристики которой ($V=712 \text{ \AA}^3$, $G_3=0.152$, $J_x/J_z=0.215$, $J_y/J_z=0.966$) хорошо соотносятся с параметрами полости **t-isc-2** (табл. 3), вследствие чего она может быть использована в качестве потенциального СНА для синтеза цеолита ISC-2.

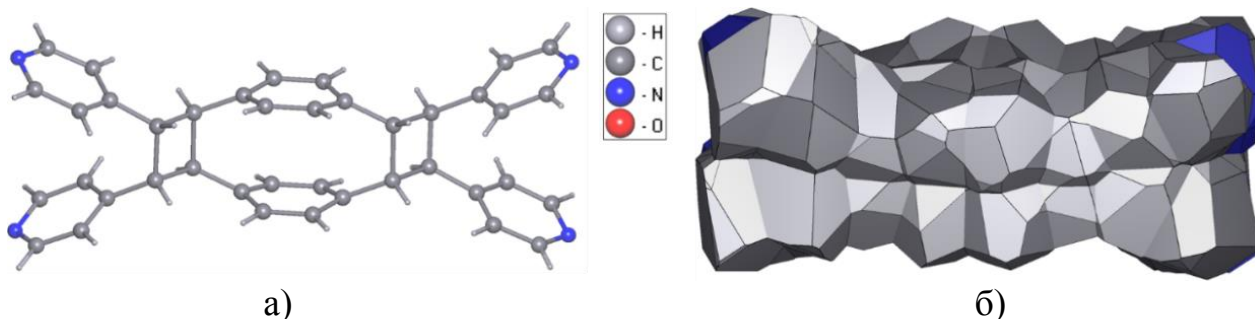


Рис. 17. (а) Молекула 4-[(2R,3S,4R,5S,10S,11R,12S,13R)-4,11,12-трис(пиридин-4-ил)пентацикло [12.2.2.2.⁶,⁹.0²,⁵.0¹⁰,¹³]икоса-1(16),6,8,14,17,19-гексан-3-ил]пиридина [8] и (б) её молекулярный ПВ.

Ионные переходы в K-ионных кристаллических проводниках

Возможные применения разработанных нами методов расчёта геометрико-топологических параметров свободного пространства не ограничиваются анализом микропористых сорбентов. Данные методы могут быть использованы для поиска наиболее энергетически выгодных путей миграции ионов в кристаллических структурах проводников второго рода, а также для определения геометрии и оценки барьеров ионных переходов. В частности, рассчитанные нами барьеры и карты катионной миграции в 18 структурах K-ионных кристаллических проводников показали хорошее согласие как с результатами

моделирования квантовомеханическими методами, так и с экспериментальными данными.

Строительные единицы каркасных МОКП и типы их связывания

В результате декомпозиции 8755 структур каркасных МОКП нами было получено 8187 уникальных строительных единиц. Из них 5286 содержат атомы металла, а 2892 представляют собой фрагменты лигандов. Причем наблюдается большое разнообразие геометрий, составов и топологий СЕ. В общей сложности было обнаружено 4699 различных по составу металл-содержащих (МСЕ) и 1822 органических (ОСЕ) строительных единиц. Их наиболее часто встречаемые составы и конфигурации представлены на рис. 18.

