

ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»

*На правах рукописи*

Голов Андрей Анатольевич

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

Специальность 02.00.04 – физическая химия

*Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук*

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор  
Блатов Владислав Анатольевич

Самара – 2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	7
Часть 1.1. Микропористые кристаллические материалы.....	7
1.1.1. Цеолиты.....	7
1.1.1.1. Особенности строения структур цеолитов .....	7
1.1.1.2 Дизайн и синтез цеолитных каркасов .....	10
1.1.2. Металл-органические координационные полимеры .....	12
1.1.2.1. Структура металл-органических координационных полимеров .....	14
1.1.2.2. Дизайн пористых металл-органических координационных полимеров.....	15
1.1.3. Упорядоченные микропористые углеродные материалы .....	17
Часть 1.2. Кристаллические ионные проводники .....	19
Часть 1.3. Методы определения характеристик пористости кристаллических структур .....	20
1.3.1. Адсорбционные методы .....	20
1.3.1.1 Применяемые адсорбтивы.....	20
1.3.1.2 Определение общей пористости .....	21
1.3.2. Численные методы определения характеристик пористости кристаллических структур.....	24
1.3.2.1. Поиск полостей и каналов в кристаллических структурах.....	24
1.3.2.2. Определение геометрических и топологических характеристик полостей и каналов... 26	
Часть 1.4. Ретикулярная химия и анализ топологии атомной сетки .....	28
1.4.1. Модель описания структуры вещества с позиции теории графов .....	28
1.4.2. Представление кристаллических структур в виде сеток .....	29
1.4.3. Представления сеток.....	32
1.4.4. Методы сравнения сеток .....	33
1.4.5. Базы данных и номенклатуры сеток.....	36
Часть 1.5. Метод натурального тайлинга для исследования пористых структур.....	38
1.5.1. Основные определения и свойства разбиения пространства на тайлы .....	38
1.5.2. Применение метода тайлинга в кристаллохимии .....	40
Часть 1.6. Разбиение Вороного и его применение для анализа свободного пространства структуры.....	41
1.6.1. Основные определения и свойства разбиения Вороного.....	41
1.6.2. Применение.....	44
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	46
Часть 2.1. Объекты исследования.....	46
Часть 2.2. Методы исследования .....	48
2.2.1. Методы расчёта характеристик пористости .....	48
2.2.1.1. Поиск периодических систем каналов .....	48

2.2.1.2. Метод расчёта геометрии пор и каналов .....	50
2.2.1.3. Классификация систем каналов .....	52
2.2.2. Декомпозиции структуры на строительные единицы .....	52
2.2.3. Сборка металл-органических каркасов .....	53
2.2.4. Оптимизация геометрии и расчёт энергии кристаллических структур .....	53
Часть 2.3. Результаты исследования .....	54
2.3.1. Параметры пористости кристаллических сорбентов.....	54
2.3.2. Потенциальный структуронаправляющий агент для гипотетического цеолита ISC-2.....	54
2.3.3. Калий-ионные кристаллические проводники.....	54
2.3.4. Систематика 3-периодических структур углерода .....	55
2.3.5. База данных строительных единиц каркасных МОКП .....	56
2.3.6. Новые методы и их программные реализации .....	56
Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	57
Часть 3.1. Апробация метода расчёта пористости .....	57
Часть 3.2. Сравнение экспериментальной и расчётной ёмкости сорбента НКУСТ-1 .....	59
Часть 3.3. Каркасные металл-органические координационные полимеры .....	60
3.3.1 Систематика полостей и каналов в структурах металл-органических координационных полимеров .....	60
3.3.2. Топологическая систематика систем каналов металл-органических координационных полимеров .....	64
3.3.3. Взаимосвязь сорбционных и геометрико-топологических характеристик полостей и каналов металл-органических координационных полимеров .....	67
3.3.4. Строительные единицы каркасных металл-органических координационных полимеров .....	68
3.3.5. Рекомендации к направленному дизайну новых структур микропористых сорбентов....	70
Часть 3.4. 3-периодические аллотропы углерода.....	73
3.4.1. Взаимосвязи между строением и свойствами аллотропов углерода .....	75
3.4.2. Потенциальные 3-периодические углеродные сорбенты.....	77
Часть 3.5. Цеолиты.....	78
3.5.1. Геометрии и топологии полостей и каналов в структурах цеолитов.....	78
3.5.2. Топология дуального пространства и каналов цеолитов .....	81
3.5.3. Геометрия полостей каркаса ISC-2 и рекомендации по его синтезу .....	83
3.5.3.1. Строение цеолита ISC-2 .....	83
3.5.3.2. Потенциальный структуронаправляющий агент для синтеза цеолита ISC-2 .....	85
Часть 3.6. Ионные переходы в К-ионных кристаллических проводниках.....	87
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ .....	89
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	90
ПРИЛОЖЕНИЕ .....	111

## ВВЕДЕНИЕ

**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 внутрискелетных 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;
- 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;
- разработка и программная реализация универсального метода декомпозиции структур координационных полимеров на строительные единицы;
- 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 внутрискристаллических полостей делают возможным направленный поиск США 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 7 статей в рекомендованных ВАК рецензируемых журналах, а также получено три свидетельства о государственной регистрации баз данных.

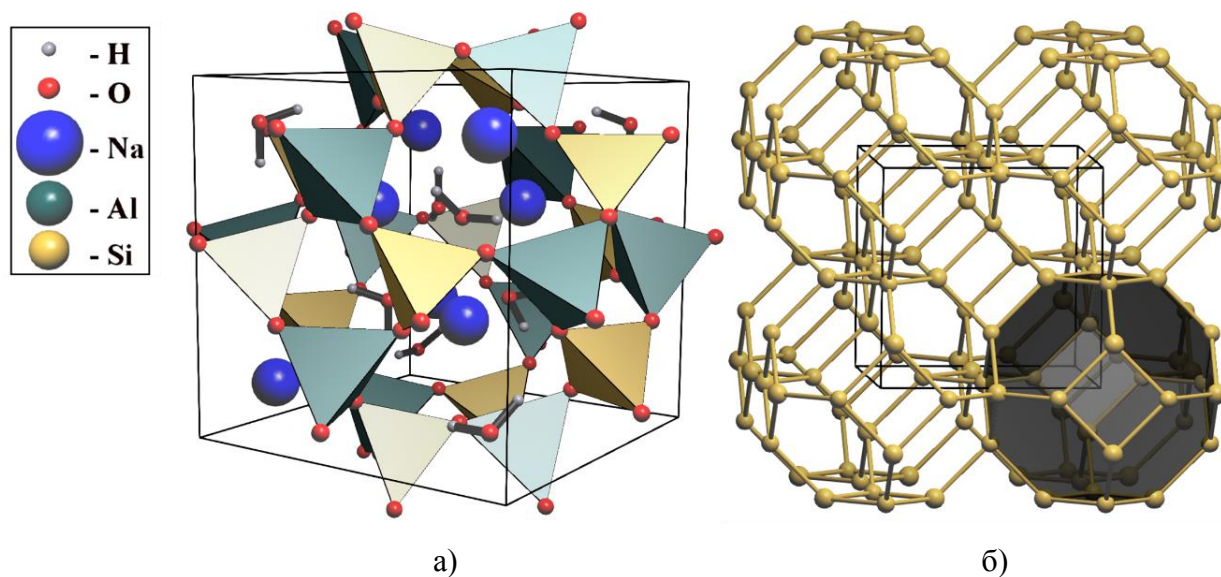
**Личный вклад автора** заключался в поиске и анализе литературных данных, создании алгоритмов и написании программ расчёта геометрико-топологических характеристик свободного пространства в кристаллических материалах и декомпозиции структур координационных полимеров на строительные единицы, разработке методики поиска США 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.

## Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### Часть 1.1. Микропористые кристаллические материалы

#### 1.1.1. Цеолиты

Цеолиты – микропористые кристаллические материалы, построенные из  $TO_4$  тетраэдров (где Т – Si, Al, P и другие атомы), связанных друг с другом общими вершинами в периодичный каркас с плотностью менее 20 Т атомов на  $1000 \text{ \AA}$  [1]. В зависимости от состава каркаса в его полостях могут располагаться как катионы, так и нейтральные молекулы (рис. 1а).



**Рис. 1.** Кристаллическая структура содалита [2] в полиэдрическом (а) и упрощённом представлении (б). Вторичная строительная единица (тайл **t-toc**) выделена чёрным цветом.

Различают природные и синтетические цеолиты. Первым соответствует группа сходных по составу и свойству минералов, как правило, это водные алюмосиликаты, реже – бериллосиликаты, цинкосиликаты и бериллофосфаты. Согласно данным Структурной комиссии Международной цеолитной ассоциации IZA (International Zeolite Association) [3] всего на данный момент (01.01.2019) к природным цеолитам относят 68 минералов.

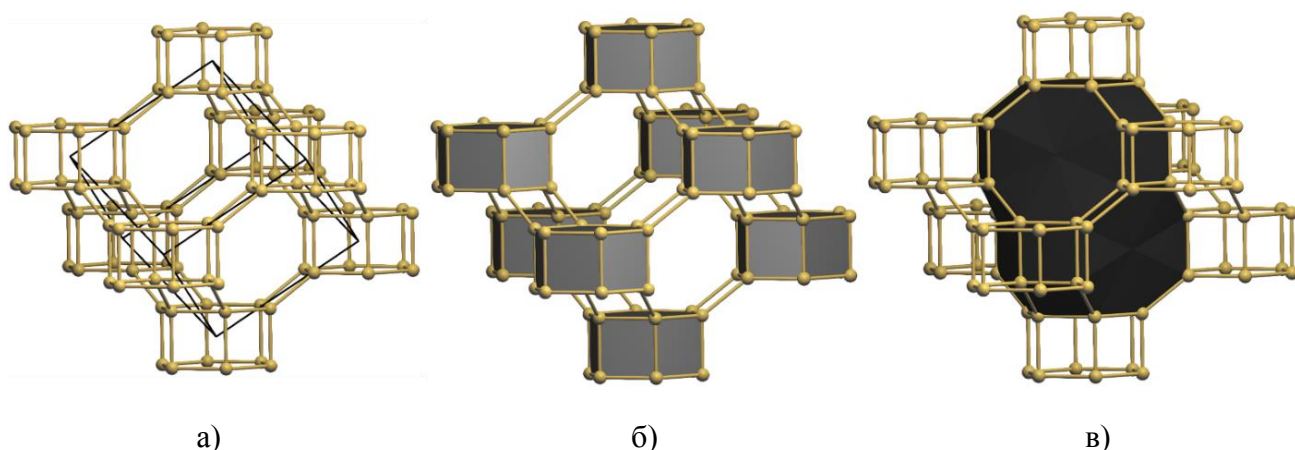
##### 1.1.1.1. Особенности строения структур цеолитов

Средние длины связей Si-O и Al-O в цеолитных каркасах составляют  $1.61$  и  $1.73 \text{ \AA}$  соответственно, а угол O-T-O как правило близок к тетраэдрическому в  $109.4^\circ$ . Угол T-O-T изменяется в широких пределах от  $135^\circ$  до  $180^\circ$ , что обуславливает топологическое разнообразие цеолитов. На начало 2019 г. известно 239 типов цеолитных каркасов [3]. Их наименование производится посредством кода из трех прописных букв латинского алфавита.

Помимо первичных строительных блоков цеолитов ( $\text{TO}_4$  тетраэдров), принято также выделять вторичные строительные единицы. В качестве последних, как правило, рассматривают клетки каркаса (тайлы) [4], которые представляют собой полые структурные группировки (метод тайлинга и номенклатура тайлов описаны ниже в §1.5).

Структура цеолита может быть построена как из одного, так и из нескольких типов клеток. Например, вторичной строительной единицей содалитного каркаса (рис. 1б) является тайл **t-toc**, состоящий из шести четырехчленных и восьми шестичленных колец [ $4^6 6^8$ ]. Данный тайл представляет собой усечённый октаэдр. Сборка каркаса происходит посредством соединения каждого тайла с четырнадцатью соседними через общие грани.

В качестве примера структуры, построенной из нескольких типов клеток, можно привести каркас шабазита [5] (рис. 2а), вторичными строительными блоками которого являются два типа тайлов **t-hpr** и **t-cha**. Сборка данного каркаса может быть проведена как посредством тайлов **t-hpr** (рис. 2б), так и **t-cha** (рис. 2в). В первом случае тайлы связываются через рёбра и не имеют общих окон. Иными словами, каркас формируется объединением (упаковкой) строительных единиц в форме гексагональных призм.

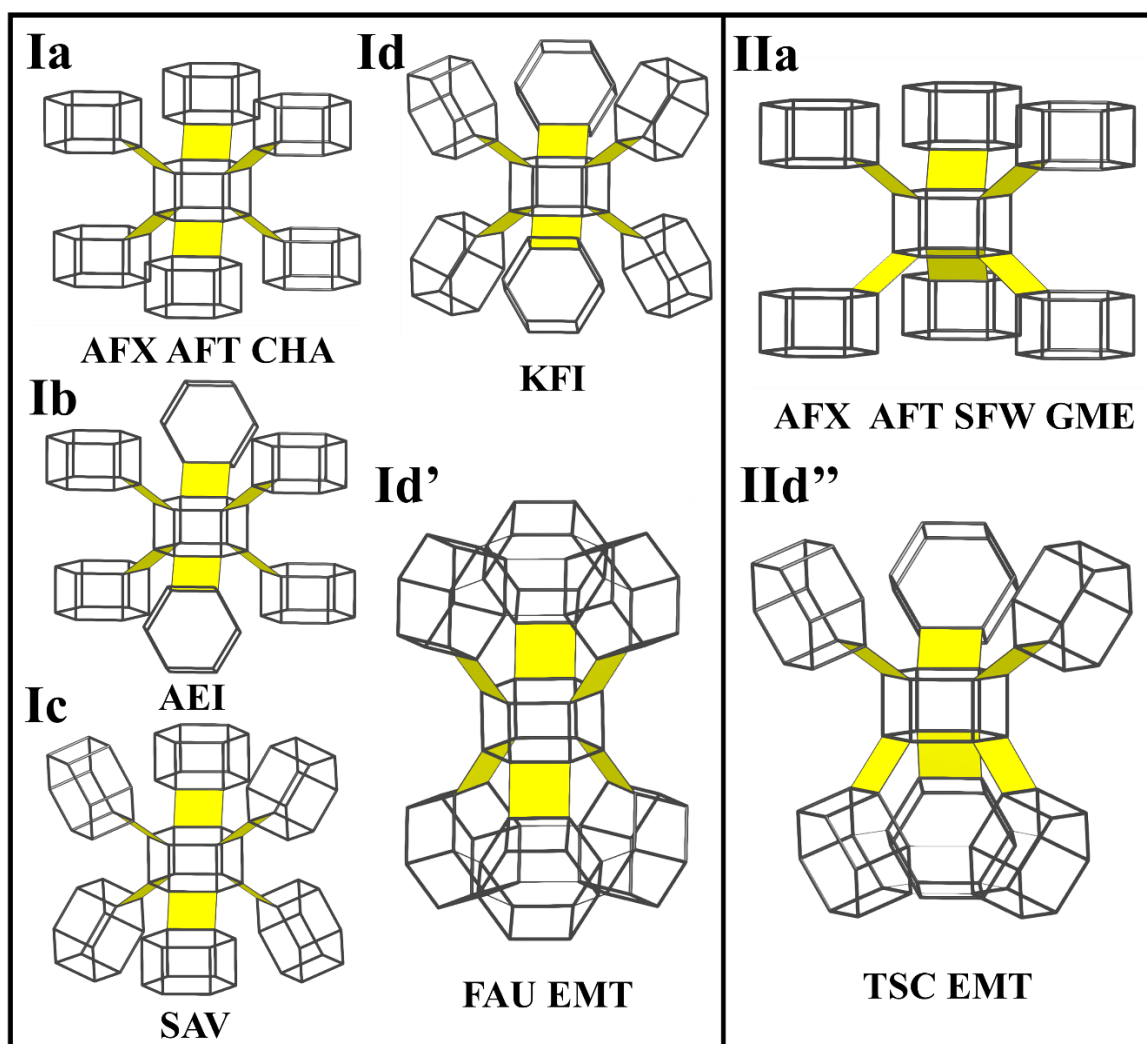


**Рис. 2.** Упрощённая представление каркаса шабазита [5] (а); сборка каркаса из тайлов **t-hpr** (б) и **t-cha** (в).

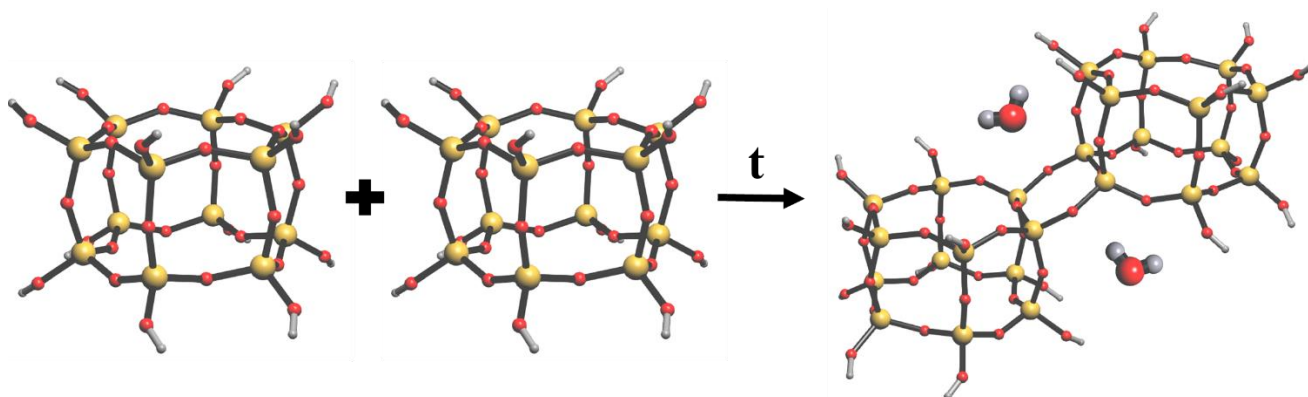
Аналогичным способом построены 11 каркасов цеолитов (AEI, AFX, AFT, CHA, EMT, FAU, GME, KFI, SAV, SFW и TSC). Среди них реализуется 7 типов локального (рис. 3) и 8 типов глобального связывания **t-hpr** тайлов [6]. Так как данные каркасы могут быть собраны посредством только одного типа вторичных строительных единиц, можно предположить, что механизм формирования их структуры заключается в последовательной конденсации кластеров  $\text{T}_{12}\text{O}_{18}(\text{OH})_{12}$  из реакционной смеси посредством образования Т-О-Т мостиков (рис. 4).



Описанные каркасы являются не единственным примером цеолитов, образованных упаковкой тайлов. Более подробный анализ структур цеолитов с позиции вторичных строительных единиц представлен в работе [6].



**Рис. 3.** Типы локального связывания вторичных строительных единиц в каркасах цеолитов, построенных упаковкой **t-hpr** тайлов [6].



**Рис.4.** Механизм формирования структуры цеолита посредством конденсации вторичных строительных единиц из реакционной смеси.

### 1.1.1.2 Дизайн и синтез цеолитных каркасов

Современные концепции и программы проектирования кристаллических веществ позволяют успешно проводить дизайн новых структур. Тем не менее, остаётся проблема разработки методик синтеза спрогнозированных материалов. В частности, на сегодняшний день предложено около 5000000 гипотетических цеолитов [7], что на четыре порядка больше общего количества известных природных и синтетических структур данного класса. Трудности в получении новых цеолитов связаны с тем, что при стандартных условиях они являются метастабильными фазами. Как следствие, кинетика процесса формирования структуры является одним из главных факторов, определяющих топологию каркаса, что накладывает особые требования к выбору условий синтеза.

Основным способом получения цеолитов является кристаллизация из алюмосиликатных или алюмофосфатных гелей в гидротермальных условиях. Впервые подобный синтез был проведён в 1948 [8], а, начиная с 1954 г., он был года поставлен на промышленный поток. Однако настоящим прорывом в методике получения цеолитов стало использование органических структуронаправляющих агентов (СНА) – молекул или ионов, применяющихся для стабилизации цеолитного каркаса [9–13]. В рамках данной методики топология цеолита во многом определяется СНА, играющими роль «шаблона», по которому собирается цеолитный каркас [14]. Таким образом, использование молекул заданного размера и формы при синтезе цеолита позволяет управлять процессом формирования его структуры.

Сложность данного подхода заключается в поиске подходящего «шаблона». Наиболее важными критериями, по которым происходит отбор СНА, являются [13]:

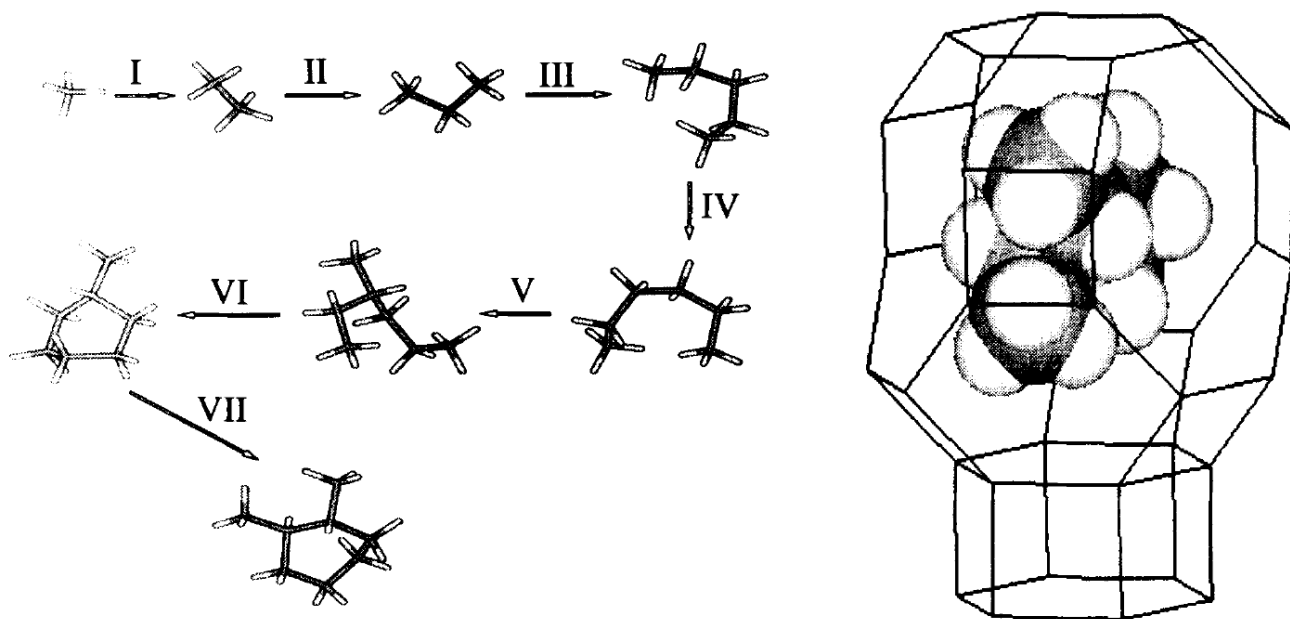
- стерическое соответствие СНА и полости каркаса;
- конформационная жёсткость СНА;
- согласованность заряда СНА и каркаса (структура должна быть электронейтральна);
- растворимость и стабильность в условиях синтеза;
- относительно низкая температура разложения СНА, позволяющая провести кальцинацию цеолита без потери его кристалличности;
- дешевизна и простота получения.

Первая успешная попытка направленного поиска СНА, с привлечением методов компьютерного моделирования, была осуществлена в 1994 году Кирком Смитом и Гордоном Кенди на примере цеолита ZSM-18 [15]. Годом спустя была опубликована работа Деви Льюиса, посвящённая прогнозированию возможности конкретной органической молекулы выступать в

роли «шаблона» для синтеза цеолитов с заданной топологией каркаса [16]. Развитие идей, изложенных в данной работе, с использованием подхода поэтапного проектирования (*de novo design*) [17] позволило разработать алгоритм направленного дизайна СНА, который в последствии был реализован в программном пакете ZEBEDDE (ZEolites By Evolutionary *De novo* DEsign) [18, 19]. Данный метод заключается в последовательной сборке СНА из определённого набора молекулярных фрагментов внутри полости цеолитного каркаса (рис. 5). Выбор заместителей и их добавление к «зародышевой» молекуле производится случайным образом. На каждом шаге роста проверяется пересечение добавленных атомов (представленных сферами с соответствующими значениями ван-дер-Ваальсовых радиусов) с атомами каркаса и самой молекулы. Если добавление фрагмента приводит к подобному перекрытию, то его пытаются устранить путём смещения и вращения молекулы относительно клетки каркаса, а также оптимизации её геометрии в изолированном состоянии или в структуре цеолита. В случае невозможности предотвращения пересечения добавленный заместитель удаляется. Процедура роста продолжается до тех пор, пока не будет достигнуто заданное геометрическое соответствие между полостью и молекулой. Оценка степени комплементарности осуществляется с использованием функции:

$$f_c = \sum_t \frac{C(tz)}{n}, \quad (1)$$

где  $C(tz)$  кратчайшее расстояние от  $t$ -го атома СНА до любого  $z$ -го атома каркаса, а  $n$  – число атомов СНА. С целью получения конформационно жёстких СНА в ходе сборки допускается циклизация, которая также проводится случайным образом.



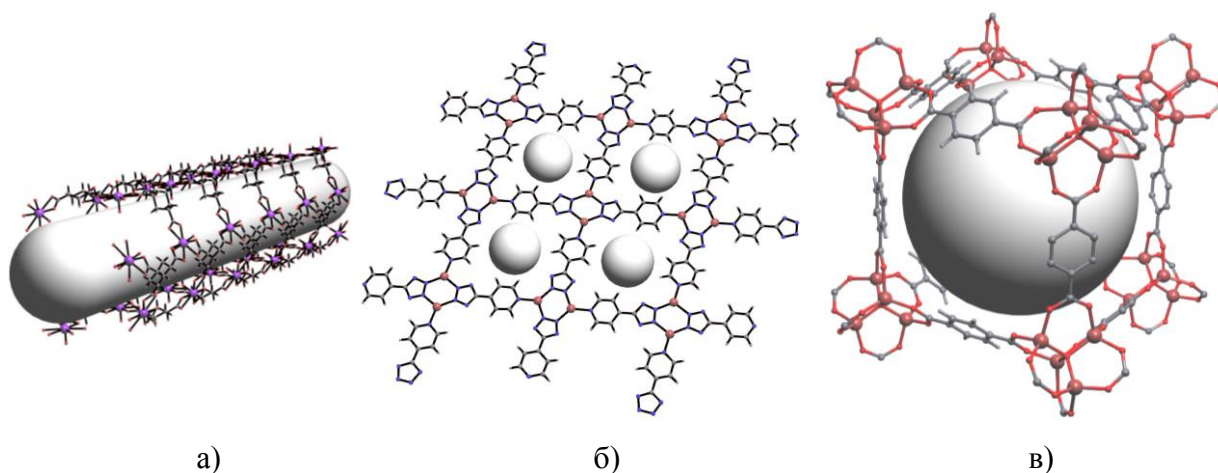
**Рис. 5.** Схема поэтапной сборки СНА в полости клетки  $[4^9 \cdot 6^5 \cdot 8^3]$  цеолитного каркаса LEV [18].

Программный код ZEBEDDE показал свою эффективность в проектировании новых США. В качестве успешных примеров дизайна можно привести 4-пиперидинопиперидин и 2-метилциклогексиламин для синтеза цеолитов DAF-5 [19, 20] и DAF-4 [21]. Однако, несмотря на значительные достижения данного метода, он имеет серьёзные ограничения, связанные со сложностью, а иногда и невозможностью синтеза спрогнозированных молекул. Частичным решением этой проблемы стало использование улучшенного алгоритма генерации США, при котором сборка осуществляется из отдельных молекул с учетом возможных химических реакций между их функциональными группами [22–24].

Альтернативным способом направленного поиска США является скрининг баз данных известных молекул на предмет их стерического соответствия заданной полости цеолитного каркаса. Однако для этого требуются методы быстрой и точной оценки комплементарности полости и темплата.

### 1.1.2. Металл-органические координационные полимеры

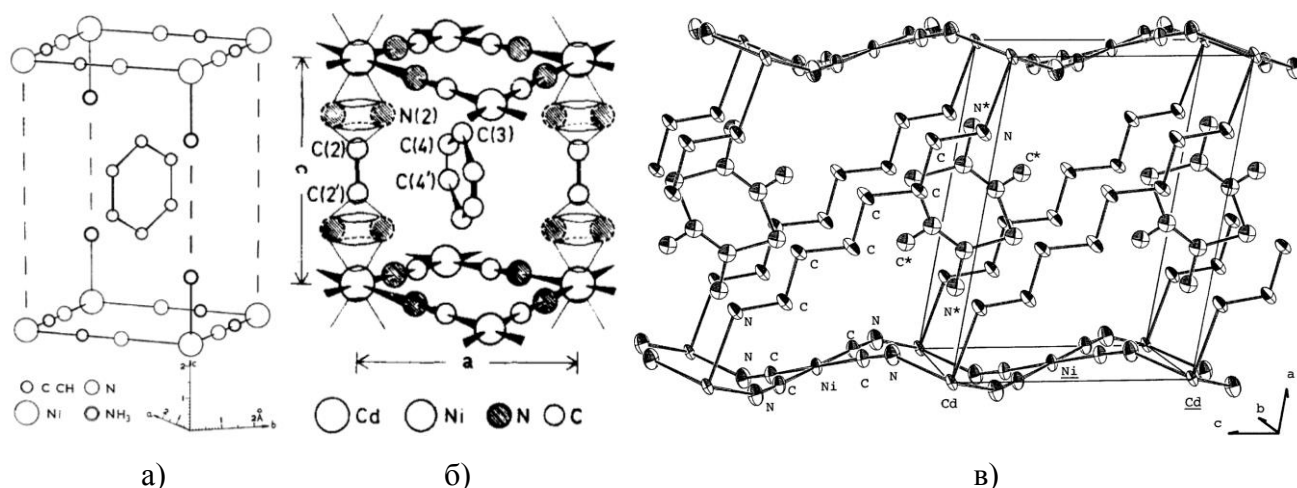
Металл-органические координационные полимеры – соединения, образованные катионами металлов и органическими молекулами или ионами, связанными между собой координационными связями в 1- (рис. 6а), 2- (рис. 6б) и 3-периодические (рис. 6в) структурные мотивы [25].



**Рис. 6.** Фрагменты 1-, 2- и 3-периодических структурных группировок координационных полимеров:  $[U^{VI}O_2(HL)]$ , где L – цис, цис -1,3,5-триметилциклогексан-1,3,5-трикарбоксилат ион [26] (а);  $[Cu^I(L)] \cdot H_2O$ , где L – (пиридин-4-ил)тетразолат ион [27] (б);  $[Zn^{II}_4O(L)_3]$ , где L – терефталат ион (MOF-5) [28] (в). Полости и каналы изображены большими серыми шарами и цилиндрами.

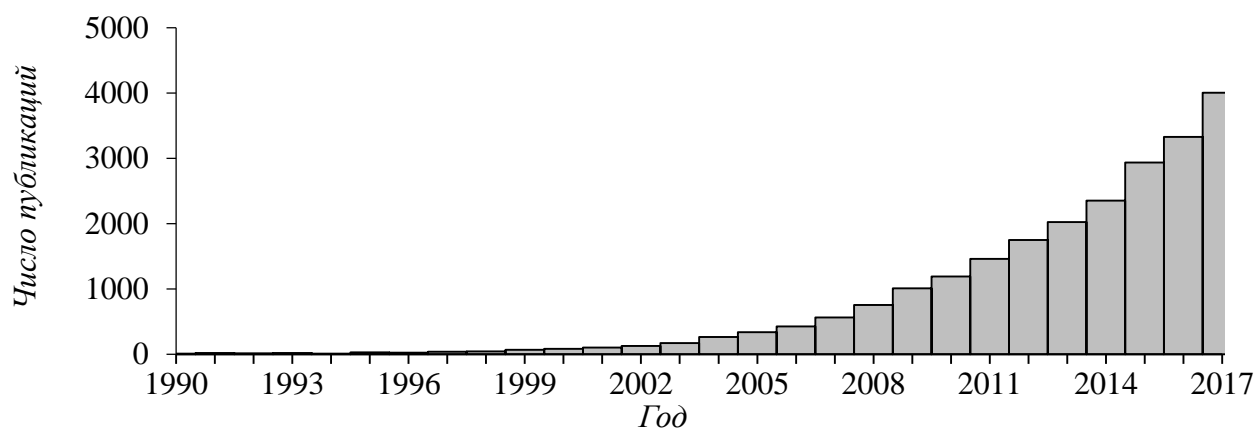
Начало исследований в области МОКП связано с работами шестидесятых-восьмидесятых годов, посвящённых дизайну и синтезу клатратных комплексов по типу дицианоамминникель(II)

– бензол (1/1). Впервые данное соединение было получено в 1897 году Хофманном и Кюспером [29], однако его структура была установлена только в 1952 году Рейнером и Пауэлом [30]. Данный комплекс построен из катионов никеля (комплексообразующих атомов, центров), объединяющих их в слои цианидных ионов (мостиковых лигандов), молекул аммиака (терминальных лигандов), а также молекул бензола (темплатов) занимающих положение в пустотах между слоями (рис. 7а). Используя различные центральные атомы, лиганды и растворитель, Ивамото с коллегами удалось синтезировать целый ряд новых комплексов Хофманна [31–39]. Было обнаружено, что замена терминального лиганда аммиака на мостиковый этилендиамин приводит к формированию структуры каркасного типа (рис. 7б). Также было замечено, что линейные размеры лигандов напрямую влияют на пористость структуры, что позволяло «настраивать» размеры полостей посредством выбора лигандов (рис. 7в).



**Рис. 7.** Структура клатратных комплексов дицианоамминникель(II) – бензол (1/1) [30] (а); этилендиаминкадмий(II) тетрацианоникелат(II) – бензол (1/2) [33] (б); гексан-1,6-диаминкадмий(II) тетрацианоникелат (II) – 1,4-диаминобензол (1/1) [39] (в).

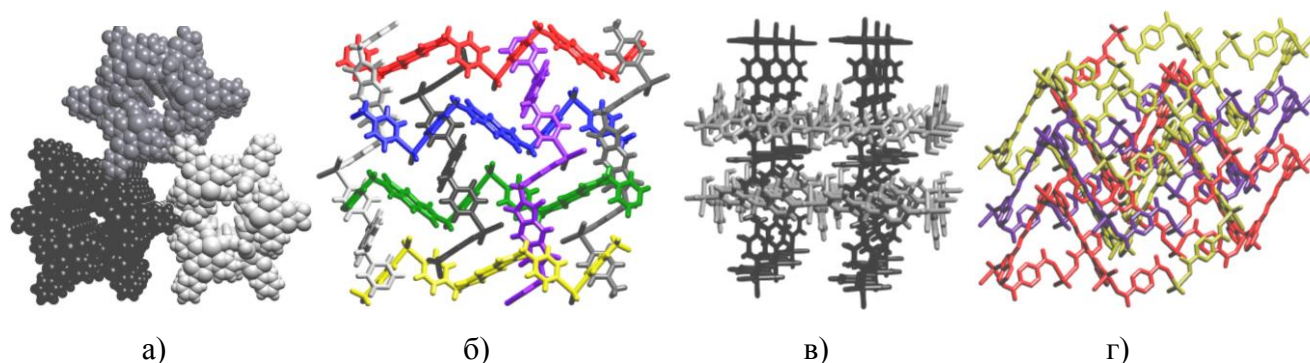
Успешные примеры дизайна комплексов Хофманна вдохновили ученых на получение новых пористых МОКП и изучение их свойств. Начиная с 90-х годов XX века, наблюдается экспоненциальный рост числа работ, посвящённых данной тематике (рис. 8). На сегодняшний день по информации из Кембриджского банка структурных данных (CSD) [40] известно около 80000 структур МОКП.



**Рис. 8.** Распределение количества публикаций, посвящённых МОКП по годам. Диаграмма построена на основе информации из библиографической базы Scopus [41].

### 1.1.2.1. Строение металл-органических координационных полимеров

Основу структуры МОКП составляют координационные центры и лиганды, образующие 1- (рис. 6а), 2- (рис. 6б) или 3-периодические (рис. 6в) полимерные группировки, в полостях которых могут располагаться молекулы растворителя или противоионы. В случае структур с цепочечным или слоистым мотивом сборка может осуществляться посредством упаковки (рис. 9а), переплетения (рис. 9б) или взаимопроникновения (рис. 9в) полимерных группировок, тогда как в структурах каркасного типа возможна только самокатенация (рис. 9д) или взаимопроникновение. Типы структурной организации МОКП были подробно рассмотрены в работах [42–48].

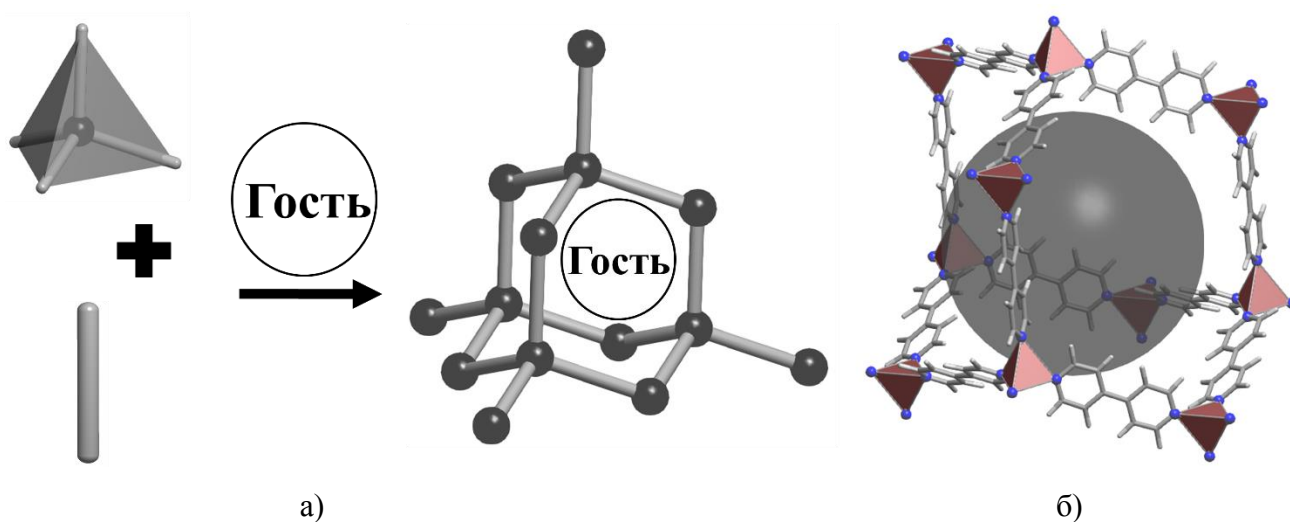


**Рис. 9.** Упаковка (а), переплетение (б), взаимопроникновения (в) и самокатенация (г) металл-органических полимерных группировок в структурах:  $[\text{Pr}^{\text{III}}(\text{L})(\text{HCOO})_3] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ , где L – 2,4,6-трис(2-пиридил)-s-триазин анион [49];  $[\text{Hg}^{\text{III}}_2(\text{L})]$ , где L – 2,6-бис(4-пиридилметил)-бензо [1,2-с:4,5-с']дипиррол-1,3,5,7(2H, 6H)-тетрон (б) [50];  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L})(\text{S})\text{H}_2\text{O}] \cdot 1.67\text{H}_2\text{O}$ , где L – 1,3-бензолдикарбоксилат анион, а S – 1,2-бис(4-пиридил)этан [51]; и  $[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{L})(\text{H}_2\text{L}')_{0.5}(\text{L}')_{0.5}]$ , где L – 1,1'-(1,4-бутандиил)-бис-1H-бензимидазол, а L' – 1,4-бензолдикарбоксилат ион [52].

Главным фактором, определяющим структуру МОКП, является способ координации комплексообразующих катионов металлов и молекул линкеров. В зависимости от природы и степени окисления металла его координационные числа принимают значения от 2 до 7 для d- и от 2 до 10 для f-элементов. Геометрии координационных фигур комплексообразующих катионов могут быть линейными, T-образными или Y-образными, тетраэдрическими, квадратными и т. д. Реализация конкретного способа связывания катиона с лигандами зависит от множества факторов, включая природу лиганда и катиона, а также условия проведения синтеза [25], что приводит к колоссальному разнообразию структур МОКП.

### 1.1.2.2. Дизайн пористых металл-органических координационных полимеров

Основной стратегией дизайна микропористых МОКП является их сборка из молекулярных строительных единиц [53–58]. В тривиальном случае в роли последних могут выступать ионы металла и лиганды. Вследствие того, что строительные единицы не изменяются в ходе синтеза, информация об их геометрии и возможных способах связывания может быть использована для прогнозирования конечной структуры [55, 59]. Например, для получения алмазоподобного каркаса можно использовать линейные бидентатные лиганды и ионы металла с тетраэдрическим типом координации (рис. 10а).

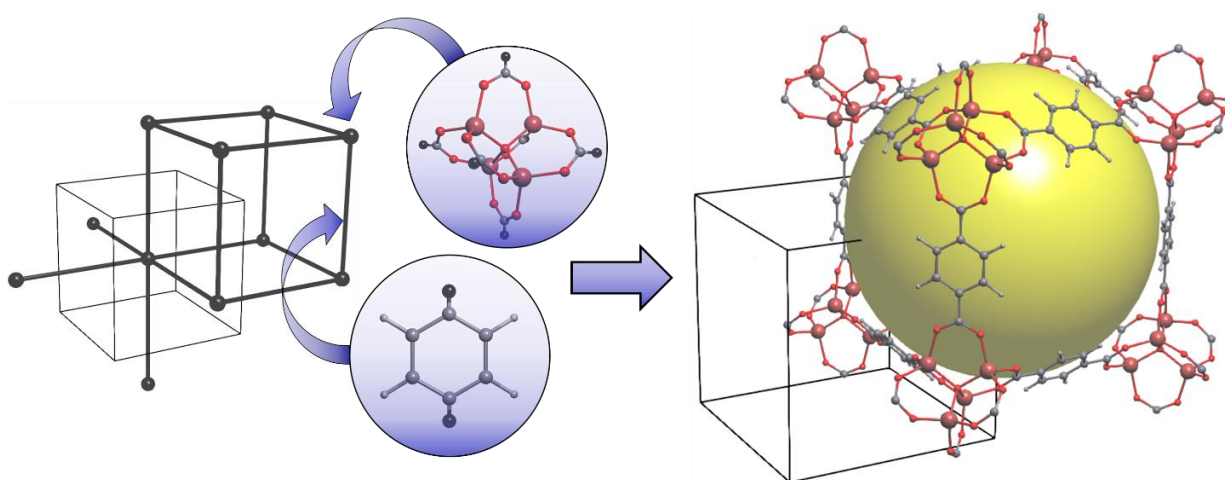


**Рис. 10.** Схема дизайна алмазной сетки [53](а), фрагмент структуры комплекса  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L})_2\text{PF}_6]$ , где L – 4,4'-бипиридин (б) [60].

В частности, данный тип сборки встречается в структуре бис-4,4'-бипиридин-гексафторфосфат-медь(II), где катионы  $\text{Cu}^+$  связаны с 4,4'-бипиридином, а анионы  $\text{PF}_6^-$  занимают позиции в полостях каркаса (рис. 10б). Несмотря на кажущуюся простоту данной структуры, проведение её направленного синтеза только на основе информации об исходных реагентах является сложной задачей. Это связано с тем, что вследствие относительной гибкости

координационной фигуры катиона в подобных соединениях возможна реализация различных каркасных изомеров [61].

Значительно упростить задачу априорного синтеза МОКП и повысить контроль сборки структуры можно использованием металлов и лигандов, образующих хелатные комплексы с жестко фиксированной геометрией локального окружения катиона [55]. В качестве строительных единиц в данном случае удобно рассматривать кластеры, состоящие из атомов металла и связанных с ними функциональных групп. Подобные строительные единицы несут в себе больше информации о способе координации, чем отдельные катионы и лиганды. Например, в структуре сорбента MOF-5 это октаэдрические кластеры  $Zn_4O(CO_2)_6$ , связанные посредством бензольных колец по мотиву примитивной кубической сетки (рис. 11).



**Рис. 11.** Схема сборки структуры сорбента MOF-5  $[Zn_4O(L)_3]$ , где L – 1,4-бензолдикарбоксилат ион [28].

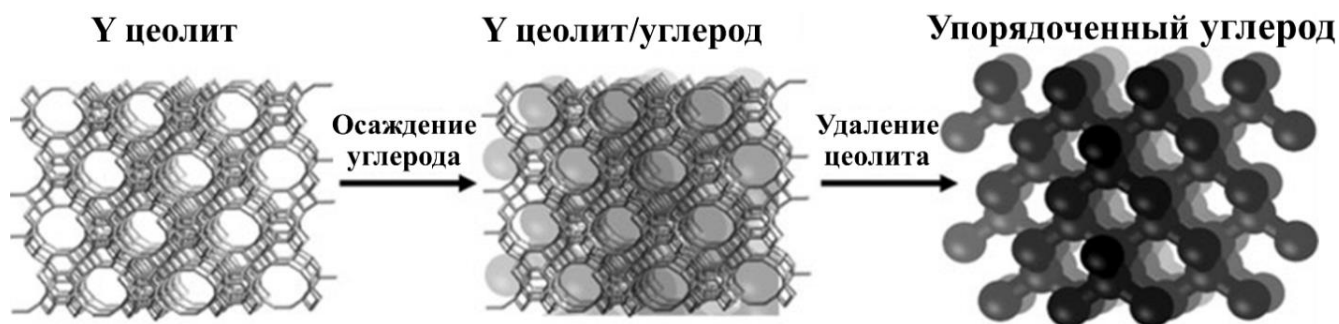
Использование жёстких строительных единиц необходимой геометрии позволяет ограничивать возможные варианты их сборки и получать каркасы с predetermined базовой сеткой, а также топологией и геометрией внутримолекулярных пор и каналов. На практике это осуществляется подбором условий синтеза, способствующих образованию требуемых хелатных комплексов.

Описанная методика сборки МОКП путём декорирования периодической сетки конечными строительными единицами имеет множество программных реализаций [62–66]. Как правило, входной информацией для подобных конструкторов является геометрия и тип координации строительных единиц, а также топология базовой сетки (рис. 11). Однако, как упоминалось выше, информация по строительным единицам МОКП недостаточно систематизирована. Один из наиболее полных обзоров металлосодержащих строительных единиц включает описание лишь 131 представителя [67]. Это существенно ограничивает возможности дизайна и прогнозирования структур МОКП.



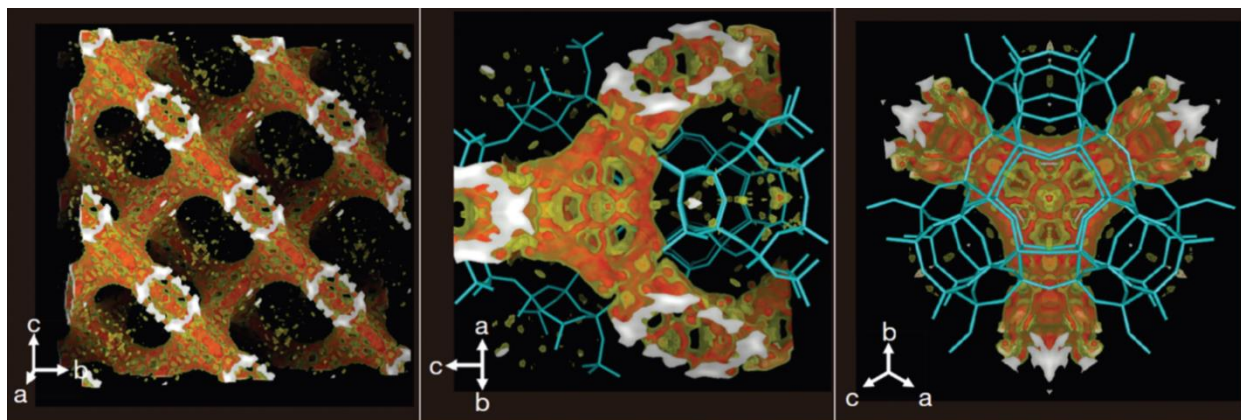
### 1.1.3. Упорядоченные микропористые углеродные материалы

В настоящее время известно множество углеродных материалов с развитой внешней поверхностью. Большую их часть составляют активированные угли, получаемые пиролизом углеродсодержащих веществ [68]. Варьирование температуры, времени процесса и исходных реагентов позволяет в определённой степени контролировать пористость конечного материала [69]. Однако размеры и формы пор отдельно взятого углеродного сорбента могут меняться в широких пределах, в то время как для многих технологических процессов, таких как разделение и очистка веществ, необходимы упорядоченные микропористые материалы, способные к молекулярному распознаванию (молекулярные сита). Одним из возможных способов получения данных сорбентов [70] является химическое осаждение углерода из газовой фазы на неорганическую матрицу, которую впоследствии удаляют растворением в кислотном или щелочном растворе (рис. 12).



**Рис. 12.** Схема синтеза микропористого упорядоченного углеродного сорбента с использованием цеолитной матрицы [70].

Впервые подобный синтез был проведён группой Такеши Киотана с использованием матрицы из Y-цеолита [71]. Синтезированный углеродный материал обладал высокоразвитой внешней поверхностью и имел упорядоченную структуру. Данная методика была значительно усовершенствована [72] добавлением в матрицу ионов лантана, выступающих в роли катализатора. Это снизило температуру карбонизации органических молекул и повысило селективность осаждения углерода в порах цеолита. В результате это привело к более упорядоченной структуре сорбента, которая соответствовала 3-периодической графеноподобной поверхности, эквивалентной D-минимальной поверхности Шварца (рис. 13).



**Рис. 13.** Карта распределения электронной плотности атомов углерода в порах Y цеолита, построенная на основании рентгеноструктурных данных [72].

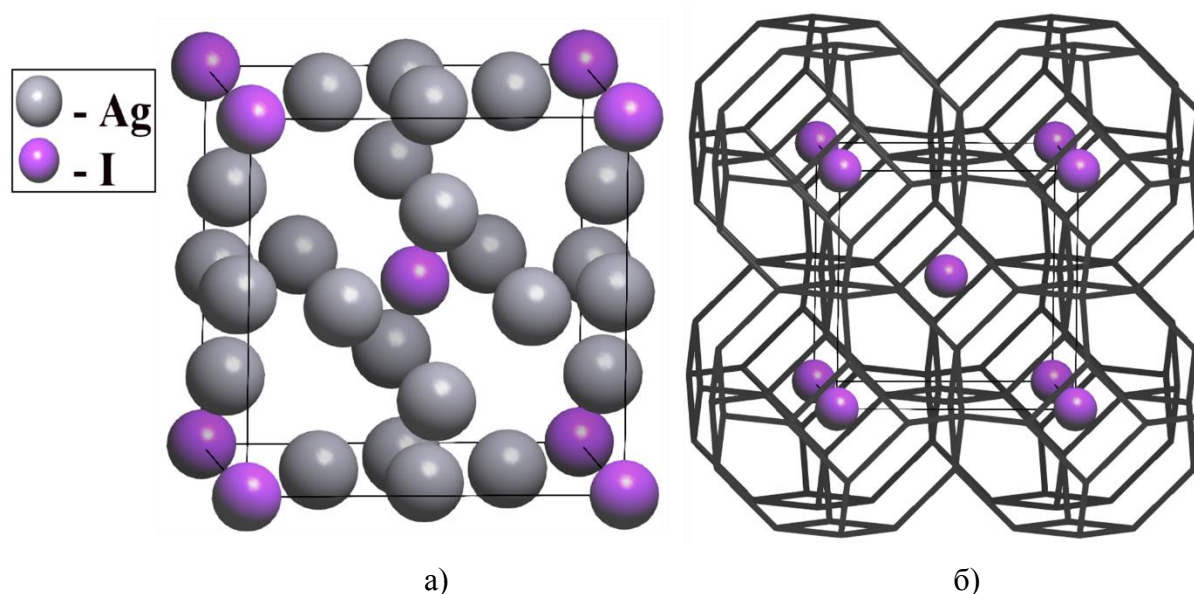
Впоследствии с использованием данного подхода были синтезированы [73–75] и предложены [76] различные микропористые углеродные сорбенты, отличающиеся геометрией и топологией внутрискелетных каналов.

Структуры упорядоченных углеродных микропористых сорбентов были спрогнозированы ещё до появления методик их синтеза. Их дизайн проводился на базе 3-периодических минимальных поверхностей Шварца, в честь которых данный класс соединений называется шварцитами [77–79]. Методами математического моделирования было показано, что они должны обладать уникальными физико-химическими свойствами [80–83], в частности, иметь высокий коэффициент разделения некоторых газовых смесей [84–87], а также значительную ёмкость по отношению к метану [87].

Шварциты являются не единственным примером гипотетических углеродных кристаллических сорбентов [88]. На текущий момент по информации из библиографической базы данных Scopus [41] опубликовано более 1000 работ, посвящённых моделированию структур и свойств 3-периодических аллотропов углерода. Однако отсутствие единого ресурса, содержащего кристаллоструктурные данные гипотетических аллотропов, не позволяет провести их классификацию и отобрать наиболее перспективные сорбенты. Кроме того, вследствие большого количества несистематизированной информации неизбежно возникают ошибки, связанные с именованием и идентификацией аллотропов углерода.

## Часть 1.2. Кристаллические ионные проводники

Кристаллические ионные проводники – соединения с периодической структурой, обладающие электрической проводимостью за счёт наличия в них «подвижных» ионов. Они широко используются в качестве основных компонентов (твёрдых электролитов, катодных и анодных материалов) в коммерческих электрохимических ячейках для хранения и преобразования энергии [89, 90].



**Рис. 14.**  $\alpha$ -Модификация структуры иодида серебра (а) и система каналов её катионной подрешётки (б).

Электрохимические свойства кристаллических ионных проводников напрямую зависят от геометрии и топологии систем каналов в их катонных или анионных подрешётках (рис.14). Таким образом, для оценки характеристик ионной проводимости данных веществ могут быть использованы стандартные методы анализа «пустот» кристаллических структур [91, 92]. Это обстоятельство расширяет область применимости указанных методов и обуславливает рассмотрение ионных проводников вместе с микропористыми соединениями в данной работе.

В отличие от более строгого метода упругой эластичной ленты (NEB Nudged Elastic Band) в рамках теории функционала плотности, [93] геометрические подходы не требуют значительного количества вычислительных ресурсов. Как следствие они могут использоваться для анализа больших выборок структур с целью поиска новых электрических проводников второго рода.

## **Часть 1.3. Методы определения характеристик пористости кристаллических структур**

### **1.3.1. Адсорбционные методы**

Для экспериментального определения характеристик свободного пространства в микропористых материалах [94, 95] используют методы малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния [96–98], а также сканирующую туннельную и атомно-силовую микроскопию [99–101]. Однако для исследования кристаллических микропористых веществ наибольшее распространение получили адсорбционные подходы [102].

Адсорбционные методы исследования пористости материалов основаны на анализе изотерм физической адсорбции газов [103, 104]. Они позволяют определять такие характеристики как общий объём, площадь поверхности и размеры пор. Особое внимание в данных методах уделяется выбору адсорбтива (вещества, адсорбируемого из газовой или жидкой фазы). Главные предъявляемые к нему требования – сравнительно небольшой размер молекул и инертность по отношению к исследуемому материалу (хемосорбция должна отсутствовать). Следует отметить, что результаты измерения пористости, полученные с помощью различных газов, могут иметь весьма отличающиеся значения [105]. Это связано с тем, что часть каналов доступная для одной молекулы-зонда не обязательно будет доступна для другой. Другим важным фактором в адсорбционном эксперименте является подготовка образца. Очевидно, что для корректного определения геометрии свободного пространства все молекулы растворителя должны быть удалены из структуры. Для этого исследуемый материал подвергается вакуумированию при повышенных температурах.

Помимо экспериментального способа получения изотермы адсорбции возможно её построение на основе результатов математического моделирования [106], в частности методов теории функционала плотности [107, 108], молекулярной динамики [109] и Монте-Карло для большого канонического ансамбля [110]. Они используются как самостоятельные инструменты для изучения сорбционных свойств материалов, так и в качестве вспомогательных методов, позволяющих лучше интерпретировать экспериментальные данные.

#### **1.3.1.1 Применяемые адсорбтивы**

В течение многих лет в качестве стандартного метода анализа как микропористых, так и мезопористых материалов, применялась адсорбция азота при 77 К [111]. Однако, согласно последним рекомендациям Международного союза по теоретической и прикладной химии (IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry), более предпочтительно использование аргона при 87 К, особенно для определения размера микропор [112]. Как известно,

молекула азота обладает квадрупольным моментом, который ответственен за её специфические взаимодействия с полярными функциональными группами адсорбента. Это не только влияет на ориентацию адсорбированной молекулы на поверхности образца, но также и на давление (P), при котором происходит заполнение пор. В частности, для многих цеолитов и металл-органических полимеров начальная стадия поглощения азота попадает на очень низкие относительные давления (до  $P/P_0 \sim 10^{-7}$ ,  $P_0$  – давление насыщенного пара), где скорость диффузии исключительно медленная, что затрудняет измерение равновесных изотерм адсорбции.