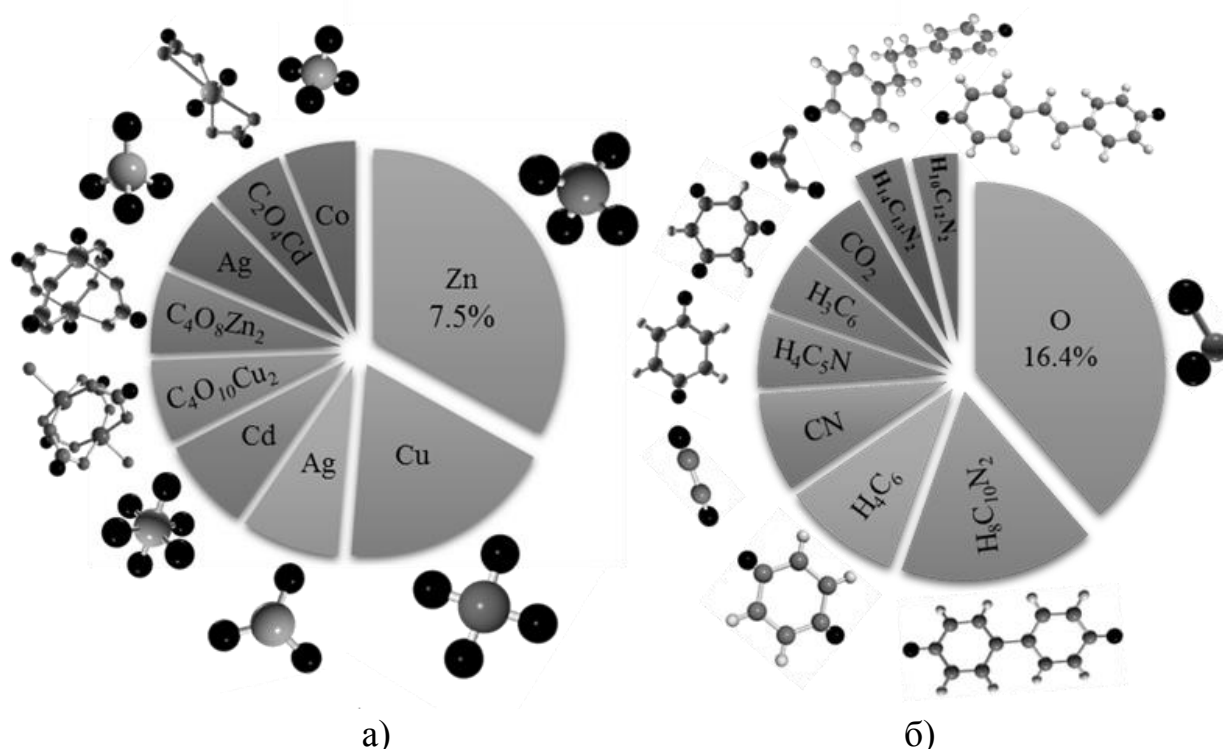


Рис. 18. (а) Распределение наиболее часто встречающихся составов и конфигураций МСЕ; и (б) ОСЕ по числу структур. Точки связывания (центры связей) СЕ обозначены чёрными сферами.

Как правило, число атомов металла, входящих в состав МСЕ, равняется одному или двум, однако имеются редкие примеры больших МСЕ, содержащих до 80 атомов металла. Следует отметить, что МСЕ с нечётным количеством атомов, за исключением единицы, встречаются реже, чем с чётным.

Строительные единицы содержат информацию о числе, природе и взаимном расположении функциональных групп, связанных с катионами металлов. Таким образом, они полностью описывают тип координации, являющийся одним из важнейших факторов, который следует учитывать при дизайне структур МОКП. Данный фактор определяет допустимые топологии будущего каркаса и, как следствие, все возможные способы его самосборки. Более того, информация о встречаемости различных типов координации может

быть использована для оценки вероятности реализации конкретной гипотетической структуры.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведён расчёт и систематика геометрических и топологических характеристик полостей и каналов в структурах 13725 каркасных металл-органических координационных полимеров, 239 цеолитов и 522 3-периодических аллотропов углерода. На основе анализа полученных данных проведена оценка сорбционных свойств указанных материалов и найдены потенциальные микропористые сорбенты. Создана наиболее полная в мире база данных SACADA, содержащая информацию по структуре и свойствам аллотропов углерода.

2. Установлены взаимосвязи между геометрико-топологическими структурными и сорбционными свойствами микропористых кристаллических материалов. Обнаружено, что, независимо от линейного размера молекул сорбата, их диффузия в большинстве структур цеолитов и каркасных металл-органических координационных полимеров имеет однонаправленный характер. Показано, что ёмкость и селективность кристаллического сорбента по отношению к конкретным сорбатам могут быть оценены, исходя из геометрии доступных для данных молекул систем каналов.

3. Разработаны и реализованы в виде компьютерных программ универсальные методы поиска и расчёта геометрико-топологических характеристик систем полостей и каналов в структурах кристаллических веществ. На примере 70 металл-органических каркасов показано, что среднее отклонение рассчитанных значений пористости от экспериментально измеренных не превышает 11%. Для 18 структур К-ионных кристаллических проводников рассчитаны барьеры и карты катионной миграции и сделаны выводы о наличии ионной проводимости, которые находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

4. Создана новая методика направленного поиска структуронаправляющих агентов с целью синтеза цеолитов с заданной топологией каркаса. Продемонстрирована её эффективность и предложен потенциальный структуронаправляющий агент для синтеза гипотетического цеолита ISC-2.

5. Предложен и реализован в виде компьютерной программы универсальный метод декомпозиции структур координационных полимеров на строительные единицы. Проведена топологическая систематика строительных единиц, полученных декомпозицией 8755 структур каркасных координационных полимеров. Найдено 5286 металл-содержащих и 2892 органических уникальных строительных единиц. На основе информации о строительных единицах выполнен дизайн трёх новых структур микропористых каркасных металл-органических координационных полимеров.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Blatov, V. A. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro / V. A. Blatov, A. P. Shevchenko, D. M. Proserpio // Cryst. Growth Des. – 2014. – Vol.

14. – P. 3576-3586.
2. Blatov, V. A. Three-periodic nets and tilings: Natural tilings for nets / V. A. Blatov, O. Delgado-Friedrichs, M. O’Keeffe, D. M. Proserpio // *Acta Crystallogr. A.* – 2007. – Vol. 63. – P. 418-425.
3. Ma, D. A dual functional MOF as a luminescent sensor for quantitatively detecting the concentration of nitrobenzene and temperature / D. Ma, B. Li, X. Zhou, Q. Zhou, K. Liu, G. Zeng, G. Li, Z. Shi, S. Feng // *Chem. Commun.* – 2013. – Vol. 49. – P. 8964.
4. Mason, J. A. Evaluating metal-organic frameworks for natural gas storage / J. A. Mason, M. Veenstra, J. R. Long // *Chem. Sci.* – 2014. – Vol. 5. – P. 32-51.
5. Ongari, D. Accurate characterization of the pore volume in microporous crystalline materials / D. Ongari, P. G. Boyd, S. Barthel, M. Witman, M. Haranczyk, B. Smit // *Langmuir.* – 2017. – Vol. 33. – P. 14529-14538.
6. Peng, Y. Methane Storage in Metal–Organic Frameworks: Current Records, Surprise Findings, and Challenges / Y. Peng, V. Krungleviciute, I. Eryazici, J. T. Hupp, O. K. Farha, T. Yildirim, Y. Peng, V. Krungleviciute, I. Eryazici, J. T. Hupp, O. K. Farha // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2013. – Vol. 135. – P. 11887–11894.
7. Wang, X.-L. An unusual polyoxometalate-encapsulating 3D polyrotaxane framework formed by molecular squares threading on a twofold interpenetrated diamondoid skeleton/ X.-L. Wang, C. Qin, E.-B. Wang, Z.-M. Su // *Chem. Commun.* – 2007. – Vol. 2. – P. 4245-4247.
8. Friščić, T. “Template-switching”: a supramolecular strategy for the quantitative, gram-scale construction of a molecular target in the solid state / T. Friščić, L. R. MacGillivray // *Chem. Commun.* – 2003. – Vol. 2. – P. 1306-1307.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Mobin, S. M. Acid-Driven Dimensionality Control of Cd(II) Complexes: From Discrete Double Open Cubane to One- and Three-Dimensional Networks / S. M. Mobin, V. Mishra, A. Chaudhary, D. K. Rai, **A. A. Golov**, P. Mathur // *Cryst. Growth Des.* – 2014. – Vol. 14. – P. 4124-4137.
2. Шевченко, В. Я. Комбинаторно-топологическое моделирование кластерной самосборки кристаллических структур цеолитов: компьютеризированный поиск молекулярных темплатов для нового цеолита ISC-2 / В. Я. Шевченко, **A. A. Golov**, В. А. Блатов, Г. Д. Илюшин // *Известия академии наук: серия химическая.* – 2016. – Т. 1. – С. 29-39.
3. Hoffmann, R. Homo Citans and Carbon Allotropes: For an Ethics of Citation / R. Hoffmann, A. A. Kabanov, **A. A. Golov**, D. M. Proserpio // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – Vol. 55. – P. 10962-10977.
4. Onuchak, L. A. Space Filling of Permethylated β -Cyclodextrin by Volatile Hydrophobic and Hydrophilic Guests in Polyethylene Glycol / L. A. Onuchak, Y. G. Kuraeva, M. A. Evdokimova, **A. A. Golov** // *J. Chin Chem. Soc.* – 2019. – Vol. 66. – P. 157-163.
5. Eremin, R.A. High-throughput search for potential potassium ion conductors: A combination of geometrical-topological and density functional theory approaches / R. A. Eremin, N. A. Kabanova, Ye. A. Morkhova, **A. A. Golov**, V. A. Blatov // *Solid State Ionics* – 2018. – Vol. 326. – P. 188-199.
6. Fan, D. D-carbon: Ab initio study of a novel carbon allotrope / D. Fan, S. Lu, **A. A. Golov**, A. A. Kabanov, X. Hu // *J. Chem. Phys.* – 2018. – Vol. 149. – P. 114702 -114708.
7. Blatova, O.A. Natural tilings and free space in zeolites: models, statistics, correlations, prediction / O. A. Blatova, **A. A. Golov**, V. A. Blatov // *Zeitschrift für Kristallographie.* – 2018. DOI:10.1515/zkri-2018-2143.
8. Blatov, V. A. Network topological model of reconstructive solid-state transformations // V. A. Blatov, **A. A. Golov**, C. Yang, Q. Zeng, A. A. Kabanov // *Scientific Reports.* – 2019. – Vol. 9. – № 6007.
9. **Голов А. А.**, Кабанов А. А., Прозерпио Д. М., Блатов В. А. SACADA (Samara Carbon Allotropes Database). // Свидетельство о государственной регистрации базы данных 2017, №2017620431.
10. **Голов А. А.**, Александров Е. В., Шевченко А. П., Блатов В. А. CaCh (Cavities and Channels). // Свидетельство о государственной регистрации базы данных 2018, №2018620301.