В отличие от азота, аргон не проявляет специфических взаимодействий с поверхностными функциональными группами, а также имеет более высокую температуру кипения (87 К). Как следствие, он заполняет микропоры при значительно более высоких относительных давлениях, имеет больший коэффициент диффузии и меньшее время установления термодинамического равновесия процесса адсорбции-десорбции по сравнению с азотом.

Кроме вышеперечисленных адсорбтивов, для определения размеров пор также используют диоксид углерода при 273 К. При данной температуре  $\text{CO}_2$  обладает достаточно высокой диффузией что позволяет ему проникать даже в самые узкие поры с размерами меньше 7 Å. Однако, вследствие наличия у  $\text{CO}_2$  достаточно большого квадрупольного момента, его применение ограничивается исследованием неполярных материалов [113].

### 1.3.1.2 Определение общей пористости

Общая пористость в адсорбционных методах определяется, исходя из максимального количества поглощённого газа, при этом полагается, что он равномерно заполняет все полости и каналы адсорбента. Таким образом, задача измерения объёма пор сводится к нахождению количества содержащихся в них адсорбата [114]. Если эксперимент проводится при температурах, близких к конденсации адсорбтива, то его плотность можно принять равной плотности соответствующей жидкой фазы при той же температуре (правило Гурвича) [115]. В этом случае объём пор можно вычислить по формуле:

$$V_{\text{пор}} = V_a = V_{\text{г}} \frac{\rho_{\text{г}}}{\rho_{\text{ж}}}, \quad (2)$$

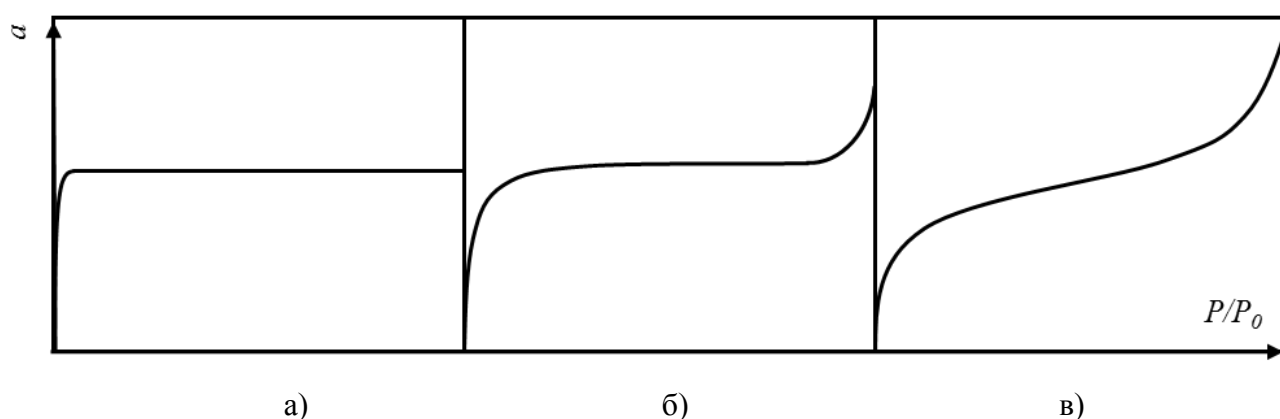
где  $V_{\text{пор}}$  – общий объём пор;  $V_a$  – объём адсорбата в порах исследуемого материала;  $V_{\text{г}}$  – объём поглощенного газа;  $\rho_{\text{г}}$  – плотность газа;  $\rho_{\text{ж}}$  – плотность жидкой фазы газа при температуре измерения. В данном уравнении плотность газа и соответствующей жидкой фазы являются табличными величинами (табл. 1), а его объём определяется из изотермы адсорбции (рис. 15).

Рекомендуемые значения  $\rho$  для расчета объемов жидкостей (ISO 15901-3)

Газ	Температура измерения (К)	$\rho_{ж}$ (мг/см <sup>3</sup> )	$\rho_2$ (мг/см <sup>3</sup> )
N <sub>2</sub>	77	0.8086	$1.546 \cdot 10^{-3}$
Ar	77	1.47	$1.21 \cdot 10^{-3}$
Ar	87	1.40	$1.27 \cdot 10^{-3}$
CO <sub>2</sub>	195	1.2778	$1.547 \cdot 10^{-3}$

Подавляющая часть кристаллических материалов содержит внутрискруктурные полости и каналы, линейные размеры которых не превышают 20 Å, что соответствует микропорам. Таким образом, наличие в исследуемом образце мезо- (от 20 Å до 500 Å) и макропор (больше 500 Å) наряду с развитой внешней поверхностью, зависит только от упаковки, размера и формы его частиц. Следовательно, для корректного определения пористости, обусловленной особенностями строения кристаллической структуры, необходимо выделить вклад микропор в процесс адсорбции [116].

В случае, если кривая изотермы адсорбции относится к первому типу [117], а также имеет выраженное плато, которое остаётся горизонтальным при приближении относительного давления к единице (рис. 15а),  $V_2$  может быть получен непосредственно из неё. Для этого используют значения величины адсорбции вблизи точки насыщения, как правило,  $P/P_0=0.95$ . Подобное поведения изотермы свидетельствует о незначительной площади внешней поверхности образца, а также об отсутствии пор с диаметром более 7Å. Иными словами, можно утверждать, что основная часть поглощённого газа пошла на заполнение ультрамикропор (< 7Å).



**Рис. 15.** Изотермы адсорбции азота для микропористого материала с ультрамикропорами меньше 7 Å (а); супермикропорами от 7 Å до 20 Å (б); и развитой внешней поверхностью и/или мезопорами (в).

В случае наличия развитой внешней поверхности или супермикропор (7-20 Å) кривая изотермы будет характеризоваться резким возрастанием вблизи  $P/P_0 = 1$  (рис. 15б). Более того,

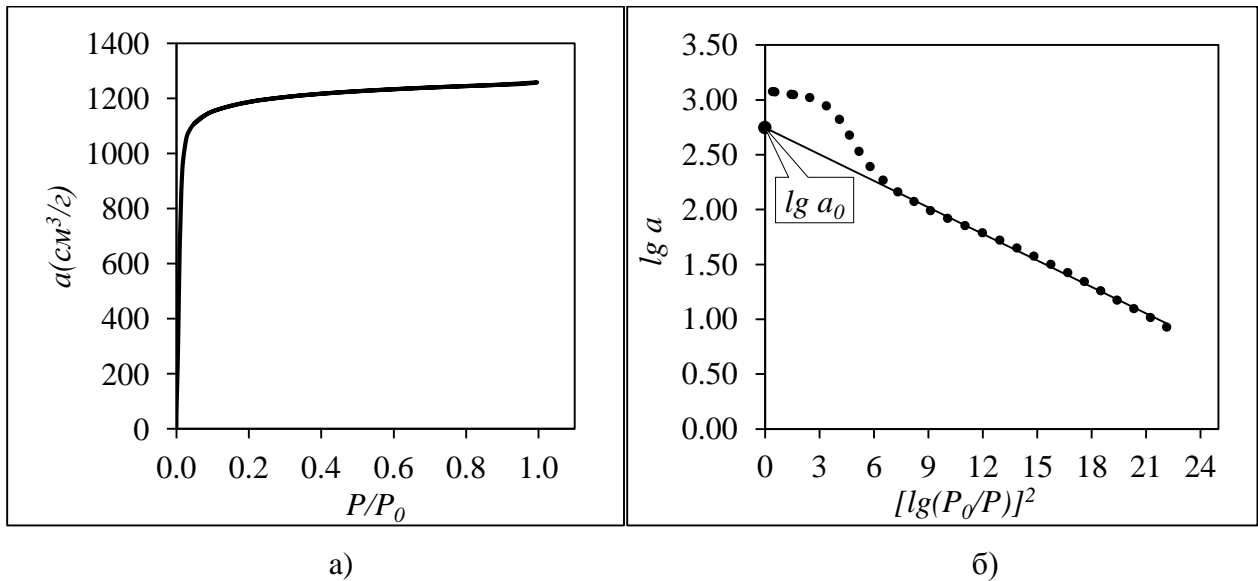
при значительном участии в процесс адсорбции внешней поверхности и/или мезопор она будет ближе ко второму [117] типу изотермы чем первому (рис. 15в).

В первом варианте (рис 15б) для расчёта количества газа, адсорбированного микропорами, применяют уравнение Дубинина-Радушкевича (3) и различные его модификации [118, 119]:

$$\lg a = \lg a_0 - D \left[ \lg \frac{P_0}{P} \right]^2, \quad (3)$$

где  $D$  – эмпирическая постоянная;  $a$  – адсорбция в микропорах при относительном давлении  $P/P_0$ ;  $a_0$  – максимальная адсорбция в микропорах.

Согласно теории объёмного заполнения Дубинина-Радушкевича зависимость  $\lg a$  от  $[\lg(P/P_0)]^2$  должна иметь линейный характер. Тогда  $\lg a_0$  можно определить, как величину отрезка оси ординат графика  $\lg a$  от  $\lg^2(P/P_0)$ , отсекаемого продолжением линейной части кривой (рис. 16). Прямолинейная зависимость соблюдается в области малых и средних относительных давлений. Общий объём микропор рассчитывается по уравнению (1) из найденного  $a_0$ .



**Рис. 16.** Изотерма адсорбции азота при 77К для кристаллического сорбента MOF-177,  $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{L})_2]$ , где L – 1,3,5-бензолтрикарбоксилат анион [120] (а); и соответствующая ей изотерма Дубинина-Радушкевича (б).

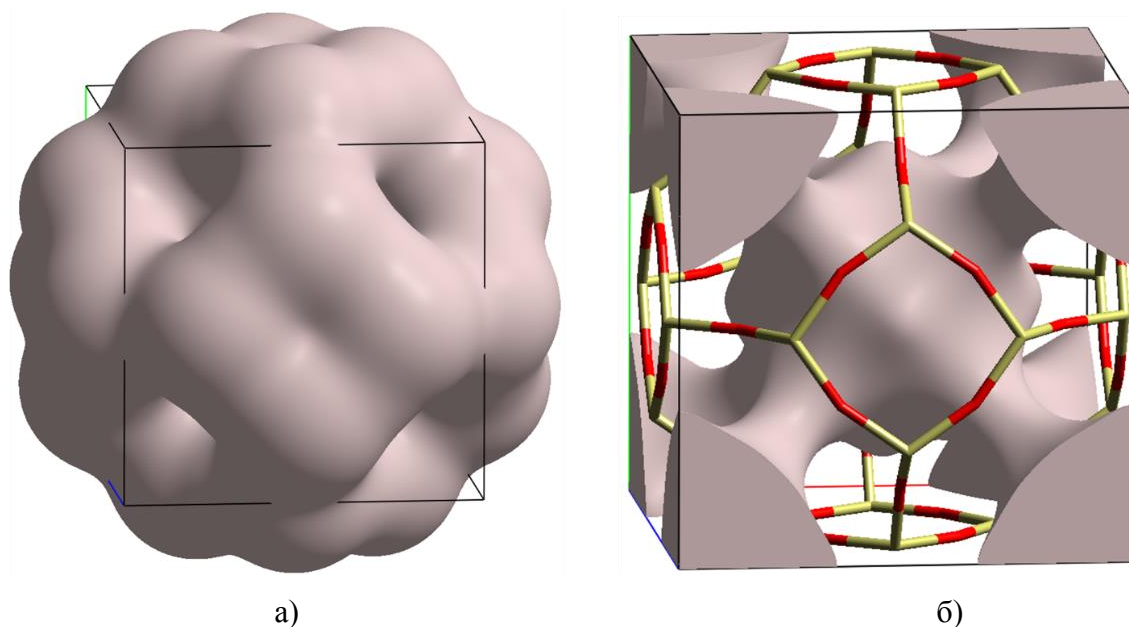
Во втором случае (рис. 15в), численная оценка вклада микропор в процесс сорбции может быть осуществлена посредством сравнения  $t$ - [121] и  $\alpha_s$ -графиков [122] для исследуемого вещества и непористого стандартного образца с близкой химической природой. Определив данный вклад и применив формулу (2), можно вычислить общий объём микропор.

## 1.3.2. Численные методы определения характеристик пористости кристаллических структур

### 1.3.2.1. Поиск полостей и каналов в кристаллических структурах

Как известно, кристаллическая структура построена из ядер и электронов, при этом в ней отсутствуют пустоты, так как в каждой её точке (кроме позиций ядер) имеется ненулевая вероятность нахождения электрона. Тем не менее, в кристалле всегда можно выделить области с относительно низким значением электронной плотности ( $\rho_e$ ). Они соответствуют внутримолекулярным полостям и каналам, в которые при определённых условиях могут встраиваться молекулы «гостя». Таким образом, задача численной оценки пористости структуры может быть решена путём анализа распределения электронной плотности.

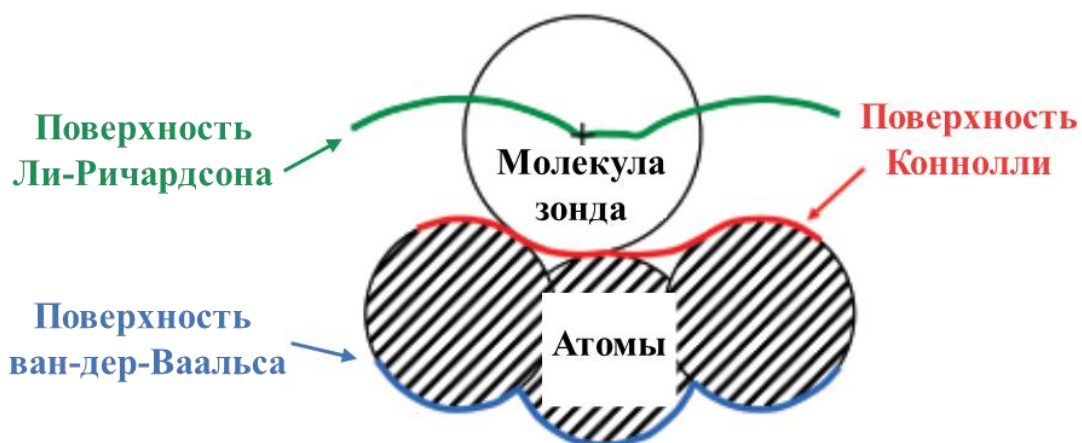
В рамках данного подхода [123] кристаллическое пространство делят на две части эквипотенциальной поверхностью с определённым значением электронной плотности (рис. 17), как правило  $\rho_e = 0.002$  е а.е.<sup>-3</sup> [124]. Области с большей концентрацией электронов условно считают принадлежащими атомам структуры (рис. 17а), а с меньшей – полостям и каналам (рис. 17б).



**Рис. 17.** Области кристаллического пространства каркаса содалита, ограниченные эквипотенциальной поверхностью электронной плотности ( $\rho_e = 0.002$  е а.е.<sup>-3</sup>), с большей (а) и меньшей (б) концентрацией электронов.

Аналогичное разделение кристаллического пространства может быть проведено с помощью ван-дер-Ваальсовой [125] и производных от неё поверхностей Ли-Ричардсона [126] и Коннолли [127, 128] (рис. 18).

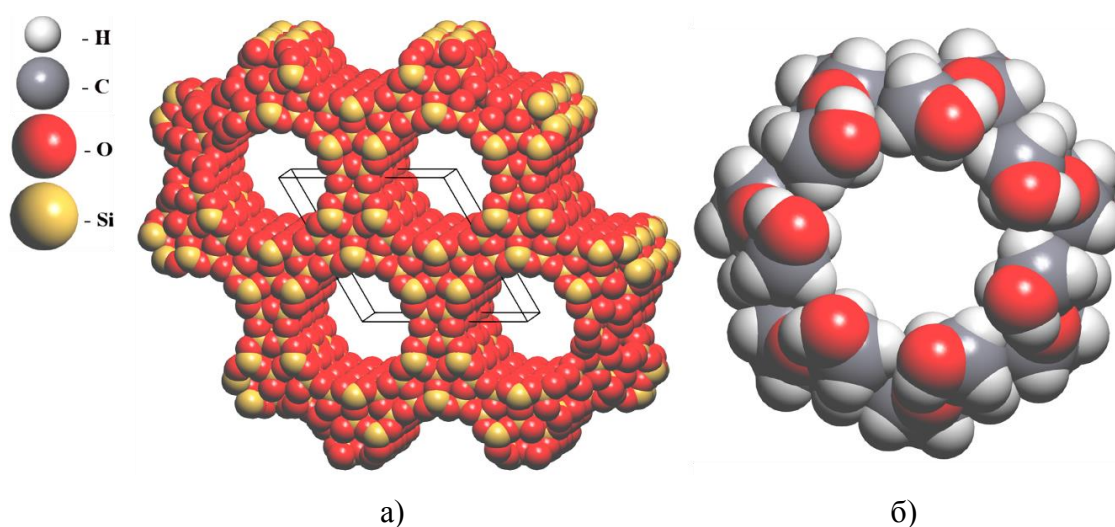




**Рис. 18.** Схематическое изображение поверхностей ван-дер-Ваальса, Коннолли и Ли-Ричардсона [129].

Данные поверхности строятся на основе представления структуры в виде набора жёстких пересекающихся сфер, аппроксимирующих отдельные атомы. Каждому химическому элементу ставится в соответствие свой эффективный атомный радиус равный половине минимального расстояния, на которое могут сблизиться два не связанных химической связью атома одного типа. Однако, если между парой атомов присутствует сильное взаимодействие (валентная связь), то расстояние между ними будет меньше суммы их ван-дер-Ваальсовых радиусов. Полагается, что численные значения атомных радиусов зависят только от типа элемента и остаются неизменными в различных соединениях.

Внешняя поверхность определённых данным образом атомных доменов (ван-дер-Ваальсова поверхность) позволяет представить структуру кристалла или молекулы в виде объекта с чётко выделенными границами, а также найти имеющиеся в ней полости и каналы (рис. 19).



**Рис. 19.** Структура каркаса цеолита IRR [130] и молекулы β-циклодекстрина [131] в представлении ван-дер-Ваальсовых сфер.

Однако не все полости, вследствие малых размеров, могут быть доступны для молекул растворителя. Поверхности Коннолли и Ли-Ричардсона принимают во внимание этот фактор путём учёта линейного размера молекулы «гостя». Их построение осуществляется с помощью алгоритма катающегося шара [132], который выполняет роль зонда. Центр и границы данного шара образуют множество точек, которые и задают поверхности Ли-Ричардсона и Коннолли соответственно (рис. 18).

Кристаллохимические системы ван-дер-Ваальсовых радиусов строят на основе статистического анализа распределения длин межатомных контактов в молекулярных кристаллических структурах [125, 133–138]. Следует отметить, что не существует единой системы атомных радиусов, вследствие того, что расстояние между узлами кристаллической решётки не определяется только типом химических элементов и изменяется от структуры к структуре. Таким образом, величины искомых радиусов зависят от анализируемой выборки веществ и используемой методики. Более того, понятие атома, строго говоря, становится неопределённым при рассмотрении химических соединений. Существуют методы, позволяющие условно выделить область атомных доменов в кристаллических структурах и молекулах, однако форма данных областей далека от сферической и сильно зависит от геометрии ближайшего окружения.

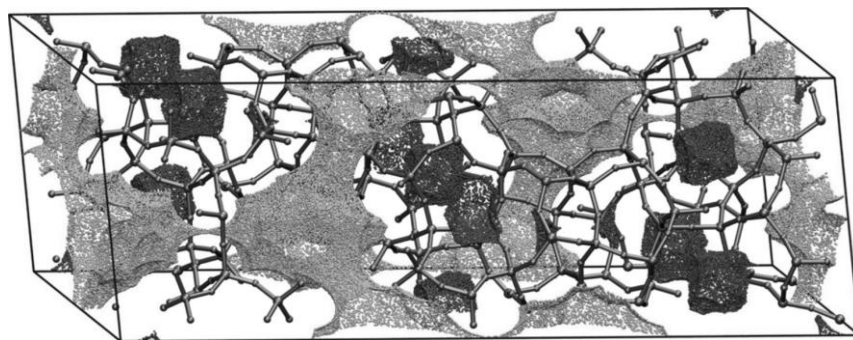
Несмотря на грубость данной модели, ван-дер-Ваальсовы радиусы успешно применяются для решения многих задач кристаллохимии в том числе определения пористости и прогнозирования сорбционных свойств кристаллических веществ [139–141].

### **1.3.2.2. Определение геометрических и топологических характеристик полостей и каналов**

Описанные в предыдущей части подходы позволяют выделить области кристаллического пространства, принадлежащие полостям и каналам, что даёт возможность произвести расчёт общей пористости структуры. Как правило, для этого применяют численные методы с использованием трехмерной сетки [141, 142], которая равномерно делит пространство на отдельные сегменты, представленные параллелепипедами. Вычисление пористости ведётся путём суммирования объёма «пустых» сегментов. Очевидно, что чем более частой является сетка, тем точнее будет искомое значение объёма.

Общая площадь поверхности пор и каналов определяется с помощью метода триангуляции, который аппроксимирует её совокупностью треугольников. Суммирование площади всех треугольников позволяет получить приближённое значение общей площади поверхности.

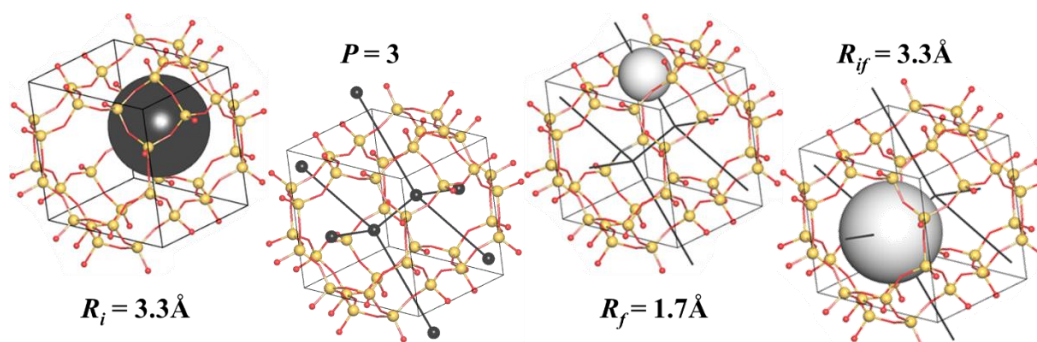
Геометрические характеристики полостей и каналов, способных вместить конкретную молекулу «гостя», могут быть найдены с использованием поверхностей Коннолли или Ли-Ричардсона. Однако они не позволяют выделить полости, изолированные от основной периодической системы каналов и, как следствие, не способные участвовать в процессе сорбции (рис. 20).



**Рис. 20.** Периодические системы каналов и изолированные полости каркаса цеолита DDR, изображённые соответственно серым и чёрным цветом [143].

Для решения данной задачи применяются методы [143–147], основанные на анализе периодичности систем каналов, представленных посредством графа. Они позволяют не только определить топологию возможных путей миграции конкретной молекулы в заданной структуре кристаллического вещества, но и рассчитать геометрико-топологические характеристики изолированных и периодических систем каналов (рис. 21):

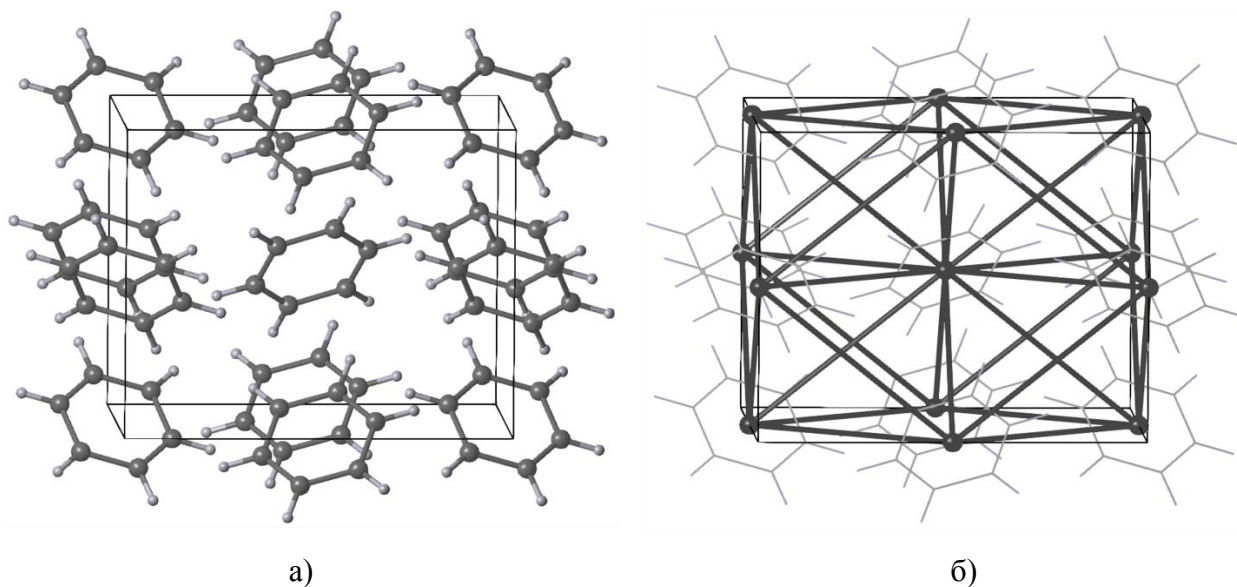
- $R_i$  – радиус наибольшего сферического зонда, который может быть вложен в структуру без пересечения с ван-дер-Ваальсовой поверхностью структуры [145];
- $R_f$  – радиус наибольшего сферического зонда, который может свободно мигрировать в заданной системе каналов структуры [145];
- $R_{if}$  – радиус наибольшего сферического зонда, который может быть вложен в заданную систему каналов структуры [143];
- $P$  – периодичность системы каналов, равная 0, 1, 2 или 3 соответственно для изолированных полостей, бесконечных цепочек, слоев или трехмерных систем каналов.



**Рис. 21.** Геометрико-топологические характеристики полостей и каналов каркаса цеолита SNA.

## Часть 1.4. Ретикулярная химия и анализ топологии атомной сетки

Основная концепция ретикулярной (сеточной) химии [55] заключается в том, что каждая кристаллическая структура может быть описана совокупностью моно- и/или полиатомных строительных единиц и периодическим графом (сеткой), определяющим способ их связывания (рис. 22). В качестве строительных единиц могут выступать любые структурные фрагменты – атомы, молекулы или кластеры, способ выбора которых зависит от особенностей рассматриваемых веществ и поставленной задачи.



**Рис. 22.** Кристаллическая структура бензола (а) [148] и её представление в виде графа (б).

Представление структур в виде отдельных блоков, связанных по определённому мотиву, позволяет находить закономерности в строении кристаллических веществ и проводить их классификацию на уровне локальной и глобальной топологии [48, 149–154]. Более того, информация о строительных единицах и сетках может использоваться для направленного дизайна новых кристаллических веществ [55, 59, 155].

### 1.4.1. Модель описания структуры вещества с позиции теории графов

Теория графов имеет множество приложений в различных областях химии [156]. В особенности широкое применение она нашла для описания строения веществ. В качестве наглядного доказательства вышесказанного можно привести структурную формулу молекулы, которая представляет собой конечный помеченный мультиграф (граф, содержащий кратные рёбра, вершинам которого присвоены определённые метки, числа или символы). Его вершины и рёбра соответствуют атомам и связям между ними. Вследствие того, что графические отображения молекул активно используются в описании механизмов реакций, химики постоянно

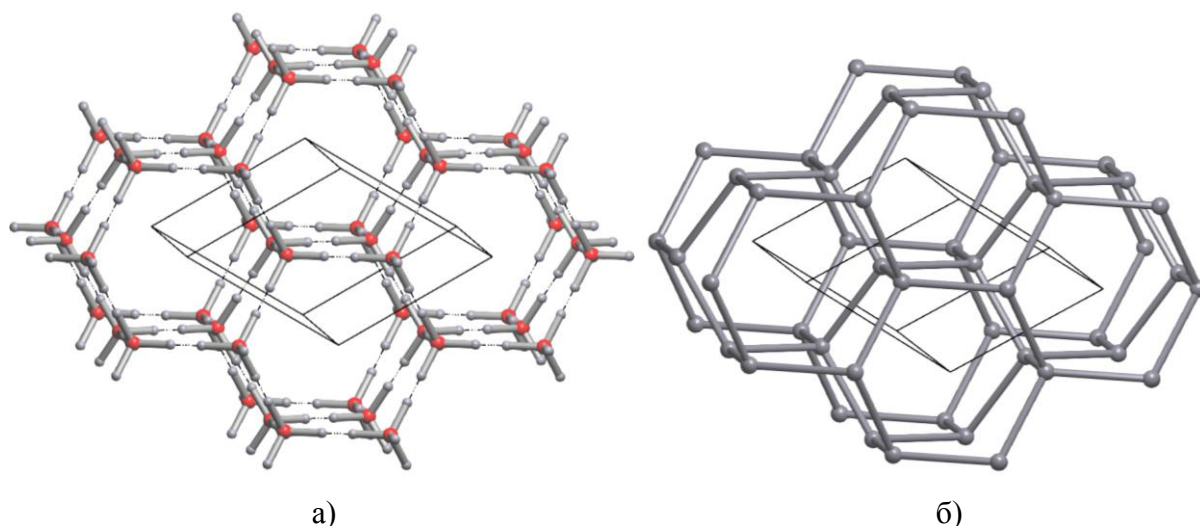
оперируют с графами, хотя многие и не задумываются об этом факте. Таким образом, граф лежит в основе «химической» модели строения вещества.

Математический аппарат теории графов позволяет решать многие задачи, связанные с классификацией [157], а также поиском схожих по строению [158] и свойствам [159] молекул. Более того, он может быть применён для прогнозирования реакционной способности [160] и биологической активности [161, 162] веществ.

Помимо молекул графами также могут быть представлены и периодические объекты, такие как кристаллические структуры и полимеры. Для этого используют периодический простой связный граф, который принято называть сеткой (рис. 22б). Впервые данное понятие упоминается в работе Александра Уэллса [163–165], посвящённой геометрическим принципам описания структур неорганических соединений. Им было показано, что проблему систематики кристаллических веществ можно свести к задаче сравнения сеток [166]. Однако, из-за отсутствия алгоритмов прямой проверки двух бесконечных графов на изоморфизм, поиск топологически эквивалентных сеток осуществлялся на основании их визуального сходства. Более того, не было формализованного алгоритма представления структуры в виде сетки. Вследствие этого результаты сравнения структур имели субъективный характер.

#### 1.4.2. Представление кристаллических структур в виде сеток

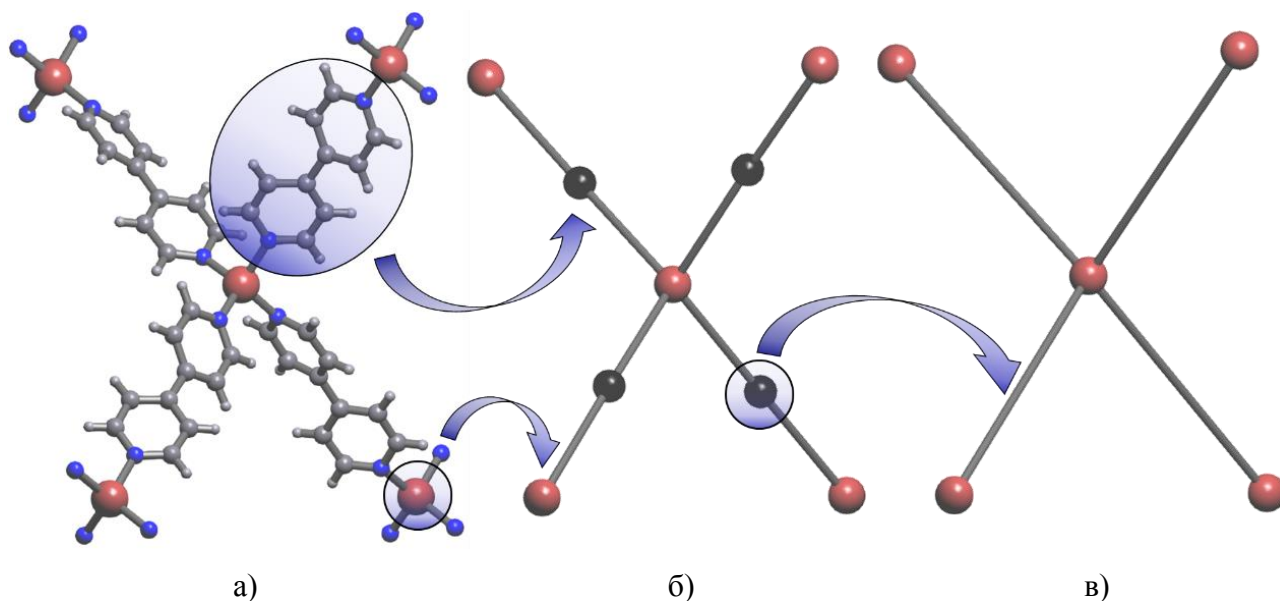
В случае, если узлы и рёбра периодического графа соответствуют атомам и химическим связям (рис. 23а), данный граф принято называть атомной сеткой.



**Рис. 23.** Вложения в 3-мерное пространство атомной (а) и базовой (б) сетки протонно-разупорядоченной формы гексагональной модификации льда [167]. Водородные связи изображены пунктирными линиями.

Как правило, это представление используют для поиска эквивалентных структур, который проводится путём проверки атомных сеток на изоморфизм. Следует отметить, что результат данной проверки не зависит от геометрии и выбора элементарных ячеек рассматриваемых структур. Это позволяет идентифицировать вещества, структуры которых были определены в разных экспериментах и условиях.

Другим, более абстрактным способом описания, является базовая сетка (рис. 23б), узлы которой сопоставлены сложным атомным группировкам (молекулам или кластерам) [149, 168]. Вследствие того, что данное представление характеризует мотив связывания структурных фрагментов, оно может быть применено для поиска закономерностей в строении различных по составу и природе кристаллических веществ. Однако для этого важно использовать стандартные способы рассмотрения структуры, т.к. в зависимости от выбора строительных единиц существует бесконечное количество вариантов её представления в виде графа. В качестве решения данной был предложен [169] формализованный подход упрощения структуры до её базовой сетки (рис. 24).



**Рис. 24.** Схема первичного (а, б) и вторичного (б, в) упрощения фрагмента структуры координационного полимера  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L})_2\text{PF}_6]$ , где L – 4,4'-бипиридин [60].

В рамках данного подхода структура разбивается на составляющие её строительные блоки (рис. 24а), по строго определённым критериям (табл. 2). Отдельные блоки стягиваются в их центры тяжести с сохранением связности между ними (рис. 24б). Полученный граф дополнительно упрощают путём удаления 0- и 1-координированных узлов и заменой 2-координированных узлов на рёбра (рис. 24в).

Таблица 2

Критерии выбора строительных единиц при построении базовой сетки

Тип структуры	Строительные единицы	Типы связей строительных единиц	
		Внутри	Между
координационный полимер	комплексообразующий атом и лиганд	валентная	валентная (координационная)
молекулярный кристалл	молекула или комплексная группировка	валентные	межмолекулярные (водородные, галогенные, ван-дер-Ваальсовы)

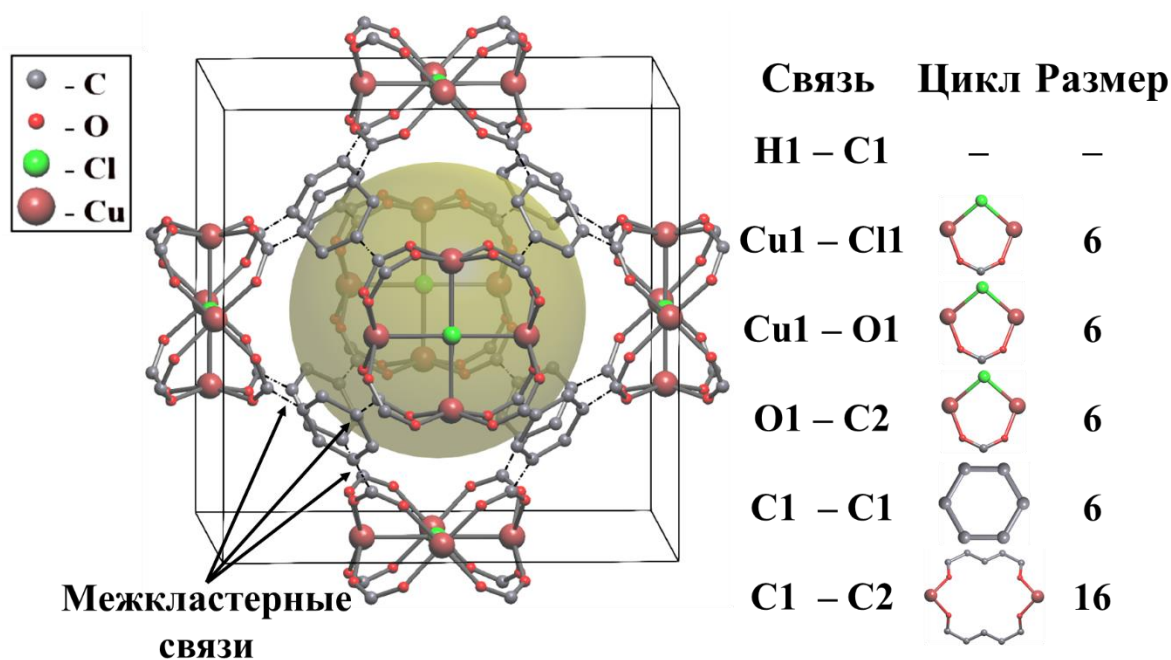
В случае металл-органических координационных полимеров в качестве строительных единиц также принято рассматривать кластеры или полиядерные комплексные группировки, образованные атомами металла и функциональными группами лигандов. По ряду причин (§ 1.1.2.2) данное представление структуры является наиболее удобным при дизайне МОКП. Более того, получаемые на его основе базовые сетки, как правило, имеют меньшую топологическую сложность, чем сетки других представлений, что значительно упрощает процесс классификации структур.

Декомпозиция МОКП на кластеры проводится путём обрыва связей, удовлетворяющих условию:

$$|N_{(i+1)} - N_i| > 2 \quad (4),$$

где  $N_i$  – число узлов в кратчайшем цикле, которому принадлежит  $i$ -связь (рис. 25). В случае, если данное условие выполняется многократно, то рассматриваются все возможные варианты кластеризации. Дальнейшее упрощение ведётся по вышеописанной схеме.

Имеются примеры структур, для которых не существует кластерного упрощения, вследствие наличия у них равномерной сетки связей. Более того, обрыв связей, удовлетворяющих условию 4, не всегда приводит к разбиению структуры на конечные фрагменты, что также не позволяет провести дальнейшее упрощение.



**Рис. 25.** Каркас структуры  $[(\text{CH}_3)\text{NH}_2]_3[(\text{Cu}^{\text{II}}_4\text{Cl})_3(\text{L})_8]_9 \cdot \text{S}$ , где L – 1,3,5-бензолтрикарбоксилат ион, а S – N, N-диметилацетамид [170] в кластерном представлении. Межкластерные связи (C1-C2) обозначены пунктирными линиями.

### 1.4.3. Представления сеток

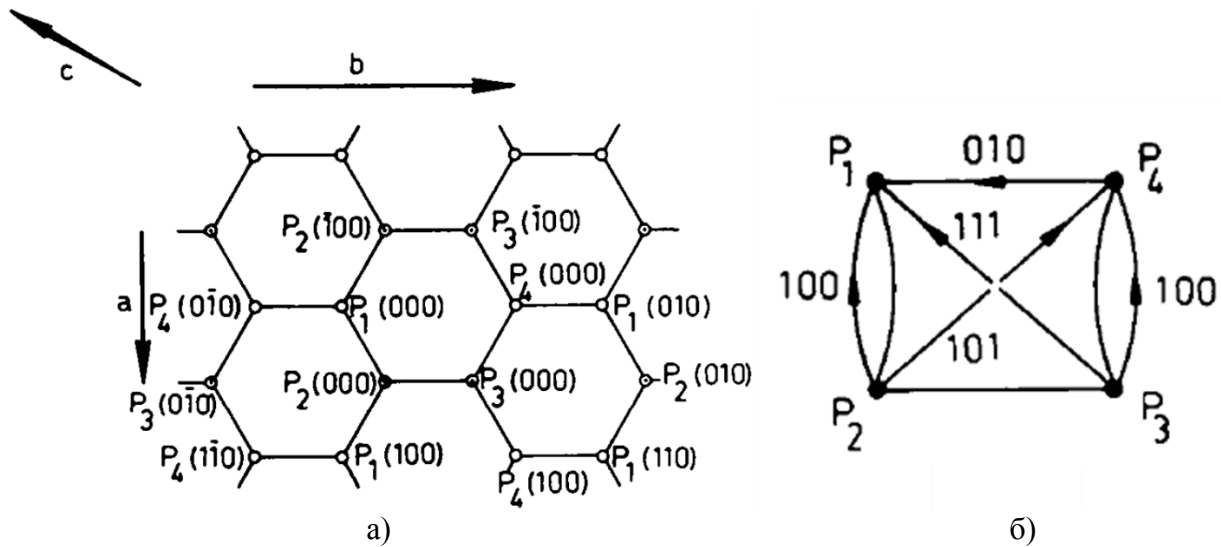
Существует два основных способа представления графа – в виде списка и матрицы смежности. По очевидным причинам они не могут быть использованы для описания сеток (вследствие их бесконечности), что сильно ограничивает возможность применения к ним известных алгоритмов на графах [171]. Решение данной проблемы было найдено в 1984 году [172] и заключалось в записи сеток в виде конечного помеченного ориентированного псевдографа (помеченный граф содержащий кратные рёбра и петли, имеющие определённое направление), названного маркированным (помеченным) фактор-графом (рис. 26).

Каждый узел  $P_i$  и ребро  $P_i-P_j$  фактор-графа соответствует группе трансляционно-эквивалентных узлов  $P_i$  и рёбер  $P_i-P_j$  сетки. Отображение группы рёбер сетки, соединяющих узлы  $P_i$  и  $P_j$ , на ребро фактор-графа, производится таким образом, чтобы оно было инцидентно вершинам  $P_i$  и  $P_j$ . В случае, если ребро сетки инцидентно двум трансляционно-эквивалентным узлам ( $P_i=P_j$ ), то соответствующий ей фактор-граф будет иметь петли. Более того, при наличии в сетке нескольких групп рёбер, связывающих  $P_i$  и  $P_j$ , фактор-граф будет содержать кратные рёбра.

Маркировка фактор-графа осуществляется путём присвоения каждому его ребру, связывающему узлы  $P_i$  и  $P_j$ , индексов  $(u-r, v-s, w-t)$ , где  $(u, v, w)$  и  $(r, s, t)$  координаты радиус-векторов узлов сетки  $P_i$  и  $P_j$  в базисе векторов трансляций, где  $P_j$  начальная, а  $P_i$  конечная



вершина. В случае петель маркировка производится аналогичным образом. Индексы и направления рёбер, имеющих нулевые веса, могут быть опущены.

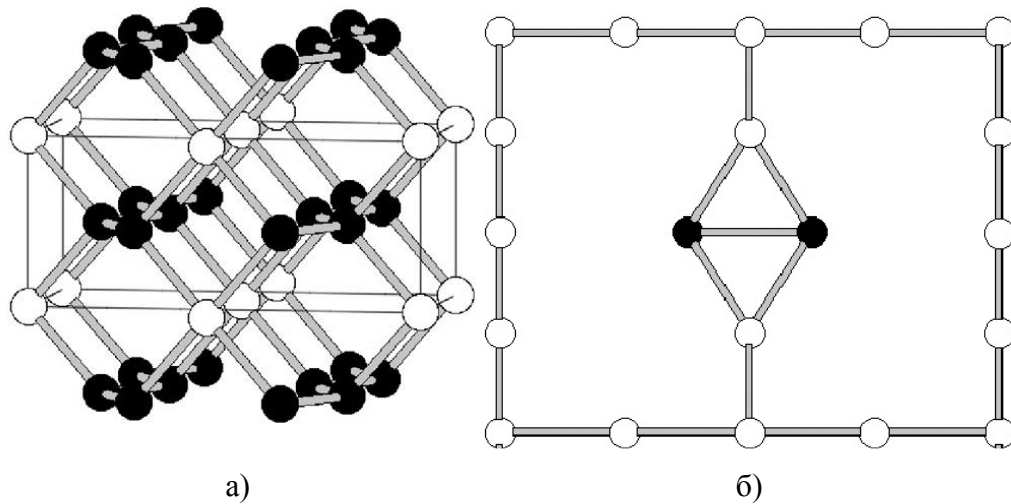


**Рис. 26.** Базовая сетка структуры  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$  (а) и соответствующий ей маркированный фактор-граф (б). Не закрашенные и с точкой в центре круги обозначают линии, ориентированные вверх и вниз относительно плоскости рисунка, соответственно [172].

Поскольку маркированный фактор-граф описывает сетку с точностью до изоморфизма, большинство проводимых с ней операций можно осуществлять на конечных графах. Однако следует заметить, что сетка может быть записана в виде фактор-графа бесконечным числом способов в зависимости от её вложения в трёхмерное пространство (в котором каждой вершине сетки приписаны конкретные координаты). При этом данные записи могут отличаться не только маркировкой рёбер, но и топологией самих фактор-графов. Таким образом, для того чтобы иметь возможность поведения прямой проверки двух сеток на изоморфизм в рамках данного метода, их вложения должны иметь эквивалентную трансляционную симметрию, как правило, наивысшую.

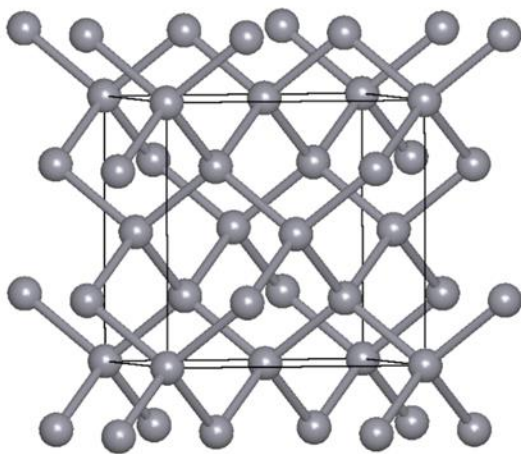
#### 1.4.4. Методы сравнения сеток

Следующим шагом на пути решения проблемы сравнения периодических графов стало нахождение алгоритма определения их наиболее симметричного вложения. Как было показано в работе [173], для большинства сеток кристаллических структур оно соответствует барицентрическому (равновесному) вложению, которое характеризуется тем, что каждая вершина располагается в центре тяжести её окружения (рис. 27а). Исключения составляют так называемые некристаллографические сетки, равновесное вложение которых имеет коллизии (наложение вершин и/или пересечение рёбер), а группа автоморфизмов не изоморфна кристаллографической пространственной группе (рис. 27б).



**Рис. 27.** Базовая сетка структуры могонита в равновесном вложении, пространственная группа  $Сmm$  (а). Топологически неэквивалентные узлы изображены различными цветами. Пример некристаллографической сетки (б). При построении её равновесного вложения узлы, изображённые черными сферами, претерпевают наложения [173].

Поиск топологически эквивалентных сеток также может быть проведён путём сопоставления определённого набора их инвариантов [150] – численных характеристик, описывающих структуру графа (рис. 28).



**CS:** 4, 12, 24, 42, ...

**ES:** [6(2).6(2).6(2).6(2).6(2).6(2)]

**VS:** [6(2).6(2).6(2).6(2).6(2).6(2)]

**PS:** {6<sup>6</sup>}

**TS:** {6<sup>6</sup>}

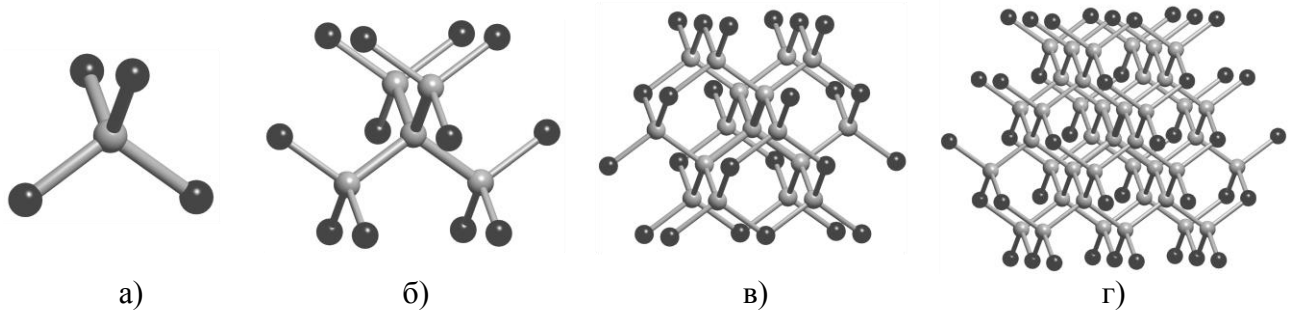
**Рис. 28.** Алмазная сетка и совокупность её топологических дескрипторов (инвариантов).

Как правило, для данной цели используют следующие инварианты [174]:

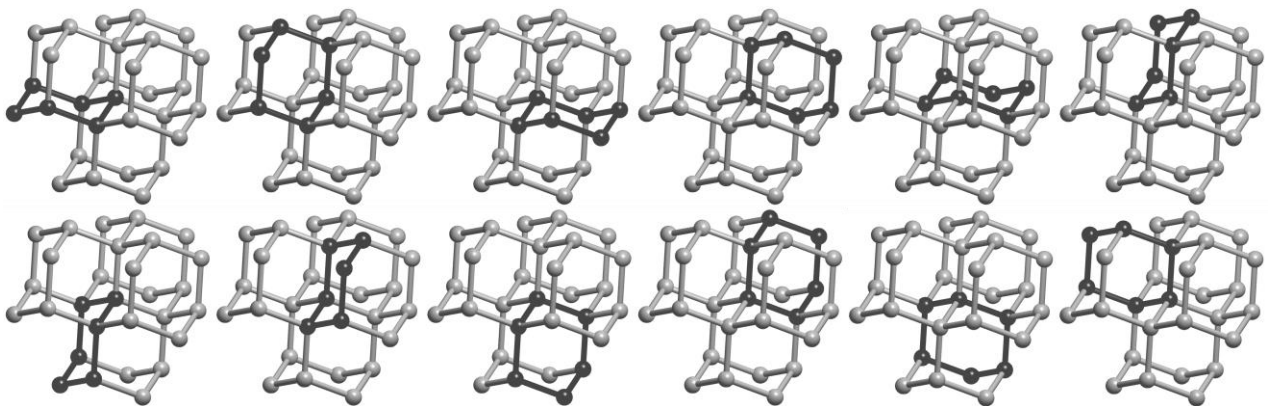
- координационная последовательность узла сетки (**CS**) – последовательность чисел соответствующих количеству узлов в 1-й, 2-й, 3-й и т. д. его координационных сферах (рис. 29);
- точечный символ узла сетки (**PS**) – количество и размеры его кратчайших циклов (рис. 30). Равные по размеру и содержащие одну и ту же пару из окружения рассматриваемого

узла циклы считаются эквивалентными и не учитываются повторно при расчёте точечного символа;

- расширенный точный символ ( $ES$ ) – количество и размеры всех кратчайших циклов узла сетки (рис. 30);
- вершинный символ ( $VS$ ) – количество и размеры всех кратчайших колец [175] (циклов, не являющихся суммой двух меньших по размеру циклов) рассматриваемого узла (рис. 30);
- нодалность ( $N$ ) – общее количество топологически неэквивалентных (имеющих различные значения инвариантов) узлов сетки;
- полный точечный символ сетки ( $TS$ ) – совокупность точечных символов всех топологически неэквивалентных узлов сетки.



**Рис. 29.** Первая (а), вторая (б), третья (в) и четвёртая (г) координационные сферы узла алмазной сетки; вершины соответствующих координационных сфер обозначены чёрным цветом.



**Рис. 30.** Все кратчайшие циклы (обозначены чёрным цветом) узла алмазной сетки, находящегося в центре фрагментов.

Равенство совокупности представленных дескрипторов (рис. 28) для двух сеток является необходимым, но не достаточным условием их изоморфизма. Несмотря на то, что данные дескрипторы, в отличие от канонической формы записи фактор-графа, не образуют полного инварианта, они позволяют различать практически все топологически неэквивалентные сетки.

Более того, данный метод даёт возможность сравнивать любые сетки, в том числе и некристаллографические. Его реализация в программном комплексе ToposPro [169] нашла широкое применение в кристаллохимическом анализе.

#### 1.4.5. Базы данных и номенклатуры сеток

Наличие методов проверки сеток на изоморфизм позволяет сравнивать различные кристаллические структуры и находить закономерности в их строении. Однако для проведения всесторонней систематики и классификации кристаллических веществ требуются базы данных, аккумулирующие информацию о типах сеток известных структур. На данный момент наиболее полной, обобщённой базой данных, содержащей информацию о 185670 уникальных представителях, является TTD (TOPOS topological database) коллекция комплекса программ ToposPro [169]. Она включает в себя данные о:

- сетках кристаллических структур Кембриджского банка структурных данных CSD (Cambridge Structural Database) [40] и Базы данных неорганических структур ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) [176];
- сетках цеолитных каркасов базы данных Международной цеолитной ассоциации [3, 130];
- сетках базы данных RCSR (Reticular Chemistry Structure Resource) [177];
- сетках сферических упаковок [178–188];
- сетках базы данных EPINET (Euclidean Patterns in Non-Euclidean Tilings) [189] полученных генерацией из двумерных гиперболических тайлингов;
- подсетках сгенерированных путём удаления рёбер из 1- [190] и 2-нодальных [191] сеток.

Для именования сеток в TTD коллекции используются как внутренняя, так и сторонняя номенклатура, в частности:

- TOPOS символ  $ND_n$ , где  $N$  – координационные числа всех топологически неэквивалентных узлов;  $D$  размерность сетки ( $C$  – цепь,  $L$  – слой,  $T$  – каркас);
- символ подсетки  $s-d-G-n$  [190], где  $s$  – имя исходной сетки,  $d$  – координационные числа всех её неэквивалентных узлов, перечисленные в порядке возрастания,  $G$  – пространственная группа её наиболее симметричного вложения,  $n$  – номер данной сетки среди неизоморфных сеток с эквивалентными  $s-d-G$  последовательностями.
- расширенный символ подсетки  $s/G \rightarrow S_1 \rightarrow \dots \rightarrow S_n; BS$ , где  $s$  – это имя исходной сетки,  $G$  – её пространственная группа,  $S_1, \dots, S_n$  – последовательность трансформаций группа-

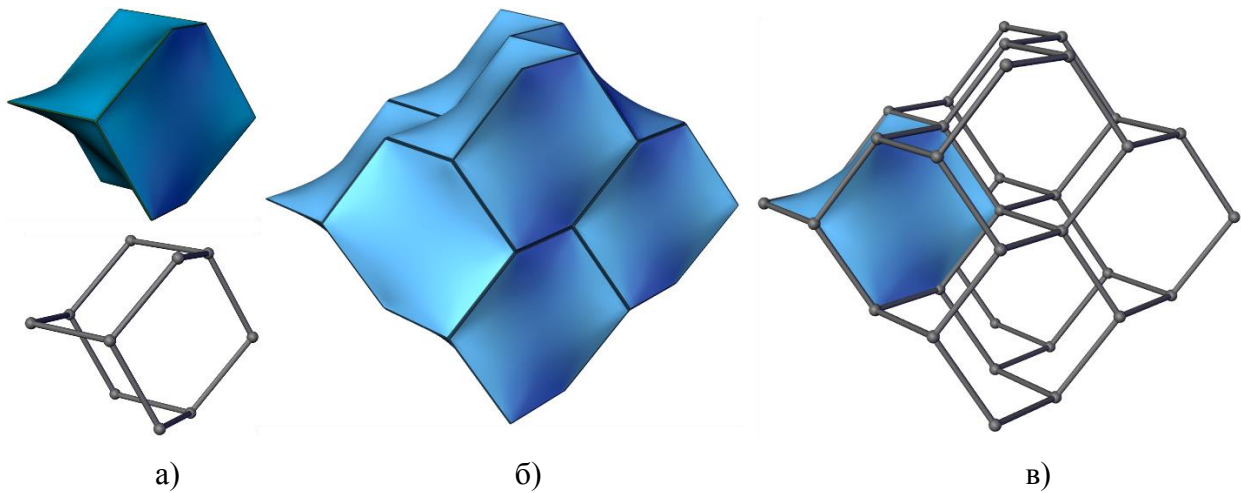
подгруппа, необходимых для достижения симметрии конечной сетки,  $S_n$ ,  $BS$  – количество неэквивалентных рёбер, которые сохраняются в подсетке;

- RCSR символ, состоящий из трёх строчных букв латинского алфавита;
- IZA символ, состоящий из трёх прописных букв латинского алфавита;
- символ EPINET  $sqcN$ , где  $N$  – номер данной сетки среди неизоморфных сеток;
- символ Фишера для плотнейших упаковок сфер  $k/m/fn$ , где  $k$  – число контактов, приходящихся на сферу,  $m$  – длина кратчайшей сетки,  $f$  – сингония (t – тетрагональная, c – кубическая h – гексагональная),  $n$  – номер данной сетки среди неизоморфных сеток с эквивалентными  $k/m/f$  последовательностями.