11. **Голов А. А.**, Александров Е. В., Еремин Р. А., Блатов В. А., Яблоков Д. Е. / DSBU (Database of Structural Building Units) // Свидетельство о государственной регистрации базы данных 2018, №2018620300.
12. **Golov, A. A.** Geometric and energetic aspects of the formation of β -cyclodextrin molecular complexes / A. A. Golov, K. A. Kopytin, V. A. Blatov, D. M. Proserpio // In book of abstract «Science of the future» 2014, St. Petersburg, Russia.
13. **Голов, А. А.** Комбинирование топологических и квантовохимических методов для прогнозирования сорбционных свойств поверхностей, модифицированных молекулами β -циклодекстрина / А. А. Голов, К. А. Копытин, В. А. Блатов, Л. А. Онучак // Сборник тезисов конференции «Теория и практика хроматографии» 2015, Самара, Россия.
14. **Golov, A. A.** SACADA-the database of three periodic carbon allotropes / A. A. Golov, A. A. Kabanov, D. M. Proserpio, V. A. Blatov // Acta Cryst. A. – 2015. – Vol. 71. – P. 356.
15. **Golov, A. A.** New method for analyzing systems of channels and cavities in porous materials / A. A. Golov, V. A. Blatov, D. M. Proserpio // In book of abstract «Science of the future», 2016, Kazan, Russia.
16. **Golov, A. A.** SACADA - Carbon Allotropes Database / A. A. Golov, A. A. Kabanov, D. M. Proserpio // In book of abstract «13th International Conference Advanced Carbon NanoStructures», 2017, St. Petersburg, Russia.
17. **Golov, A. A.** MOFs decomposition and the database of secondary building units / A. A. Golov, V. A. Blatov, D. M. Proserpio // In book of abstract «11th European Conference on Computational Chemistry» 2017. Barcelona, Spain.