## Часть 1.5. Метод натурального тайлинга для исследования пористых структур

### 1.5.1. Основные определения и свойства разбиения пространства на тайлы

Тайлинг – периодическое разбиение пространства на многогранники, тайлы [192], которые полностью заполняют всё пространство. В качестве тайлов могут выступать как выпуклые, так и невыпуклые многогранники, содержащие двухкоординированные вершины (рис. 31а, б).



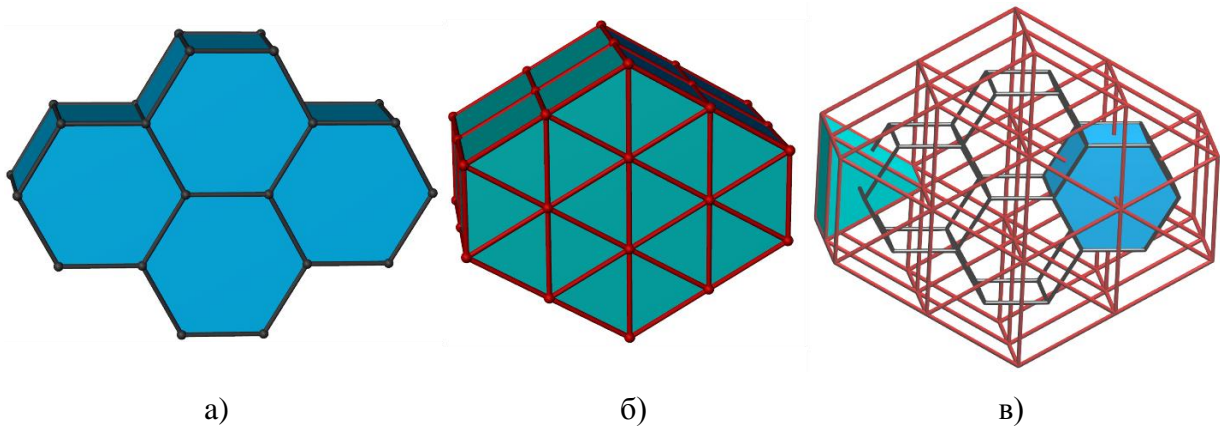
**Рис. 31.** Тайл **t-dia**  $[6^4]$  (а), образуемый им тайлинг (б) и соответствующая ему алмазная сетка, сформированная совокупностью вершин и рёбер тайлов (в).

Для именования тайлов используют символ  $[M^n, N^n, \dots]$ , где  $m$  и  $n$  – число граней, являющихся  $M$ - и  $N$ -членными кольцами, при этом  $M < N < \dots$ . В частности, тайл состоящий из четырёх 6-членных колец (рис. 31а) обозначается как  $[6^4]$ . Следует отметить, что разные тайлы могут иметь один и тот же гранный символ. Вследствие этого, для именования тайлов также применяют трёхбуквенный символ с приставкой **t-**, например, **t-dia**.

Симметрия тайлинга описывается его пространственной группой, и транзитивностью ( $T$ )  $[v e f t]$ , где  $v$ ,  $e$ ,  $f$  и  $t$  – число неэквивалентных вершин, рёбер, граней и тайлов в тайлинге, соответственно. Очевидно, что чем меньше транзитивность, тем выше симметрия. Тайлинги с транзитивностью  $[1111]$  описываются пространственными группами симметрии наивысшего порядка (48).

Как и многогранник, тайлинг имеет двойственный к нему геометрический образ (дуальный тайлинг), в котором каждая вершина, ребро и грань соответствуют тайлу, грани и ребру исходного тайлинга (рис. 32а, б). В случае, если выполняется и обратное условие, данные тайлы называют взаимодуальными, а при их изоморфизме самодуальными. Построение двойственного к тайлингу образа производится путем расположения в центре каждого тайла

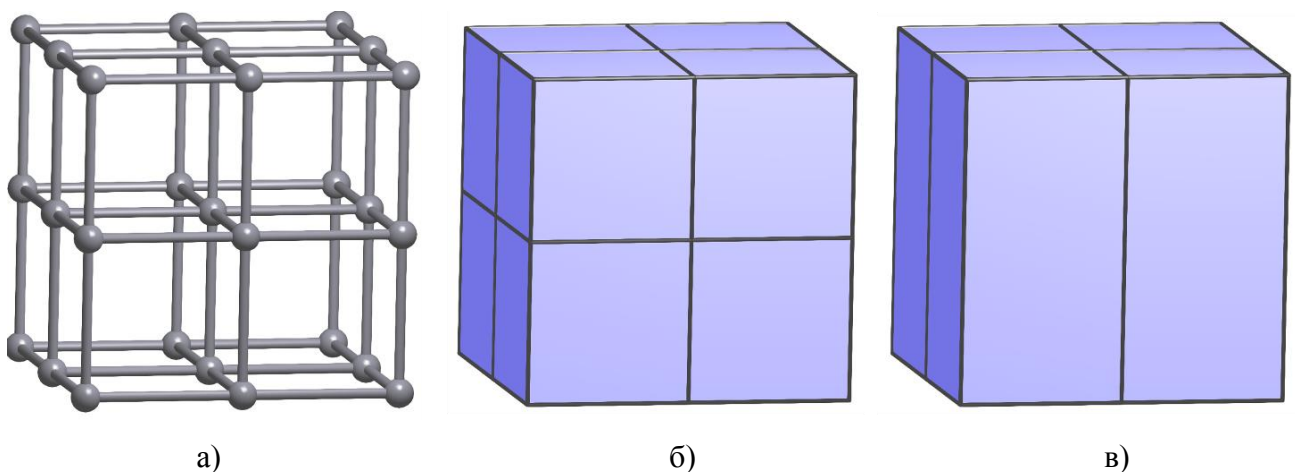
вершины и связыванием их посредством рёбер, проходящих через кольца данных тайлов (рис. 32в).



**Рис. 32.** Тайлинг сетки **bnn** (а), дуальный к нему тайлинг (б) и схема его построения (в).

Каждому тайлингу соответствует сетка, образованная совокупностью вершин и рёбер его тайлов (рис. 31б, 32в). Однако обратное утверждение неверно. Сетка может быть производной от тайлинга только тогда, когда в ней можно выбрать набор простых циклов таким образом, что каждое ребро сетки будет встречаться, по крайней мере, в трех из них, и циклы могут быть натянуты на непересекающиеся грани так, что совокупность всех граней поделит пространство на тайлы. В качестве примера, где не выполняются данные условия, можно привести самокатенированные сетки, кольца которых переплетаются друг с другом.

В общем случае, если сетка может быть разбита на тайлы, то это можно сделать не ограниченным числом способов. Иными словами, сетке соответствует бесконечное количество тайлингов (рис. 33).



**Рис. 33.** Прimitивная кубическая сетка (а) и некоторые из возможных вариантов её тайлингов (б, в).

В работе [193] было показано, что из всех возможных разбиений сетки можно выделить одно особенное, так называемый натуральный тайлинг. Для данной цели был предложен следующий набор правил:

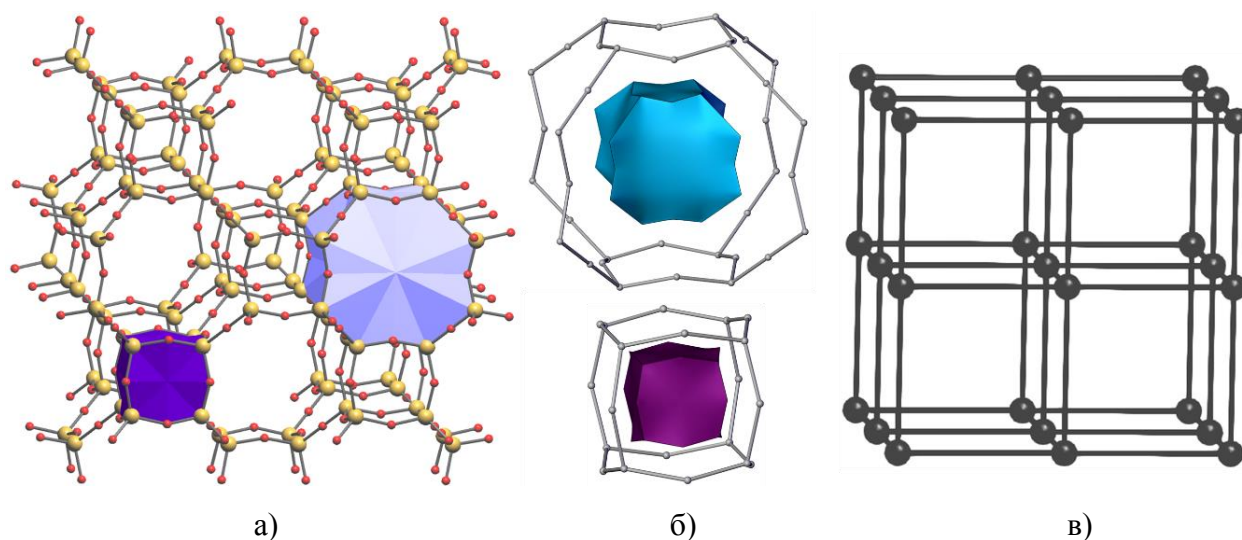
- симметрия тайлинга должна совпадать с симметрией сетки (рис. 33а, б);
- грани тайлов должны быть сильными кольцами (циклами, не являющимися суммой меньших по размеру циклов) (рис. 33б);
- тайл не должен содержать сильных колец, которые не являются его гранями, в случае если они не пересекаются с другими такими же кольцами (рис. 33б, в);
- когда вышеописанные правила приводят к множественным вариантам разбиения из-за пересекающейся пары сильных колец, выбирается вариант с меньшим по размеру кольцом. В случае если пересекающиеся кольца имеют эквивалентный размер, то отбрасываются оба варианта;
- предыдущее правило может быть переопределено для тайлов, содержащих перемычки (узкие кольца), все вершины которых имеют отрицательную кривизну.

### **1.5.2. Применение метода тайлинга в кристаллохимии**

Концепция тайлинга нашла широкое применение в кристаллохимии в области систематики [192], сравнения [193] и генерации [189] сеток. Однако наибольшее распространение данный метод получил в анализе кристаллических структур микропористых неорганических соединений.

Натуральный тайлинг структуры можно рассматривать с позиции её разбиения на клетки, которые содержат в себе элементарные (неделимые) полости. Таким образом, тайлы предоставляют информацию о типах и общем количестве внутрискелетных полостей (рис. 34а, б). Более того, грани тайлов являются окнами, которые связывают отдельные полости, а дуальная сетка (сетка, соответствующая дуальному тайлингу), описывает топологию системы каналов (рис. 34в). Данный подход успешно применяется для анализа свободного пространства в цеолитных [4] и металл-органических [194] каркасах.





**Рис. 34.** Каркас цеолита АСО (а), его внутрискруктурные полости (б), представленные в виде тайлов, а также его дуальная сетка (в), описывающая систему каналов.

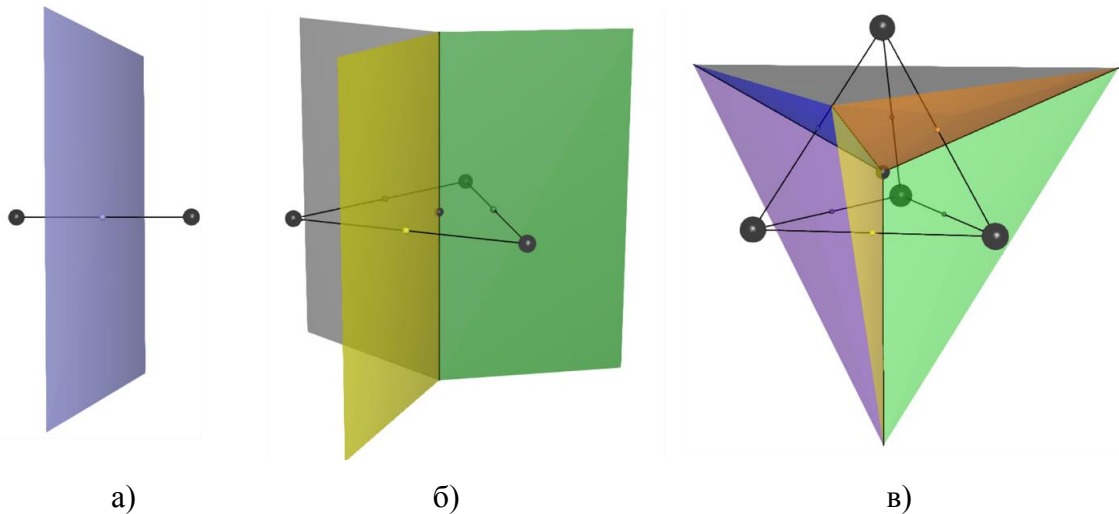
С другой стороны, тайлы могут рассматриваться как вторичные строительные единицы, из которых собирается каркас структуры. Информация о тайлах и способах их связывания в каркасах применяется для дизайна, прогнозирования стабильности и разработки стратегии синтеза цеолитных структур [4, 6, 195].

## **Часть 1.6. Разбиение Вороного и его применение для анализа свободного пространства структуры**

### **1.6.1. Основные определения и свойства разбиения Вороного**

Разбиение Вороного [196, 197] – разбиение пространства для конечного множества объектов, при котором каждый из них ограничен областью пространства (доменом) таким образом, что расстояние от любой точки внутри домена до заключённого в нём объекта не больше расстояния до любого другого элемента множества.

Например, для системы, состоящей из двух точек в евклидовом пространстве, оно делится на две части плоскостью, проходящей перпендикулярно отрезку, соединяющему данные точки, и пересекающей его посередине (рис. 35а). Все точки плоскости равноудалены от двух данных точек, а любая точка пространства вне плоскости принадлежит одному из доменов.

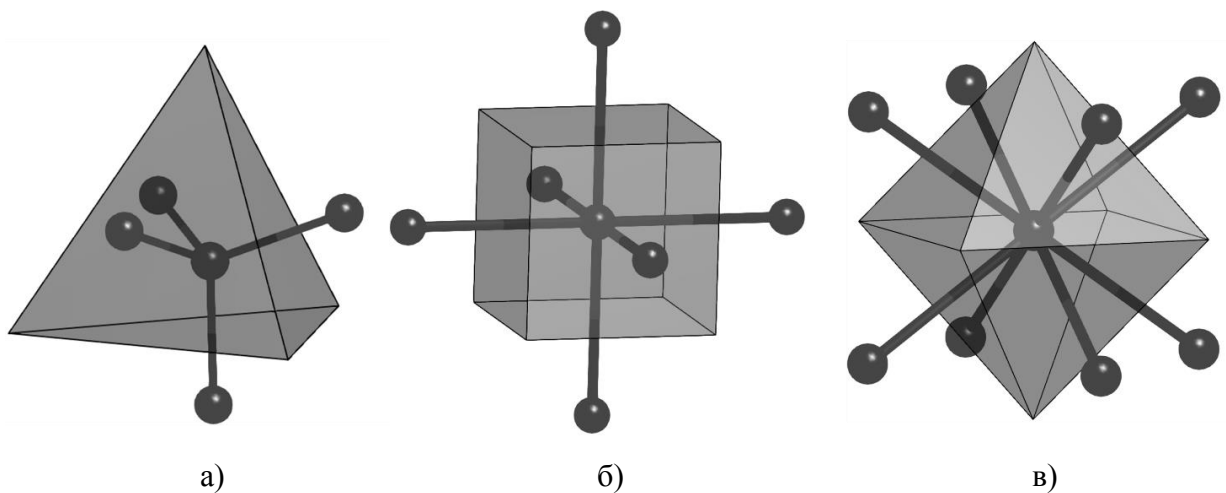


**Рис. 35.** Разбиение Вороного для двух а), трех б) и четырех в) точек в евклидовом пространстве.

В случае трёх точек, не лежащих на одной прямой, пространство делится тремя плоскостями, пересечение которых образует прямую, равноудаленную от данных точек (рис. 35б). Она проходит перпендикулярно плоскости этих точек и пересекает её в центре описанной вокруг них окружности.

Для системы из четырёх точек, не лежащих в одной плоскости, пространство разбивается на четыре части шестью плоскостями (рис. 35в). Прямые, образованные пересечением плоскостей, сходятся в одной точке, соответствующей центру сферы описанной вокруг данной четвёрки точек.

Как можно заметить, области разбиения во всех вышеописанных примерах являются не замкнутыми. Однако если точка окружена четырьмя или более соседями, не лежащими в одной плоскости, то её домен соответствует выпуклому многограннику (полиэдру Вороного). В данном случае границами домена являются не плоскости, а многоугольники (рис. 36).



**Рис. 36.** Полиэдры Вороного, построенные для точек в тетраэдрическом (а); октаэдрическом (б) и кубическом окружении (в).

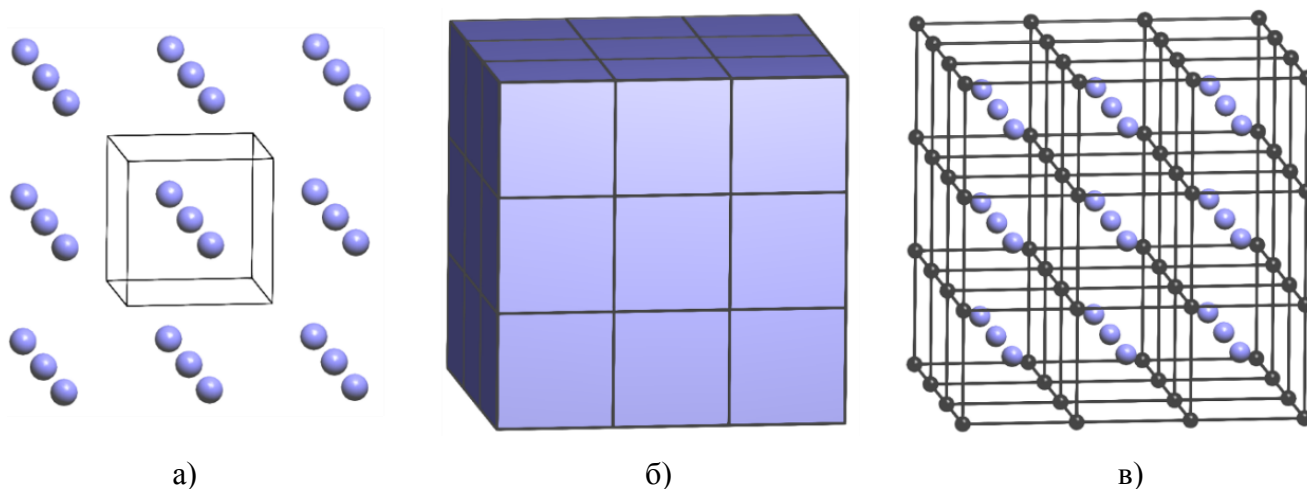
Вершины, ребра и грани полиэдра Вороного принято разделять на «основные» и «неосновные» [196]. К первым относят элементы, удовлетворяющие следующим условиям:

- грань, если она пересекается отрезком, соединяющим пары точек, чьи домены являются смежными по данной грани;
- ребро, если оно пересекает плоскость, образованную точками, чьи домены являются смежными по данному ребру;
- вершину, если она лежит внутри выпуклой оболочки, образованной точками, чьи домены являются смежными по данной вершине.

В противном случае их считают неосновными.

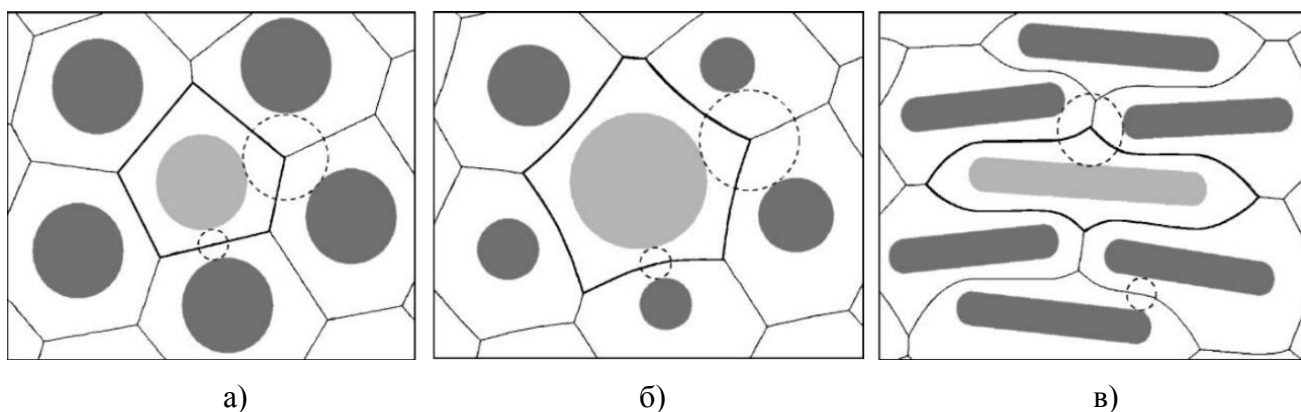
Разбиение Вороного является дуальным к триангуляции Делоне [198], которая разбивает систему точек в евклидовом пространстве на симплексы, вершины которых лежат на поверхности пустых (не содержащих точек) сфер. Каждый тетраэдр, грань и вершина триангуляции Делоне соответствуют вершине, ребру и полиэдру разбиения Вороного. Обратное утверждение выполняется только для невырожденных систем, в которых на всех сферах лежит не более четырёх точек.

Разбиение Вороного для периодической системы точек (рис. 37а) также периодически (рис. 37б), при этом каждый элемент разбиения является выпуклым полиэдром (полиэдром Вороного). Совокупность вершин и ребер полиэдров Вороного формирует бесконечный граф, называемый сеткой Вороного (рис. 37в)



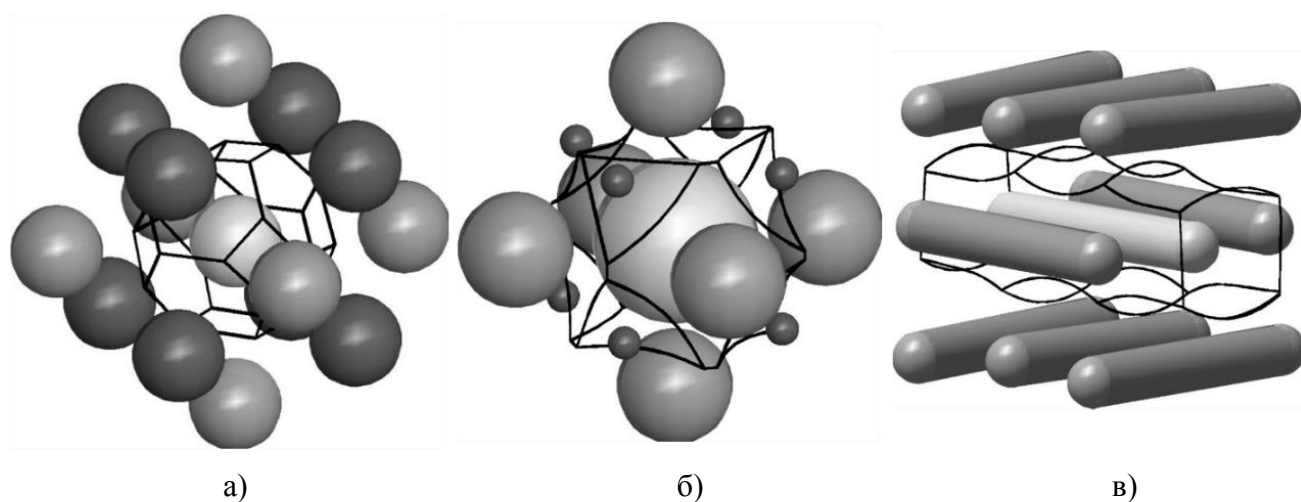
**Рис. 37.** Периодическая система точек (а), её разбиение Вороного (б) и сетка Вороного, образованная вершинами и ребрами полиэдров (в).

Следует также отметить, что разбиение Вороного может быть построено для множества объектов любой геометрической формы (рис. 38) [199–201].



**Рис. 38.** Двумерная иллюстрацию диаграмм Вороного для систем монодисперсных (а) и полидисперсных сфер (б), а также сфероцилиндров (в) [199].

При этом границы доменов не обязательно будут плоскими (рис. 39). Например, для системы различных по размеру шаров элементы разбиения разделяются гиперboloидами вращения (рис. 39б). Кривизна данных поверхностей зависит от разности радиусов и при равной их величине обращается в ноль (рис. 39а). Иными словами, разбиение Вороного для системы шаров равных радиусов эквивалентно разбиению для системы точек.

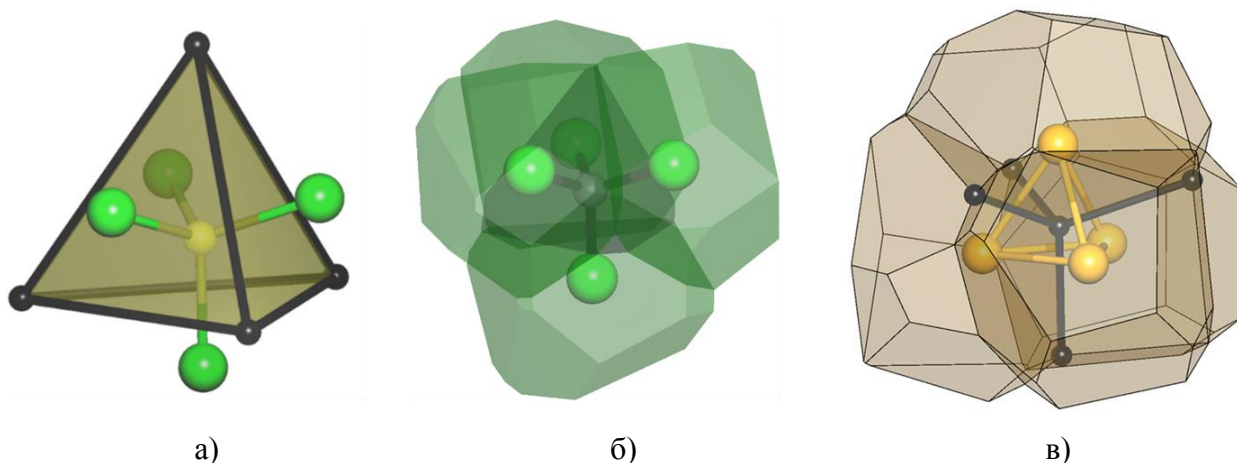


**Рис. 39.** Полиэдры Вороного в системе монодисперсных (а) и полидисперсных сфер (б), а также сфероцилиндров (в) [199].

### 1.6.2. Применение

Разбиение Вороного широко используется для решения различных задач кристаллохимии. В частности, оно может применяться наряду с методом Бейдера [202, 203] и Хиршфельда [204, 205] для нахождения атомных и молекулярных доменов [206], а также для определения их геометрических характеристик. В рамках данной модели пространство, принадлежащее атому, соответствует построенному для него полиэдру Вороного (рис. 40а). Вследствие этого

геометрический образ любой структурной группировки может быть найден как совокупность полиэдров всех её атомов (рис. 40б).



**Рис. 40.** Полиэдры Вороного, построенные для атома углерода (а), атомов молекулы тетрахлорметана (б) и белого фосфора (в) в их кристаллических структурах.

Более того, на основе информации о площади граней атомных полиэдров можно судить о силе межатомных взаимодействий [207]. Наибольшие по площади грани, как правило, соответствуют валентным связям, а наименьшие – слабым взаимодействиям. Данное свойство полиэдров Вороного используется в определении химических связей в кристаллической структуре, а также при расчёте атомных и молекулярных координационных чисел.

Разбиение Вороного также применяется в анализе систем полостей и каналов структуры [143, 144, 146, 208]. Вершины полиэдров Вороного соответствуют точкам, наиболее удалённым от узлов кристаллической решётки (рис. 40в). Они являются центрами симплицальных (тетраэдрических) пустот, которые связаны между собой посредством рёбер полиэдров, проходящих через грани данных симплексов (центров каналов). Таким образом, сетка Вороного, образованная вершинами и рёбрами полиэдров, полностью описывает топологию каналов структуры.

## Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Часть 2.1. Объекты исследования

С целью поиска известных и потенциальных микропористых кристаллических сорбентов, а также установления взаимосвязей между их особенностями строения и сорбционными свойствами были рассчитаны и систематизированы геометрические и топологические параметры систем полостей и каналов в структурах цеолитных каркасов состава  $\text{SiO}_2$ , гипотетических 3-периодических аллотропов углерода и каркасных металл-органических координационных полимеров. Методика расчёта геометрических параметров отдельных внутримолекулярных полостей и её применение для поиска потенциальных США была продемонстрирована на примере гипотетического цеолита ISC-2. Апробация предложенных методов расчёта объёма полостей и каналов производилась на выборке из структур каркасных МОКП, для которых имелись экспериментально измеренные значения пористости [209].

Кроме того, для 18 структур калий-ионных кристаллических проводников был проведён анализ периодических систем каналов их катионных подрешёток с целью поиска карт ионной миграции. Полученные пути миграции были сопоставлены с результатами более точных квантовохимических расчётов.

Создание базы данных строительных единиц осуществлялось с использованием части сформированной ранее выборки структур каркасных МОКП. Основным критерием отбора данных структур являлось возможность их декомпозиции на конечные фрагменты с помощью метода кластерного упрощения (§ 1.1.2.2).

Основной объём необходимой кристаллоструктурной информации (14563 структур) был получен из CSD [40], IZA [130] и ICSD [176]. Дополнительно была отобрана информация по структурам гипотетических 3-периодических аллотропов углерода из доступных литературных источников. Предварительный анализ структур на наличие 3-периодического каркаса и отсутствия в нём разупорядочения выполнялся с помощью программного пакета ToposPro [169]. Количество и классы исследованных соединений представлены в табл. 3.

Таблица 3

Общее количество исследованных структур

<i>Вид исследования</i>	<i>Объекты исследования</i>	<i>Количество структур</i>	<i>Источники кристалло-структурных данных</i>
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 <sub>2</sub>	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	[210]
Декомпозиция структур на строительные единицы. Систематика составов и топологий связывания SE	каркасные МОКП	8755	CSD

## Часть 2.2. Методы исследования

### 2.2.1. Методы расчёта характеристик пористости

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.

#### 2.2.1.1. Поиск периодических систем каналов

Основная идея данного подхода заключается в итерационном отбрасывании симплициальных полостей и окон (каналов) с наименьшими линейными размерами. Значения их радиусов ( $R$ ) вычисляются как кратчайшие расстояния от вершин и рёбер сетки Вороного до атомов структуры с учётом их ван-дер-Ваальсовых радиусов:

$$R_j = \min(d_k - R_{ВДВ(k)}), \quad (5)$$

где  $d_k$  – расстояние до  $k$ -го атома, а  $R_{ВДВ(k)}$  – его ван-дер-Ваальсовый радиус.

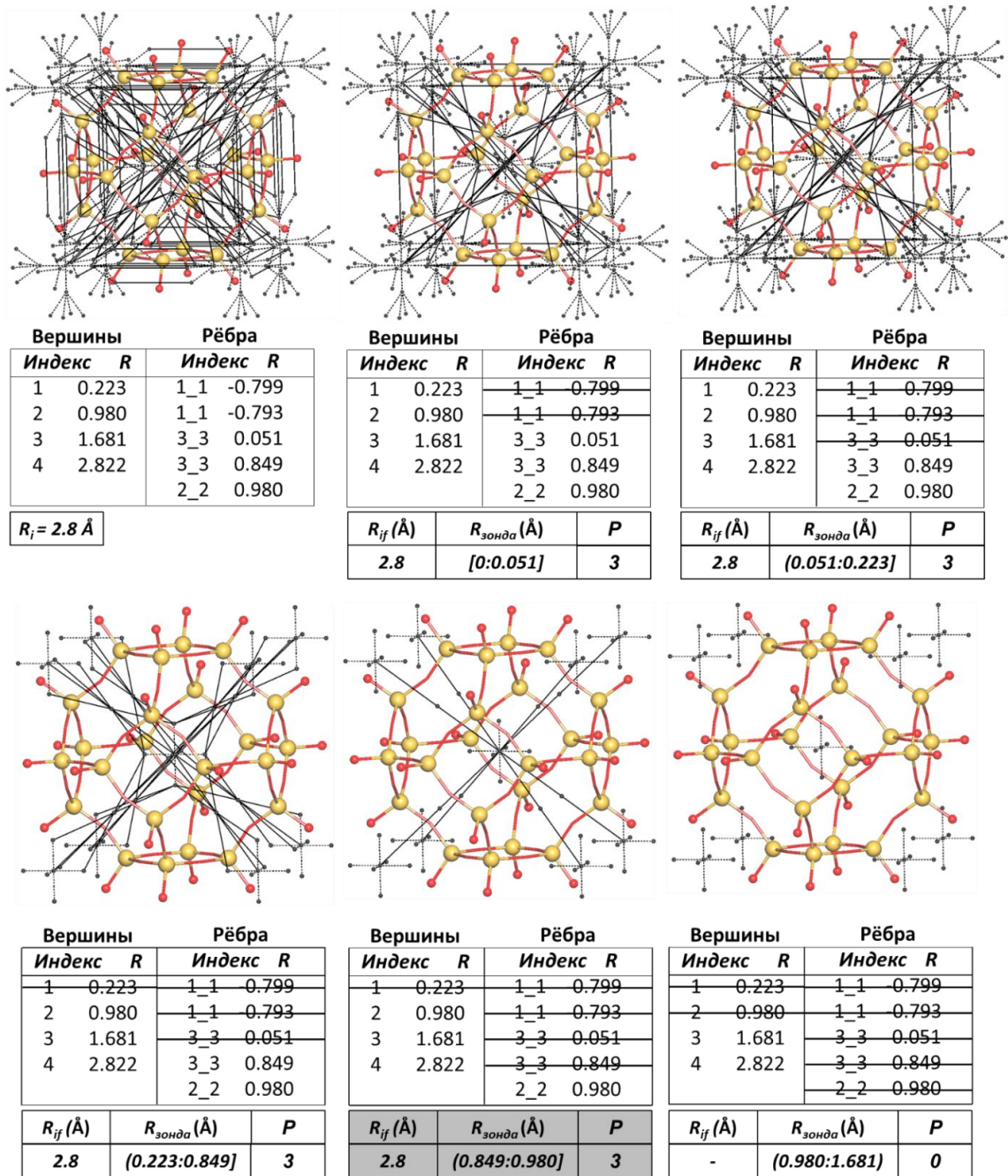
Следует отметить, что не все вершины и ребра располагаются в центрах полостей и каналов структуры, так как часть из них может находиться внутри ван-дер-Ваальсовых сфер атомов. Данные элементы сетки имеют отрицательные значения  $R_j$  и должны игнорироваться при оценке геометрии пор.

Удаление из сетки Вороного узлов и ребер с радиусами меньшими заданного радиуса сферического зонда ( $R_j < R_{зонда}$ ) позволяет выделить подсетку, соответствующую системе пор, способных вместить в себя молекулы заданного размера ( $R_{зонда}$ ). При этом исходная 3-периодическая сетка Вороного может распасться на ряд подсеток. Все полученные конечные фрагменты должны быть также удалены, так как они соответствуют изолированным полостям, которые не участвуют в процессе сорбции. Оставшиеся периодические подсетки характеризуют доступные для миграции заданной молекулы зонда системы каналов.

Поэтапное увеличение  $R_{зонда}$  неизбежно приводит к уменьшению периодичности подсеток Вороного (рис. 41). Таким образом, могут быть найдены предельные значения  $R_{зонда}$ , при которых все еще сохраняется периодичность доступных (широчайших для заданной периодичности  $P = 1-3$ ) систем каналов. Геометрические характеристики широчайшей системы каналов  $R_{if}$  и  $R_f$  определяются как максимальное и минимальное значение  $R_j$  для совокупности вершин и рёбер,



соответствующей подсетки Вороного.  $R_i$  находится как максимальное значение  $R_j$  вершин исходной сетки Вороного.



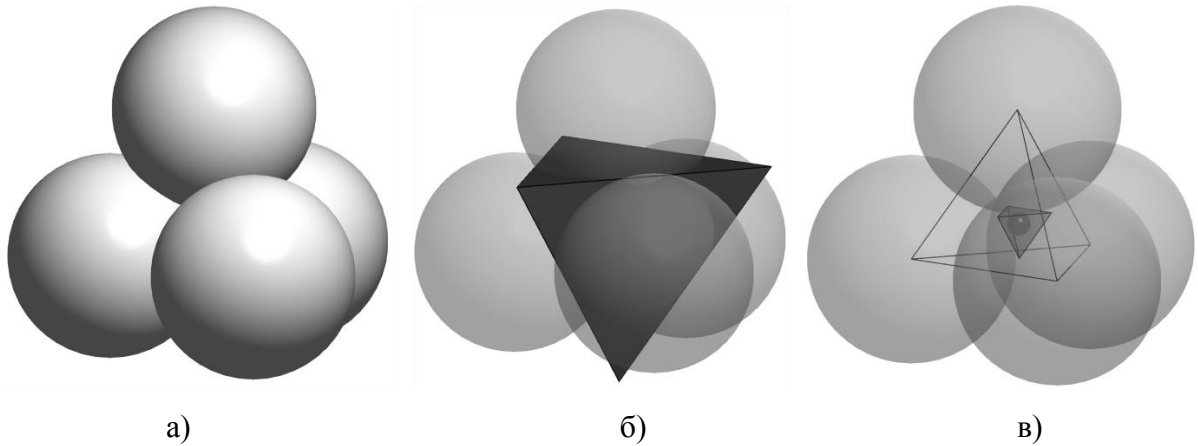
**Рис. 41.** Схема поиска подсетки Вороного, соответствующей широчайшей системе каналов в каркасе содалита. Для каждой подсетки дана информация о радиусах  $R$  входящих в неё вершин и рёбер, а также радиусе наибольшей вложенной сферы ( $R_{if}$ ), и периодичности ( $P$ ).

Вычеркнутые из общего списка вершины и рёбра соответствуют полостям и каналам, не доступным для сферического зонда с заданным радиусом ( $R_{зонда}$ ).

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.

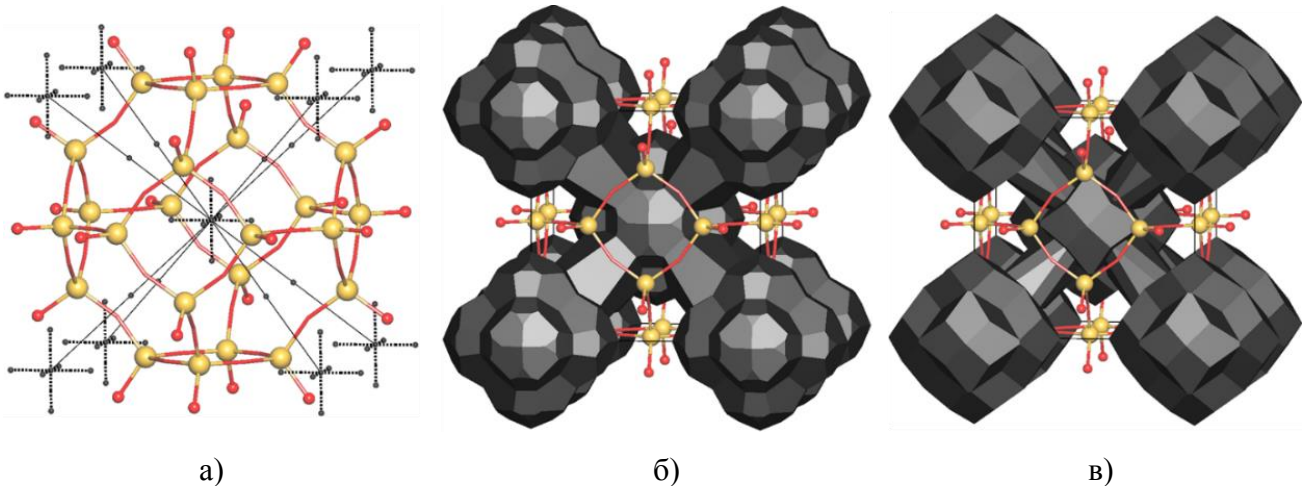
### 2.2.1.2. Метод расчёта геометрии пор и каналов

Геометрические характеристики отдельно взятых пор и систем каналов рассчитываются исходя из геометрического образа совокупности образующих их симплициальных пустот. Данный образ строится из модифицированных полиэдров Вороного узлов сетки Вороного, грани которых сдвигаются до ван-дер-Ваальсовых поверхностей атомов (рис. 42).



**Рис. 42.** Симплициальная полость, образованная четвёркой атомов (а) и её геометрический образ, аппроксимированный полиэдром Вороного (б) и модифицированным полиэдром, чьи грани сдвинуты до ван-дер-Ваальсовой поверхности атомов (в).

В рамках данной модели вычисление объёма ( $V_{кан}$ ) и площади ( $S_{кан}$ ) системы каналов производится суммированием объёма и площади внешних граней, модифицированных ПВ построенных для узлов соответствующей подсетки Вороного (рис. 43).



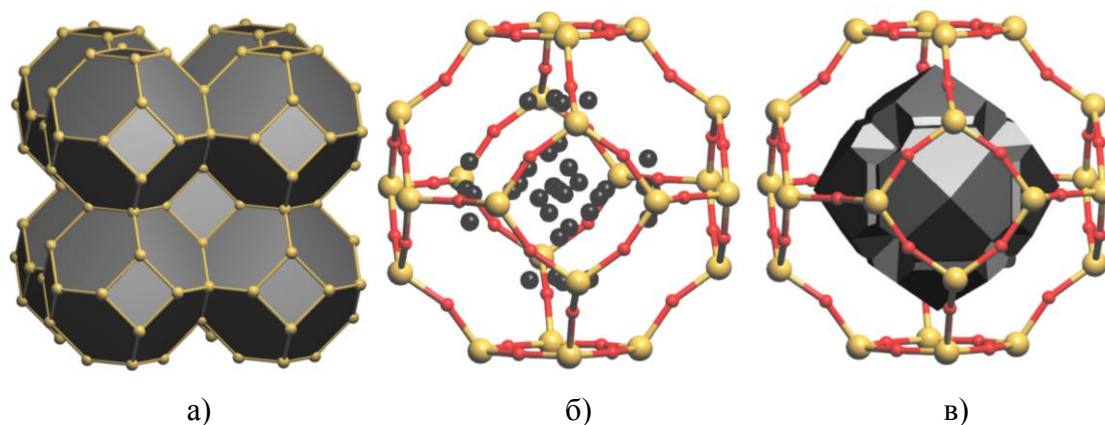
**Рис. 43.** (а) Подсетка Вороного, соответствующая широчайшей системе каналов в содалитном каркасе; (б) ПВ, построенные для узлов подсетки Вороного; (в) модифицированные ПВ, внешние грани которых сдвинуты до ван-дер-Ваальсовой поверхности каркаса.

Информация о доступном объёме системы каналов может быть использована для оценки ёмкости микропористого кристаллического вещества, по отношению к конкретному сорбату:

$$\alpha = \frac{R T}{P N_A} \cdot \frac{V_{\text{пор}} \rho}{V_{\text{мол}} V_{\text{ячейки}}}, \quad (6)$$

где  $\alpha$  – 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;  $\rho$  – плотность заполнения пор сорбента молекулами сорбата.

Аналогичным образом осуществляется расчёт геометрии отдельных полостей (рис. 44). Принадлежность симплициальной пустоты к конкретной полости определяется по условию вхождения ближайших к соответствующей вершине атомов в состав структурной группировки (клетки), содержащей данную полость (рис. 44б). Поиск и классификация полостей и клеток, в свою очередь, производится с помощью алгоритма разбиения пространства на тайлы (рис. 44а), реализованного в комплексе программ ToposPro.



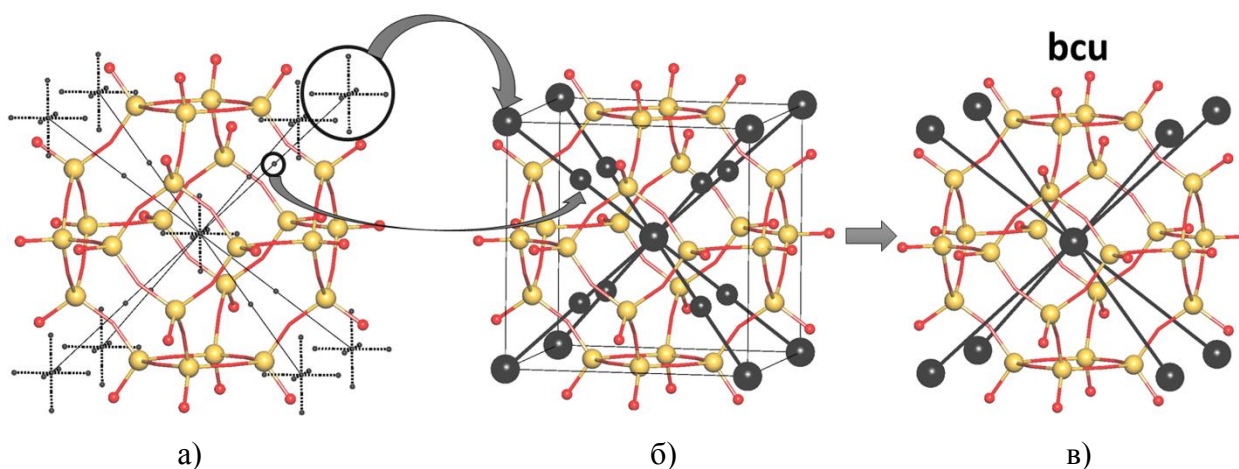
**Рис. 44.** (а) Натуральный тайлинг сетки содалитного каркаса; (б) фрагмент каркаса, отвечающий тайлу **t-toc**, с соответствующими ему узлами сетки Вороного; (в) геометрический образ полости.

Одним из возможных приложений данного метода является направленный поиск потенциальных структуронаправляющих агентов с целью синтеза структуры цеолита с заданной топологией каркаса. Он выполняется путём выбора органической молекулы или иона, сопоставимых по размеру и форме одному из типов полостей цеолитного каркаса. Основными критериями, по которым происходит отбор потенциальных СНА – 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.

### 2.2.1.3. Классификация систем каналов

Одним из важнейших преимуществ использования сеток Вороного в описании систем каналов является возможность их топологической классификации. Это позволяет систематизировать различные кристаллические сорбенты по критерию схожести структуры пор. Классификация производится путем расчета инвариантов сеток, которые сравниваются с коллекцией известных топологических типов (ToposPro TTD Collection). Однако сложность большинства сеток Вороного не позволяет найти сходство между ними. Тем не менее, они могут быть значительно упрощены путем кластеризации узлов по принадлежности к отдельным внутрискруктурным полостям (рис. 45). Предложенное нами разбиение сетки Вороного на кластеры может быть получено посредством разделения её рёбер на «основные» и «неосновные», соответствующие меж- и внутрискластерным связям (рис. 45а).

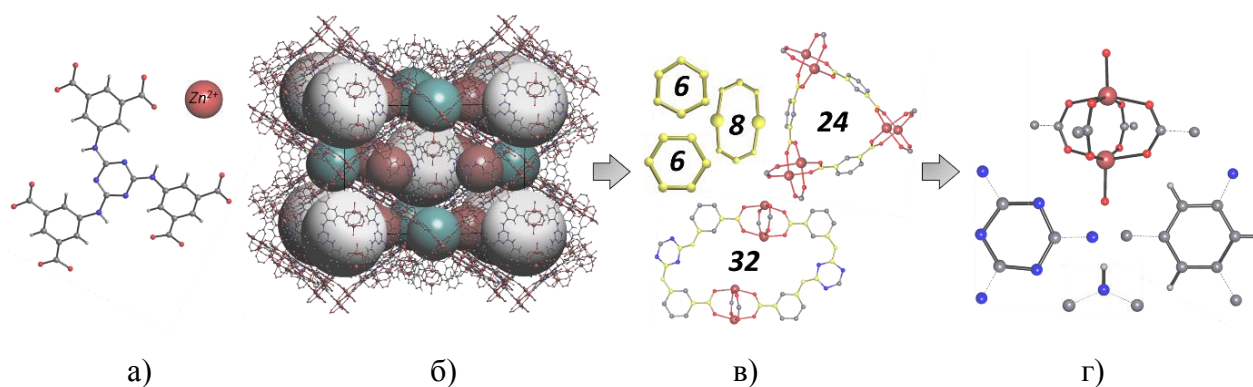
Стягивание полученных кластеров в центры тяжести и связывание их основными ребрами дает представление системы каналов в виде графа (рис. 45б), который дополнительно упрощается путём удаления 2-координированных узлов (рис. 45в). Полученная сетка описывает способ связывания отдельных полостей посредством системы каналов в кристаллической структуре.



**Рис. 45.** Подсетка Вороного, соответствующая широчайшей периодической системе каналов в структуре содалита (а), её упрощённое (б) и вторично упрощённое представление (в).

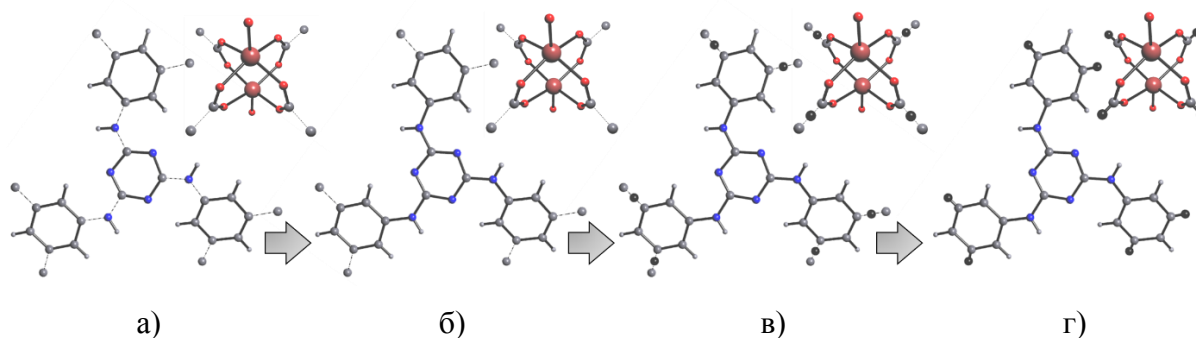
### 2.2.2. Декомпозиции структуры на строительные единицы

Предложенный в данной работе метод декомпозиции структуры на СЕ основан на алгоритме кластеризации (§ 1.4.2, рис. 46). На первом шаге данного алгоритма производится расчёт периодичности и удаление всех непериодических группировок. Оставшиеся из них (цепочки, слои, каркасы) подвергаются декомпозиции на кластеры по условию (4).



**Рис. 46.** 2,4,6-трис(3,5-дикарбоксилат-фениламино)-1,3,5-триазин ион (L) и катион цинка (а); структура  $[Zn_3(L)(H_2O)_3]$  [211] (б); кратчайшие циклы (в); кластеры, полученные обрывом связей, принадлежащих 24- и 32-членным кратчайшим циклам (г).

Смежные кластеры, не имеющие в своём составе атомов металла, объединяются друг с другом (рис. 47а, б). Заключительным шагом данной процедуры является расчёт положения точек связывания полученных строительных единиц. Координаты данных точек определяются как центры оставшихся межкластерных связей (рис. 47в, г).



**Рис. 47.** Кластеры структуры  $[Zn_3(L)(H_2O)_3]$ , где L – 2,4,6-трис(3,5-дикарбоксилат-фениламино)-1,3,5-триазин ион (а); объединённые кластеры (б); точки связывания (в); СЕ (г).

### 2.2.3. Сборка металл-органических каркасов

Сборка новых структур микропористых металл-органических каркасов проводилась посредством программы AuToGraFS [62]. В качестве источников исходных данных для построения структур использовались созданная нами база данных строительных единиц и база данных сеток RCSR [177].

### 2.2.4. Оптимизация геометрии и расчёт энергии кристаллических структур

Оптимизация геометрии и расчёт энергий структур цеолитов и МОКП проводилась в рамках метода молекулярной механики, реализованного в программном пакете Gulp [212]. В качестве потенциалов для цеолитов и МОКП использовались силовые поля, предложенные в работах [213] и [214] соответственно.

## Часть 2.3. Результаты исследования

### 2.3.1. Параметры пористости кристаллических сорбентов

В результате геометрико-топологической систематики полостей и каналов в структурах 13725 каркасных МОКП, 239 цеолитов состава  $\text{SiO}_2$  и 522 3-периодических аллотропов углерода в каждом из перечисленных классов веществ были найдены соответственно 4854, 209 и 44 потенциальных микропористых кристаллических сорбентов. Значения общей пористости, радиусов наибольших внутримолекулярных полостей, а также периодичность, максимальные и минимальные радиусы сечения систем каналов (доступных для заданных диапазонов размеров молекул зонда) для ряда данных веществ приведены в табл. П.1, П.2, П.4 и П.5 (в приложении). Также для широчайших систем каналов указаны их топологические типы.

Наиболее полные данные по рассчитанным характеристикам пористости цеолитов и каркасных МОКП [215] представлены на веб-сайте (<http://sctms.ru/>) и приложении к публикации [216].

Найденные взаимосвязи между геометрико-топологическими параметрами и сорбционными свойствами МОКП обсуждаются в главе (§ 3.3.3).

### 2.3.2. Потенциальный структуронаправляющий агент для гипотетического цеолита ISC-2

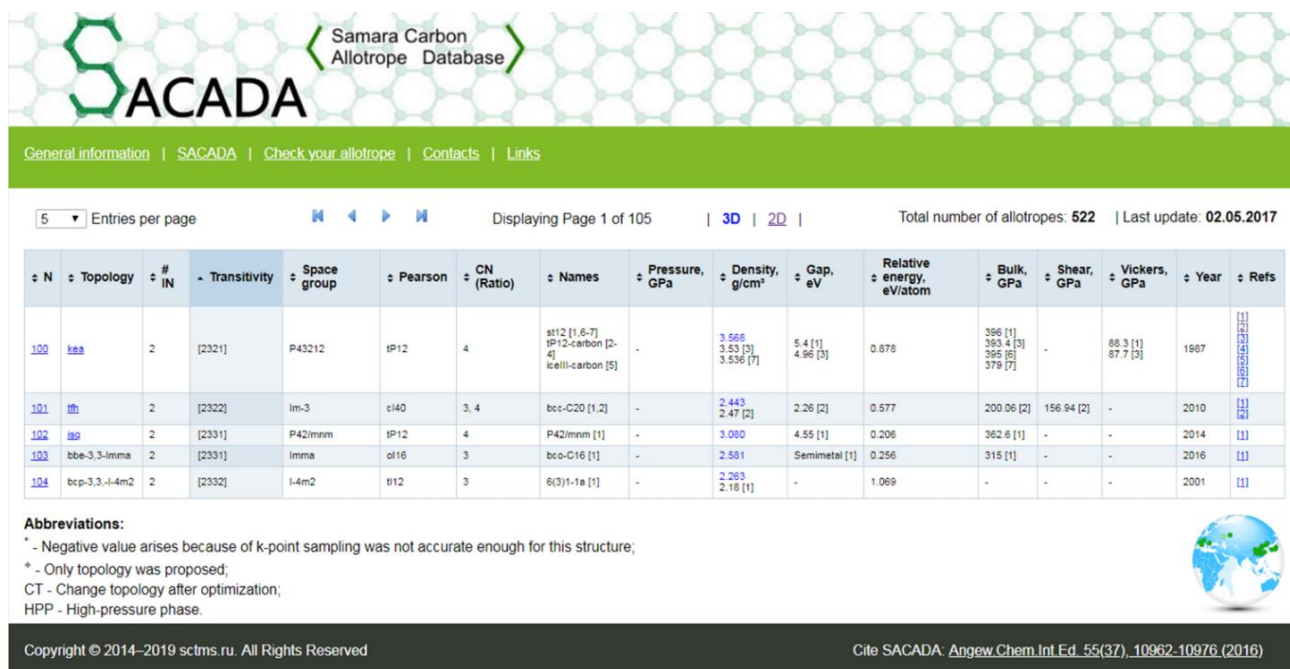
Согласно результату разбиения сетки цеолита ISC-2 на тайлы, его каркас содержит четыре типа внутримолекулярных полостей, геометрические характеристики которых приведены в (3.5.3.2. Сравнения объёмов, вторых и главных моментов инерции всех имеющихся в базе данных ТТМ молекул с геометрическими параметрами наибольшей полости тайла **t-isc-2** показало, что молекула  $4-[(2R,3S,4R,5S,10S,11R,12S,13R)-4,11,12\text{-трис(пиридин-4-ил)пентацикло} [12.2.2.2^6,^9.0^2,^5.0^{10,13}] \text{икоса-1(16),6,8,14,17,19-гексан-3-ил}] \text{пиридина} [217]$  имеет наибольшее стерическое соответствие с данной полостью. Таким образом, найденная молекула потенциально может выступать в качестве США при синтезе цеолита ISC-2 [218].

### 2.3.3. Калий-ионные кристаллические проводники

Проведён расчёт барьеров и траекторий возможных путей миграции катионов калия в 18 структурах известных К-ионных проводников. Полученные результаты [219] находятся в хорошем согласии с результатами расчёта методом упругой эластичной ленты в рамках теории функционала плотности (табл. П6).

### 2.3.4. Систематика 3-периодических структур углерода

Информация по 522 уникальным гипотетическим и существующим 3-периодическим структурам аллотропов углерода полученная в результате анализа свыше 1000 литературных источников представлена нами в виде веб-базы данных SACADA (Samara Carbon Allotrope Database) [220, 221], размещённой на веб-сайте <http://sacada.sctms.ru> (рис. 48).



The screenshot shows the SACADA website interface. At the top, there is a logo for SACADA (Samara Carbon Allotrope Database) and a navigation bar with links: General information, SACADA, Check your allotrope, Contacts, Links. Below the navigation bar, there is a search bar and a table of carbon allotropes. The table has the following columns: # N, Topology, # IN, Transitivity, Space group, Pearson, CN (Ratio), Names, Pressure, Density, Gap, Relative energy, Bulk, Shear, Vickers, Year, and Refs. The table displays several entries, including those with topologies like kaa, fh, hp, bbe-3,3-Imma, and bcp-3,3-1-4m2. Below the table, there are abbreviations: \* - Negative value arises because of K-point sampling was not accurate enough for this structure; \* - Only topology was proposed; CT - Change topology after optimization; HPP - High-pressure phase. At the bottom, there is a copyright notice: Copyright © 2014–2019 sctms.ru. All Rights Reserved and a citation: Cite SACADA: Angew.Chem.Int.Ed. 55(37), 10962–10976 (2016).

# N	Topology	# IN	Transitivity	Space group	Pearson	CN (Ratio)	Names	Pressure, GPa	Density, g/cm <sup>3</sup>	Gap, eV	Relative energy, eV/atom	Bulk, GPa	Shear, GPa	Vickers, GPa	Year	Refs
100	kaa	2	[2321]	P43212	tP12	4	tI12 [1,6-7] tP12-carbon [2-4] tC111-carbon [5]	-	3.568 3.53 [3] 3.536 [7]	5.4 [1] 4.96 [3]	0.878	396 [1] 393.4 [3] 395 [6] 379 [7]	-	88.3 [1] 87.7 [3]	1987	[1] [2] [3] [4] [5] [6] [7]
101	fh	2	[2322]	Im-3	cI40	3, 4	bcc-C20 [1,2]	-	2.443 2.47 [2]	2.26 [2]	0.577	200.06 [2]	156.94 [2]	-	2010	[1] [2]
102	hp	2	[2331]	P42/mmm	tP12	4	P42/mmm [1]	-	3.080	4.55 [1]	0.206	362.6 [1]	-	-	2014	[1]
103	bbe-3,3-Imma	2	[2331]	Imma	oI16	3	bcc-C16 [1]	-	2.591	Semimetal [1]	0.256	315 [1]	-	-	2016	[1]
104	bcp-3,3-1-4m2	2	[2332]	1-4m2	tI12	3	6(3)1-18 [1]	-	2.283 2.18 [1]	-	1.069	-	-	-	2001	[1]

**Abbreviations:**  
 \* - Negative value arises because of K-point sampling was not accurate enough for this structure;  
 \* - Only topology was proposed;  
 CT - Change topology after optimization;  
 HPP - High-pressure phase.

Copyright © 2014–2019 sctms.ru. All Rights Reserved  
 Cite SACADA: Angew.Chem.Int.Ed. 55(37), 10962–10976 (2016)

Рис. 48. Скриншот веб-базы данных SACADA.

SACADA содержит информацию о наименованиях, структурных данных, топологических типах и физических свойствах аллотропов углерода. Кристаллоструктурные данные (пространственная группа структуры, её параметры элементарной ячейки, типы и координаты атомов, а также валентные связи между ними), хранятся в базе в формате CIF (Crystallographic Information File). Наиболее симметричные вложения базовых сеток аллотропов углерода представлены в том же виде.

Рассчитанные топологические характеристики углеродных структур включают в себя наименование топологического типа базовой сетки, её пространственную группу в максимально симметричном вложении, символ Пирсона [222], транзитивность, а также число топологически неэквивалентных узлов и их координационные числа.

Среди физических свойств аллотропов углерода в SACADA указаны плотность (г/см<sup>3</sup>), ширина запрещенной зоны (эВ), объёмный модуль упругости (ГПа), модуль сдвига (ГПа), твердость по Виккерсу (ГПа), давление (ГПа), при котором структура является термодинамически стабильной и энергия образования относительно алмаза в расчёте на один атом углерода (эВ/атом).

Библиографические данные оформлены в виде HTML файлов, содержащих выходные данные литературных первоисточников - название журнала (издательства), год публикации, том, страницу, краткое содержание работы и идентификатор цифрового объекта DOI (Digital Object Identifier).

### 2.3.5. База данных строительных единиц каркасных МОКП

Информация о 8187 уникальных строительных единицах, полученных декомпозицией 8755 структур каркасных МОКП, представлена в виде базы данных SBUD (Structural Building Units Database) [224] сервиса SBU (рис. 49) клиента TORIS (<https://topospro.com/software/toris>).

Row	Composition	Isomer Count	Composition Count
1	C4O8Cd2	10	83
2	C2O4Ag2	10	10
3	C4O8Co2	36	36
4	C4O8Zn2	37	37
5	C4O8Zn3	3	3
6	C4O8Ni2	4	19
7	Ag1	4	113
8	C2O4Cd1	4	77
9	C4O8Cu2	3	89
10	C1O2Cd1	3	13
11	C1O2Cu1	3	6
12	C3O6Zn2	3	7
13	C1O2Ag1	3	5
14	C1O1	3	5
15	C2O4Cu2	3	22
16	C3O6Mn2	3	3

Рис. 49. Скриншот главного окна базы данных SBUD в клиенте TORIS.

Структурные данные хранятся в базе в виде информации об атомах, входящих в состав строительных единиц, их типах и координатах, а также химических связях, в которых они принимают участие. Помимо этого, SBUD содержит данные о встречаемости (с указанием уникального идентификатора структуры в базе CSD), способах связывания, топологиях (представленных конечными графами), составах и изомерах строительных единиц.

На основе информации из полученной базы данных проведён дизайн трёх новых структур микропористых МОКП (§ 3.3.5).

### 2.3.6. Новые методы и их программные реализации

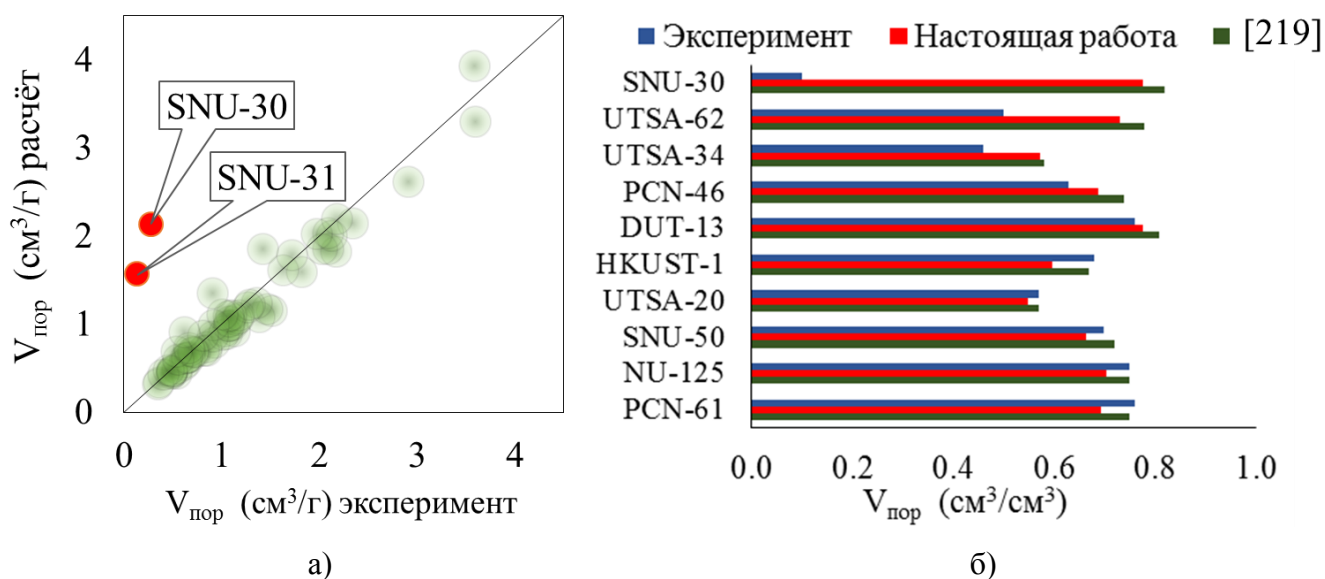
Предложенные численные методы анализа полостей и каналов в кристаллических структурах, а также алгоритм декомпозиции структур на строительные единицы были имплементированы на языке программирования Python 2.0 (<https://www.python.org/>) в виде программ ChannelAnalyzer и MOFsDecompositor.



### Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### Часть 3.1. Апробация метода расчёта пористости

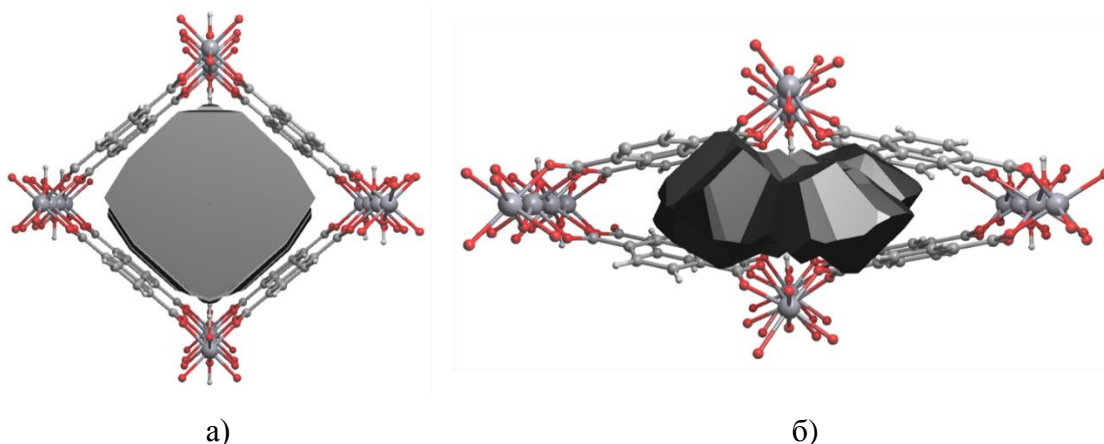
Вычисленные по предложенному нами методу значения объемов пор для 70 структур МОКП хорошо согласуются (рис. 50а) со значениями пористости, полученными методом газосорбционной порометрии [209]. Среднее отклонение рассчитанных величин от эмпирических составляет 11%. Наибольшие расхождения с экспериментом имеют значения пористости, рассчитанные для МОКП SNU-30  $[\text{Zn}_2(\text{TCPBDA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 30\text{DMF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , где TCPBDA – *N,N,N',N'*-тетраakis(4-карбоксифенил)бифенил-4,4'-диамин, а DMF – *N,N*-диметилформаид и SNU-31  $[\text{Zn}_2(\text{TCPBDA})(\text{L})] \cdot 23\text{DMF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , где L – 3,6-ди(4-пиридил)-1,2,4,5-тетразин. Данные 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. 50.** (а) Корреляции общего объема пор ( $V_{\text{пор}}$ ) для 70 структур МОКП, определенных из изотерм сорбции  $\text{N}_2$  [209] с рассчитанными значениями; (б) сравнения пористости для 10 структур МОКП, вычисленной по представленному в данной работе и предложенному ранее [223] методу.

Погрешность численной оценки свободного пространства, как правило, связана со структурной гибкостью исследуемого вещества. Данный фактор привносит неопределённость в выбор конфигурации структуры, по которой будет производиться расчёт пористости (рис. 51).

Однако эту неопределённость можно преодолеть использованием усреднённого по всем конфигурациям объёма пор.



**Рис. 51.** Фрагменты каркаса сорбента MIL-53  $[Al^{III}(OH)(L)]$ , где L – 1,4-бензолдикарбоксилат ион с открытыми [225] (а) и закрытыми [226] (б) порами.

Хорошее согласие расчётных и измеренных значений пористости свидетельствует не только о правильном выборе системы ван-дер-Ваальсовых радиусов [138], но и корректности предложенных алгоритмов вычисления геометрии пор и поиска доступных для миграции заданной молекулы каналов. Последний фактор напрямую влияет на вычисляемые значения ёмкости сорбента по отношению к конкретному сорбату. В случае наличия в структуре сорбента большого количества малых по размеру и изолированных полостей величины общего и доступного для сорбата объёмов могут значительно отличаться (табл. 4.).

**Таблица 4**

Сравнения значений объёма пор ( $V_{пор}$ ) микропористых сорбентов [209], определенных из изотерм сорбции  $N_2$  с вычисленными значениями  $V_{пор}$ , доступного для молекул  $N_2$ , и общим  $V_{пор}$

Сорбент	Код структуры в базе данных CSD	Эксперимент	Расчёт	
		$V_{пор}$ (см <sup>3</sup> /г)	$V_{пор}$ (см <sup>3</sup> /г), доступный для $N_2$	Общий $V_{пор}$ (см <sup>3</sup> /г)
DUT-9	WAGQAY	2.18	2.19	2.37
DUT-6	SUKXUS	2.09	2.03	2.20
DUT-13	EHJAH	1.98	2.02	2.20
MOF-177	ERIRIG	1.72	1.78	1.96
PCN-66	VUJBOS	1.63	1.61	1.83
SDU-7	ZEJDID	1.10	1.09	1.25
IRMOF-3	EDUSUR	1.07	1.09	1.34
Zn-MOF-74	ORIVOC	0.41	0.42	0.51

Вычисленные по разработанной нами методике геометрические характеристики свободного пространства также хорошо согласуются с результатами ранее предложенных [223] численных методов оценки пористости кристаллических структур (рис. 50б). Однако по сравнению с ними предложенные нами методы позволяют проводить многоуровневый геометрико-топологический анализ систем каналов кристаллических структур, а также осуществлять оценку геометрических характеристик отдельных полостей.

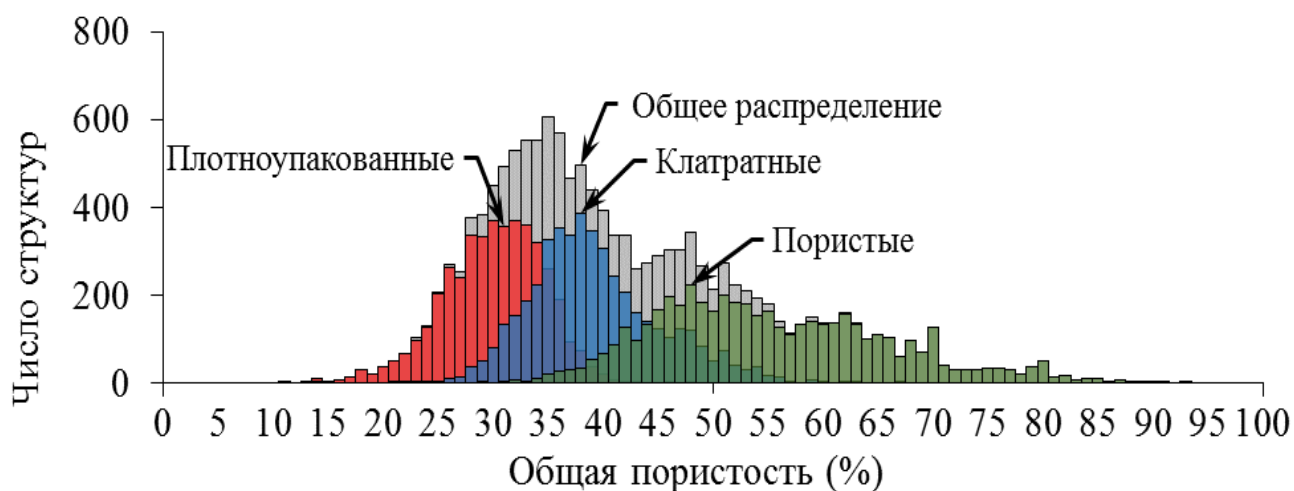
### **Часть 3.2. Сравнение экспериментальной и расчётной ёмкости сорбента НКУСТ-1**

Корректное проведение численной оценки ёмкости сорбата по отношению к конкретному газу возможно только при наличии информации об объёме доступных пор и плотности их заполнения молекулами сорбента. Как было показано в § 3.1, объём доступных систем каналов кристаллических материалов можно рассчитать с достаточно высокой точностью. Однако нахождение возможных упаковок молекул в полостях сорбента является нетривиальной задачей. Данная характеристика зависит от множества факторов, включая форму молекулы и пор сорбента. Более того, при наличии сильных взаимодействий сорбат-сорбент или активных центров адсорбции, плотность заполнения будет неравномерной. Тем не менее, при высоких давлениях, для грубой оценки предельного значения ёмкости можно предположить, что заполнение пор происходит равномерно, по принципу плотнейшей упаковки. Например, полученная нами оценка верхнего значения величины сорбции метана для сорбента НКУСТ-1  $[\text{Cu}_3(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ , где L – 1,3,5-бензолтрикарбоксилат ион [227], вычисленная по формуле (6) (при этом принималось, что молекулы метана имеют форму сфер с радиусом  $2.3\text{Å}$ ), составила  $274\text{ см}^3/\text{см}^3$ , что хорошо согласуется с эмпирическим значением предельной ёмкости  $263\text{ см}^3/\text{см}^3$  [227], в пересчёте на стандартные  $T$  и  $P$ .

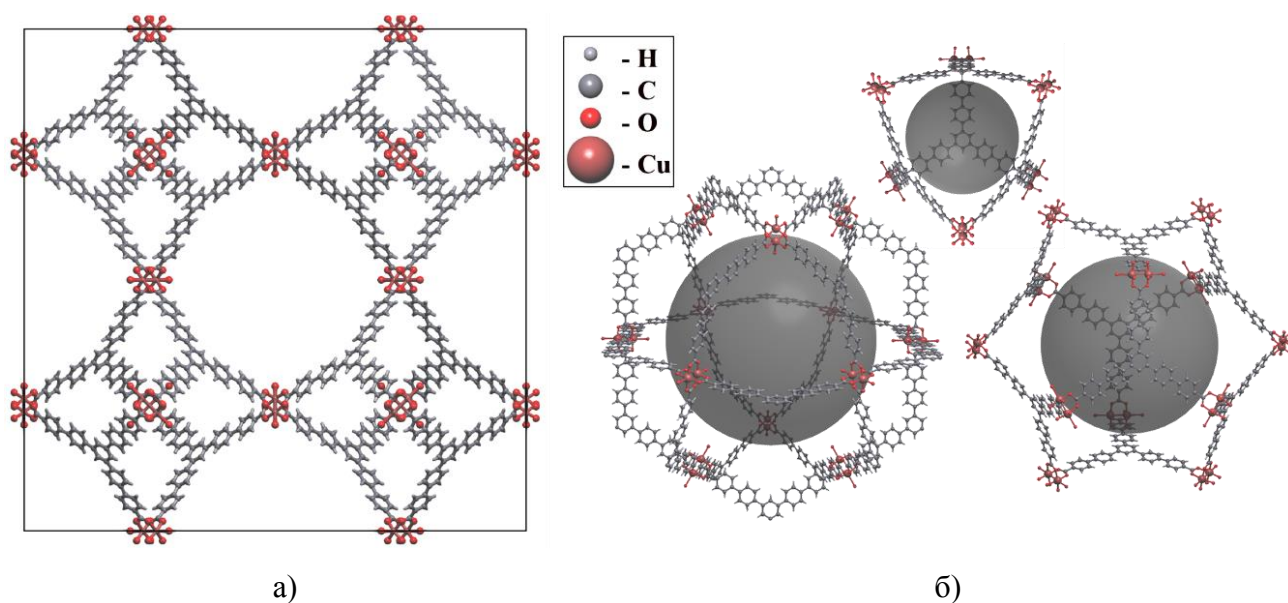
### Часть 3.3. Каркасные металл-органические координационные полимеры

#### 3.3.1 Систематика полостей и каналов в структурах металл-органических координационных полимеров

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. 52). Наибольшее значение пористости имеет сорбент MOF-399 [Cu<sup>II</sup><sub>3</sub>(L)<sub>2</sub>], где L – 4,4',4''-(бензол-1,3,5-триил-трис(бензол-4,1-диил))трибензоат ион (рис. 53) [228]. Информация по наиболее пористым представителям каркасных МОКП приведена в таб. П1.

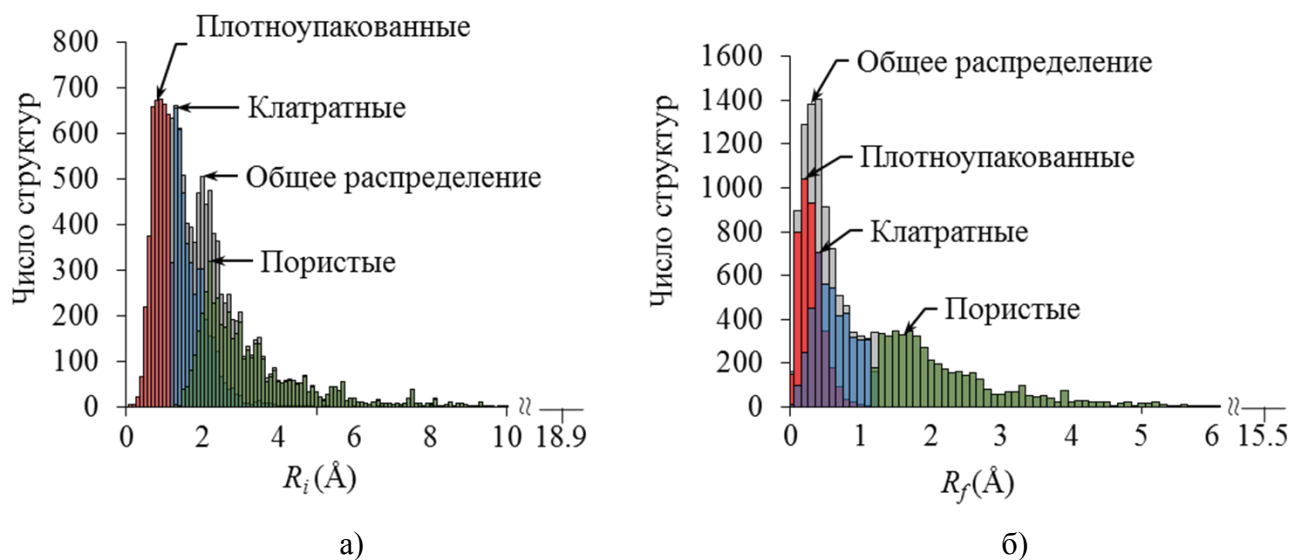


**Рис. 52.** Диаграмма распределения структур каркасных координационных полимеров по пористости.



**Рис. 53.** Структура сорбента MOF-399 [Cu<sup>II</sup><sub>3</sub>(L)<sub>2</sub>], где L – 4,4',4''-(бензол-1,3,5-триил-трис(бензол-4,1-диил))трибензоат ион (а) и её внутрикаркасные полости (б) [228].

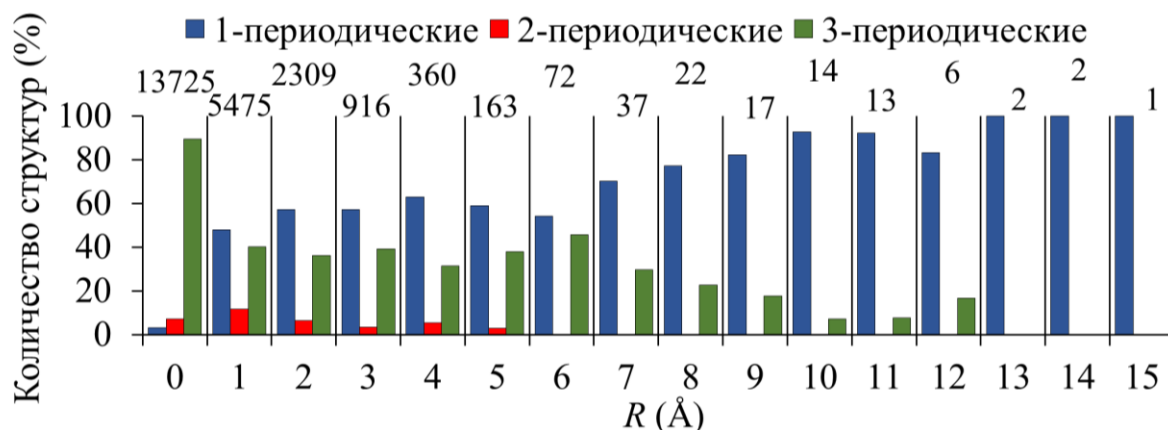
Радиусы наибольших внутрикаркасных полостей данных структур варьируются в диапазоне от 0.1 до 18.9Å. Максимумы распределения  $R_i$  располагаются в области 0.8 и 2.0Å (рис. 54а). Максимальная по размеру полость также принадлежит сорбенту MOF-399 (рис. 53б). Как правило, наибольшие полости являются частью широчайшей системы каналов структуры, вследствие чего, в подавляющем большинстве случаев, значения  $R_i$  эквивалентны  $R_{if}$ .



**Рис. 54.** (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 15.5Å (рис. 54б). Максимум распределения  $R_f$  по числу структур лежит в области 0.4Å. Рекордно большая система 1-периодических каналов принадлежит структуре сорбента PCN-222  $[\text{Zr}^{\text{IV}}_6\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})_8\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})\text{Cl}\}_2]$ , где L – тетраакис(4-карбоксифенил)порфирин [229]. Каналы данного сорбента занимают 79% от его объёма и способны вместить в себя молекулы с радиусом до 15.5Å.

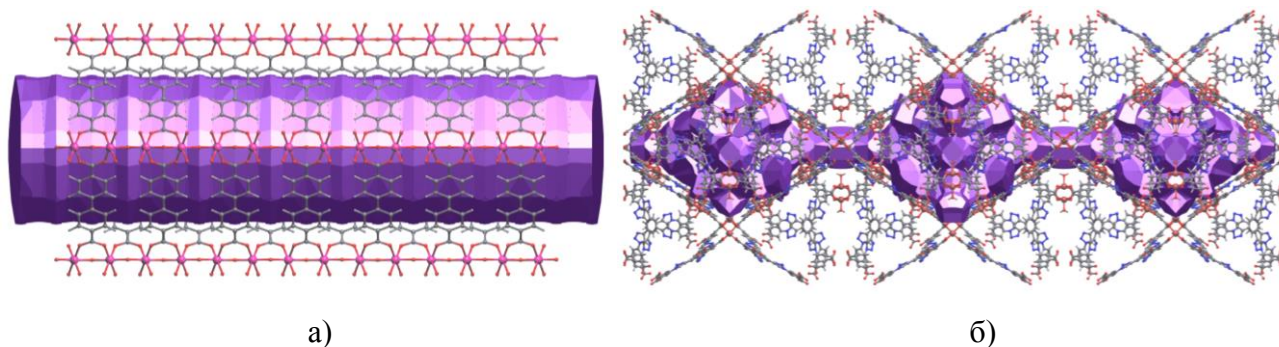
На основании анализа геометрико-топологических характеристик свободного пространства каркасные МОКП можно условно разделить на три приблизительно равные группы: плотноупакованные ( $R_i < 1.2\text{Å}$  и  $R_f < 1.2\text{Å}$ ), клатратные ( $R_i \geq 1.2\text{Å}$  и  $R_f < 1.2\text{Å}$ ) и пористые ( $R_i \geq 1.2\text{Å}$  и  $R_f \geq 1.2\text{Å}$ ). 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. 55).



**Рис. 55.** 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.

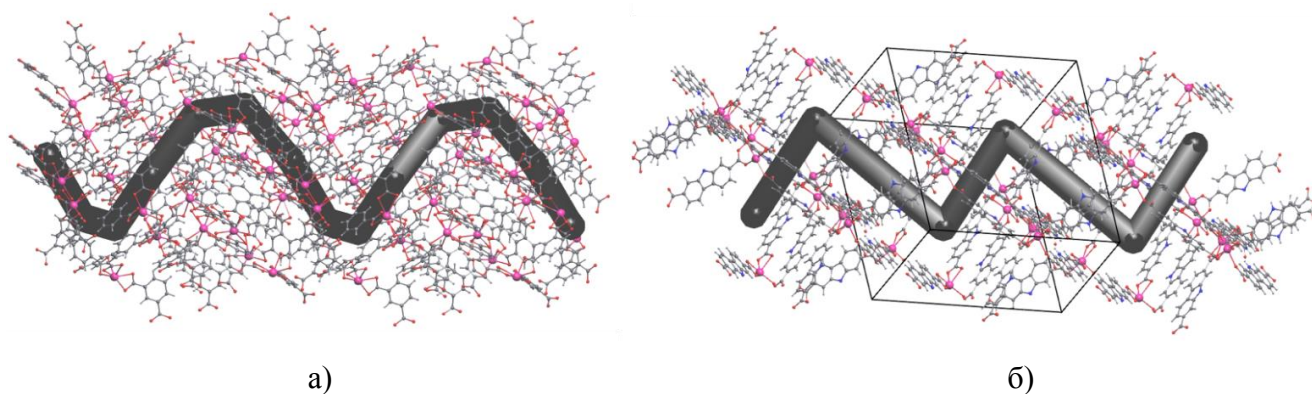
Каналы каркасных МОКП имеют как цилиндрическую, так и гофрированную форму (рис. 56). Её можно численно охарактеризовать с помощью отношения максимального и минимального радиуса сечения канала  $R_f/R_{fi}$ . Чем ближе данная величина к 0, тем более гофрированную форму имеет канал.



**Рис. 56.** Фрагмент канала в структуре  $[V^{IV}O(L)]$ , где  $L$  – бифенил-2,2'-дикарбоксилат ион  $R_f/R_{fi}=1.0$  [230] (а) и  $[Cu^{II}_3(L)(H_2O)_3]$ , где  $L$  – 5-(4-{3,5-бис [1-(4-карбоксифенил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил] фенил}-1H-1,2,3-триазол-1-ил)бензол-1,3-дикарбоксилат ион  $R_f/R_{fi}=0.3$  [231] (б).

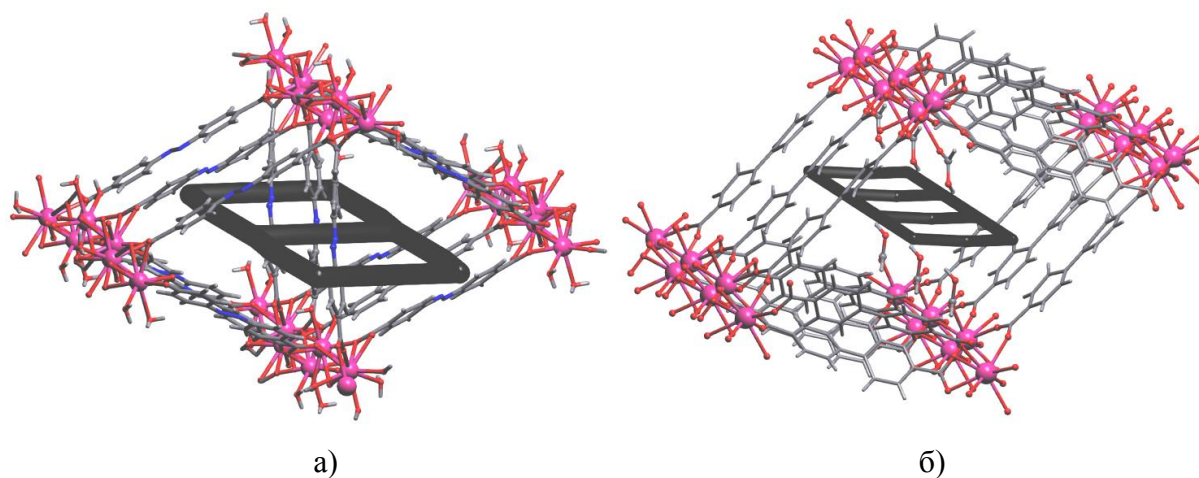
Геометрия 1-периодических систем каналов может быть линейной, волнообразной или спиралевидной (рис. 56). В случае МОКП данные типы каналов встречаются в процентном соотношении 49%, 32% и 19%, соответственно. Каналы с нелинейной геометрии наиболее характерны для взаимопроникающих и самокатенированных каркасов. В частности, в структуре смешенной соли  $[Cd^{II}_3K^I_3(S)_3(L)_6(S')_3]$ , где  $L$  – 1,3-бензол-дикарбоксилат ион,  $S$  – 2-амино-1-

пропанол, а  $S'$  – этанол [232] реализуется спиралевидная система каналов с наибольшей амплитудой  $14\text{\AA}$  (рис. 57а). Данная структура образована переплетающимися шшитыми полимерными группировками, закрученными по часовой стрелке в направлении  $[0,0,1]$ . Расположение центральной оси спирали каналов совпадает с осями полимерных группировок. Иными словами, их взаимную ориентацию можно описать как систему вставленных друг в друга соленоидов. Волнообразная система каналов с наибольшей амплитудой  $12\text{\AA}$  реализуется в структуре  $(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Cd}^{\text{II}}_3(\text{L})_4]\cdot 3\text{S}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{L}$  – 9Н-карбазол-2,7-дикарбоксилат ион, а  $\text{S}$  – N,N-диметилформамид [233], содержащей два взаимопроникающих каркаса (рис. 57б).



**Рис. 57.** Схематичное изображение спиралевидной и волнообразной систем каналов в структурах  $[\text{Cd}^{\text{II}}_3\text{K}^{\text{I}}_3(\text{L})_6(\text{S})_3(\text{S}')_3]$ , где  $\text{L}$  – 1,3-бензол-дикарбоксилат ион,  $\text{S}$  – 2-амино-1-пропанол,  $\text{S}'$  – этанол [232] (а) и  $(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Cd}^{\text{II}}_3(\text{L})_4]\cdot 3\text{S}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{L}$  – 9Н-карбазол-2,7-дикарбоксилат ион,  $\text{S}$  – N,N-диметилформамид [233] (б).

Кроме простых цилиндрических встречаются и более развитые системы каналов, например, лестничного мотива (рис. 58а) в структуре  $\text{Ce}^{\text{III}}_2(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ , где  $\text{L}$  – 4,4'-азобензолдикарбоксилат ион [234].



**Рис. 58.** Схематичное изображение каналов лестничного мотива в структурах  $[\text{Ce}^{\text{III}}_2(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ , где  $\text{L}$  – 4,4'-азобензолдикарбоксилат ион [234] (а) и  $[\text{Nd}^{\text{III}}_2(\text{L})_3(\text{HCOOH})_2]$ , где  $\text{L}$  – 4,4'-бифенилдикарбоксилат ион [235] (б).

Сложная геометрия пор данной структуры вызвана наличием мостиковых лигандов проходящих поперёк её основной системы каналов. Присутствие объёмных терминальных лигандов расположенных внутри клеток каркаса приводит к схожей структуре пор (рис. 58б).

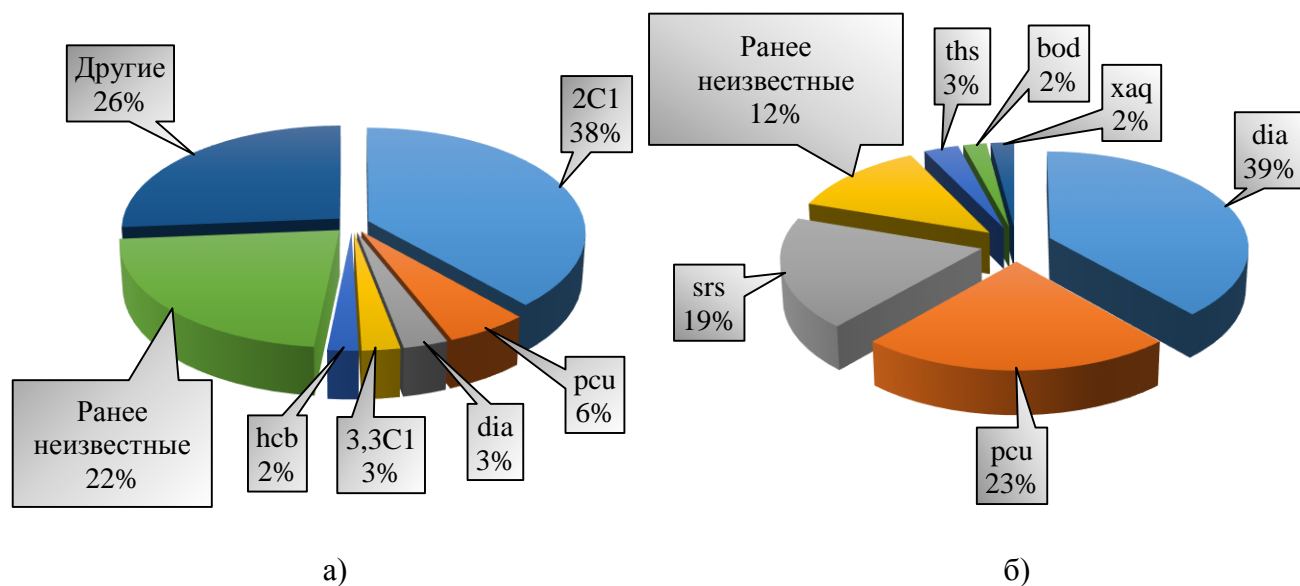
Доля кристаллического пространства, занимаемого системой каналов в МОКП варьируется от значений близких к 0% до 93%. Максимальная объёмная доля систем каналов, доступных для молекул с радиусом  $\leq 10\text{\AA}$ , обнаружена в структуре сорбента MOF-399 (рис. 53). Очевидно, что в зависимости от размера молекулы зонда количество доступных пор будет меняться даже в рамках одного сорбента (табл. П. 1). Однако имеются структуры, для которых вследствие высокой симметрии существует только одна система каналов, по которой могут мигрировать сорбируемые молекулы независимо от их размера. Иными словами, каналы данных сорбентов являются симметрично эквивалентными. В качестве примера можно привести структуру  $[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{L})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 5\text{S} \cdot 6\text{S}'$ , где L – бензол-1,3,5-трис(2Н-тетразолат) ион, S – метанол, а S' – N,N-диметилацетамид [236]. Она уникальна тем, что имеет 3-периодическую хиральную систему каналов постоянного радиуса сечения ( $R_f/R_i = 0.94$ ,  $R_f = 4.8\text{\AA}$ ), занимающую значительный объём всей структуры (72%).

Объём и геометрия системы каналов для некоторых МОКП может меняться в зависимости от структуры (Рис. 51.). Это связано с тем, что для конформационно гибких каркасов геометрия пор «подстраивается» под находящиеся в них молекулы и внешние условия (температуру, давление). Данное явление называется «дыханием». Его можно оценить по разности общей пористости структур с максимально открытыми и закрытыми порами. Всего из 13725 МОКП имеются только 35 каркасов, для которых данная разница превышает 15% (табл. П. 2). Наиболее сильно эффект дыхания (47%) проявляется для сорбента MCF-18(Ni)  $[\text{Ni}^{\text{II}}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{L})_3]$ , где L – бензол-1-3-5-трикарбоксилат ион [237] и структуры  $[\text{Cd}^{\text{II}}\text{Na}^{\text{I}}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_3]$ , где L – 1,3,5- бензол трикарбоксилат ион [238, 239]. В первом примере гибкость каркаса обусловлена конформационными переходами лигандов, тогда как во втором – изменением координационной фигуры металла. Также следует отметить, что при дыхании может меняться симметрия структуры (табл. П. 2), что свидетельствует о значительных изменениях её геометрии.

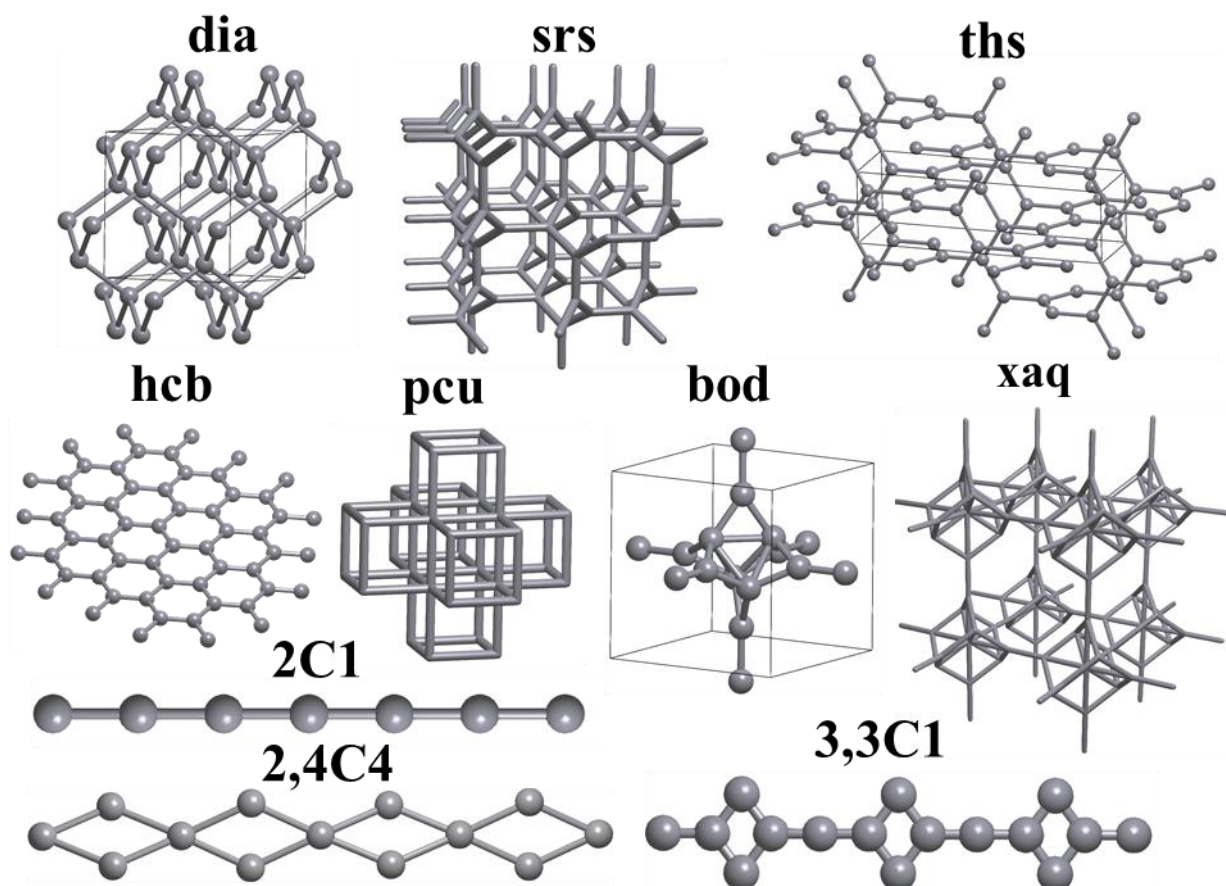
### 3.3.2. Топологическая систематика систем каналов металл-органических координационных полимеров

Основная часть широчайших систем каналов МОКП имеет топологии (рис. 59), встречающиеся среди базовых сеток кристаллических структур. Рекордсменами по числу представителей являются топологические типы 2C1, **pcu**, **dia**, 3,3C1 и **hcb** (рис. 60).



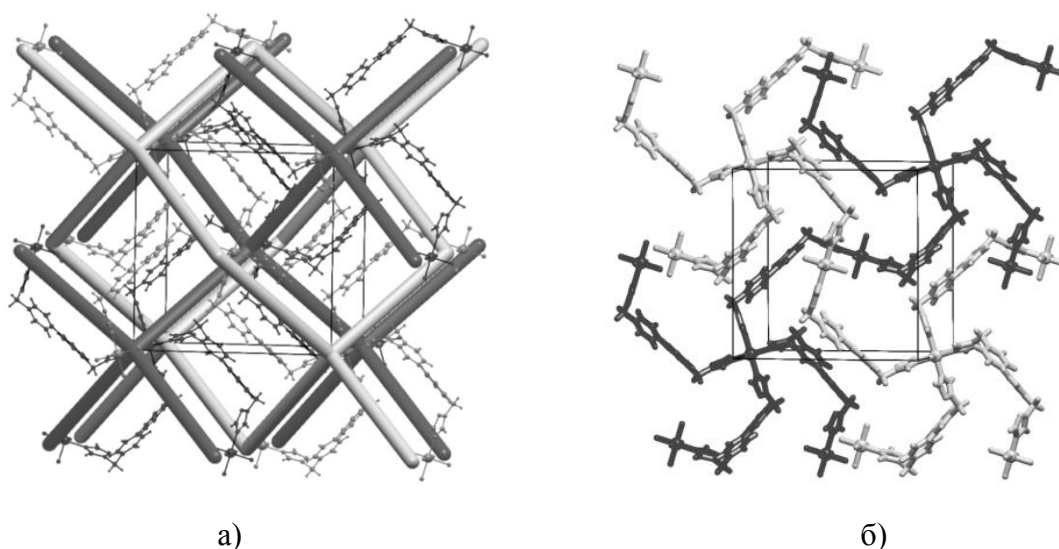


**Рис. 59.** Диаграмма распределения топологических типов широчайших доступных периодических (а); и взаимопроникающих (б) систем каналов по числу представителей.



**Рис. 60.** Изображение сеток, относящихся к различным топологическим типам.

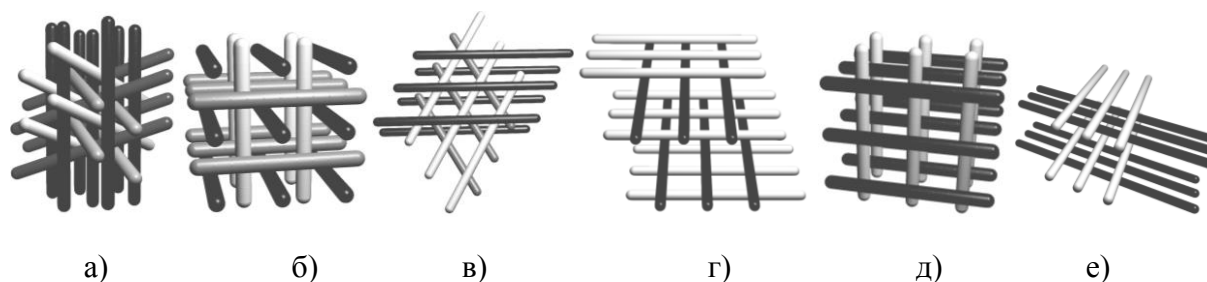
Возможны случаи, когда в одной структуре присутствуют одновременно несколько не сообщающихся симметрически эквивалентных 3-периодических систем каналов (рис. 61). Как правило, они имеют самодуальные топологические типы **dia**, **pcu** и **srs**.



**Рис. 61.** (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 [240] и (б) образованные ими 3-периодические широчайшие не сообщающиеся системы каналов.

Одной из наиболее интересных структур в которой реализуется наибольшее число не сообщающихся систем каналов, равное шести, является  $[\text{Cd}^{\text{II}}_3(\text{H}_2\text{O})_6(\mu_2\text{-O})(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L})_2]\cdot 5\text{S}$ , где L – тетраakis-(4-карбоксифенил)порфирин ион, а S – N,N-диметилформамид [241]. Данное соединение проявляет каталитические свойства в селективном эпоксирировании олефинов, окислении циклогексана и межмолекулярной альдольной конденсации альдегидов и кетонов.

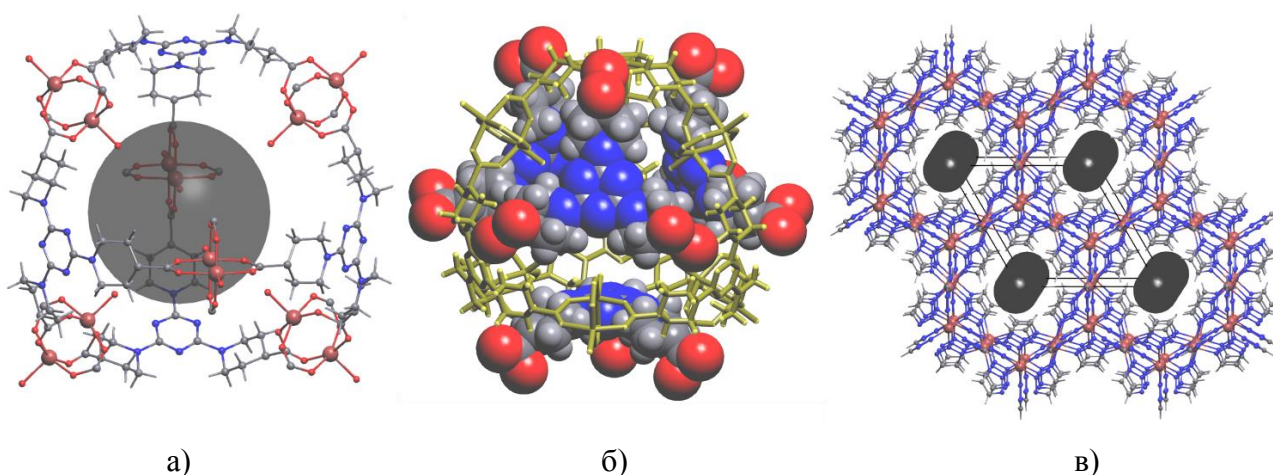
Встречаются также редкие примеры металл-органических каркасов, содержащих 1-периодические разнонаправленные системы каналов с двумя, тремя и четырьмя независимыми направлениями в количестве 440, 27 и 6 структур. Каждый из вышеперечисленных случаев реализует 3, 2 и 1 возможных типа взаимной ориентации каналов, соответственно (рис. 62).



**Рис. 62.** Различные типы взаимной ориентации для (а) 4-, (б, в) 3- и (г-е) 2-направленных широчайших 1-периодических систем каналов.

### 3.3.3. Взаимосвязь сорбционных и геометико-топологических характеристик полостей и каналов металл-органических координационных полимеров

Общая пористость является важной характеристикой кристаллических сорбентов, отражающей объём, занимаемый полостями и каналами в их структурах. Однако, основываясь только на данной характеристике, нельзя судить о сорбционной способности веществ. Например, структура  $[\text{Zn}^{\text{II}}_3(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{S} \cdot 3\text{S}'$ , где L – 1,1',1''-(бензол-1,3,5-триил)триперидин-4-карбоксилат ион, S – пиридин, а S' – диметилсульфоксид [242] построена из двух эквивалентных взаимопроникающих каркасов. Несмотря на то, что она содержит большие тетраэдрические полости ( $R_i = 4.5 \text{ \AA}$ ), в ней нет открытых окон вследствие переплетения каркасов (рис. 63а, б). Все поры, занимающие 54% объёма данной структуры, являются изолированными. С другой стороны, общая пористость структуры сорбента  $[\text{Cu}^{\text{II}}_5(\text{L})_9\text{NO}_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , где L – тетразол значительно ниже данной величины и составляет 34%, однако в ней присутствуют периодические системы каналов (рис. 63.в).



**Рис. 63.** Клетка каркаса структуры  $[\text{Zn}^{\text{II}}_3(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{S} \cdot 3\text{S}'$ , где L – 1,1',1''-(бензол-1,3,5-триил)триперидин-4-карбоксилат ион, S – пиридин, а S' – диметилсульфоксид в изолированном виде (а) и в структуре (б); система каналов структуры  $[\text{Cu}^{\text{II}}_5(\text{L})_9\text{NO}_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , где L - тетразол [243].

Размер и форма каналов сорбента оказывают значительное влияние на кинетику и термодинамику процесса сорбции. В частности, кривая изотермы сорбции-десорбции Ar, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> микропористой структуры нафталин-2,7-дикарбоксилатцинк(II) [244] имеет ярко выраженную петлю гистерезиса, характерную для мезопористых сорбентов. Как правило, данный эффект связан с капиллярной конденсацией пара в мезопорах, приводящей к разности давлений, при которых идёт сорбция и десорбция. Однако, в данном случае гистерезис вызван кинетическим фактором, связанным с диффузией сорбата в порах сорбента.

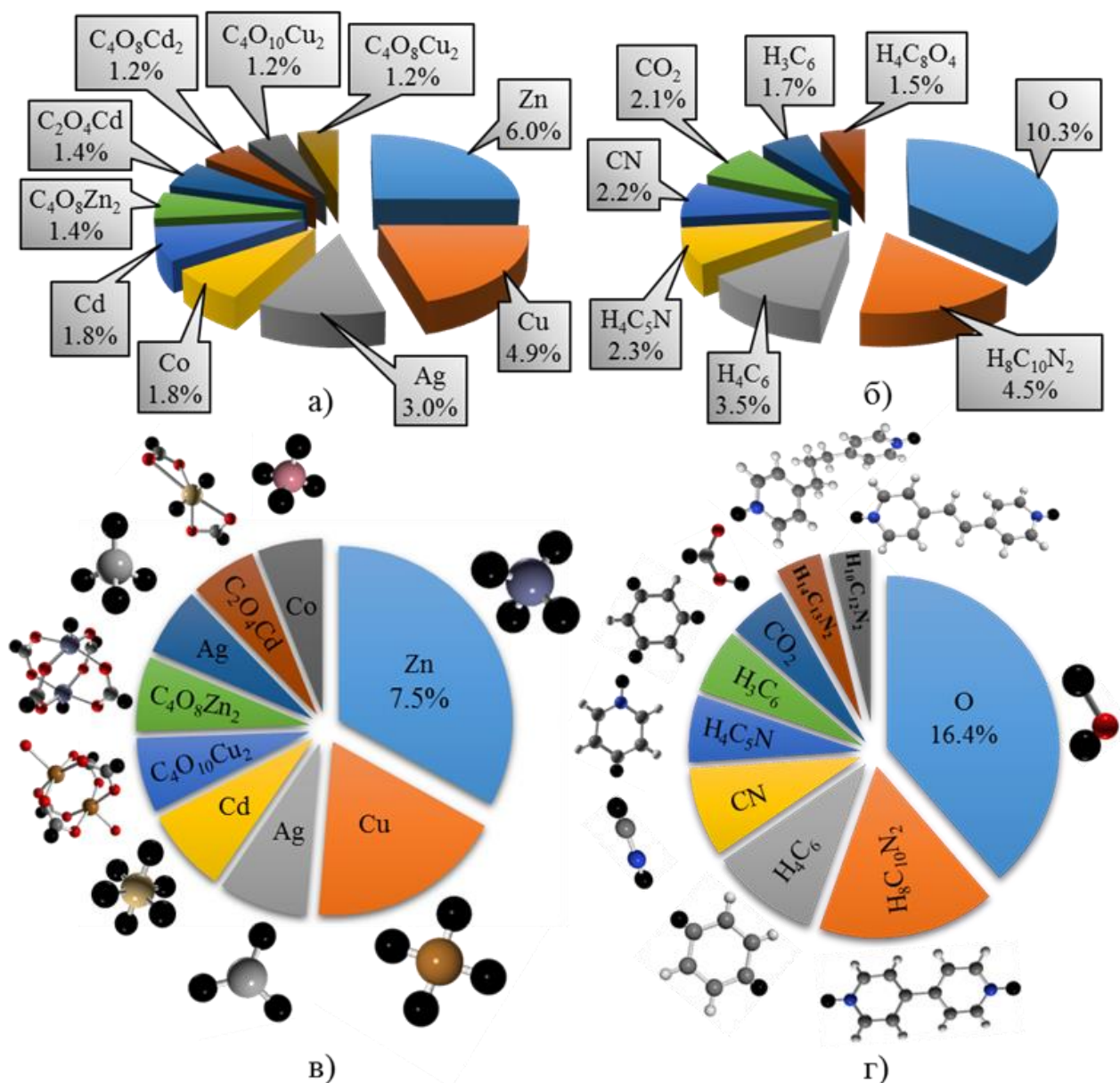
Структура нафталин-2,7-дикарбоксилатцинк(II) содержит 3-периодическую систему каналов, образованную цилиндрическими зигзагообразными открытыми порами, с максимальным и минимальным радиусом сечения  $2.8\text{\AA}$  и  $2.3\text{\AA}$ , объединёнными через узкие перешейки радиуса  $1.5\text{\AA}$ . Полости, расположенные между перешейками, являются более труднодоступными для сорбата, как следствие их заполнение молекулами газа должно идти очень медленно и не полностью. Это приведёт к тому, что десорбция молекул из данных пор будет происходить при давлениях ниже, чем при сорбции, аналогично случаю капиллярной конденсаций в мезопористых материалах.

Другим примером микропористого сорбента для которого наблюдается гистерезис сорбции-десорбции азота, также связанный с кинетическим фактором, является структура 4-тетразолилбензолкарбоксил-цинк(II) [245]. Она имеет зигзагообразную 1-периодическую систему каналов ( $R_f = 1\text{\AA}$ ) с отходящими от неё полостями ( $R_{fi} = 2\text{\AA}$ ). Молекула азота, попавшая внутрь данной полости, прочно удерживается за счёт межмолекулярных взаимодействий с тетразольными заместителями, образующими стенки полости, и стерического препятствия в виде сужающейся системы каналов. Как следствие, диффузионный барьер в процессе сорбции оказывается ниже чем при десорбции.

Помимо размера и формы каналов сорбентов следует учитывать их топологию и взаимную ориентацию. Например, структуры, имеющие хиральные системы каналов, потенциально могут использоваться для разделения оптически активных веществ, как в случае  $[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{L})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 5\text{S} \cdot 6\text{S}'$ , где L – бензол-1,3,5-трис(2H-тетразолат) ион, S – метанол, а S' – N,N-диметилацетамид [236]. В свою очередь, 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.

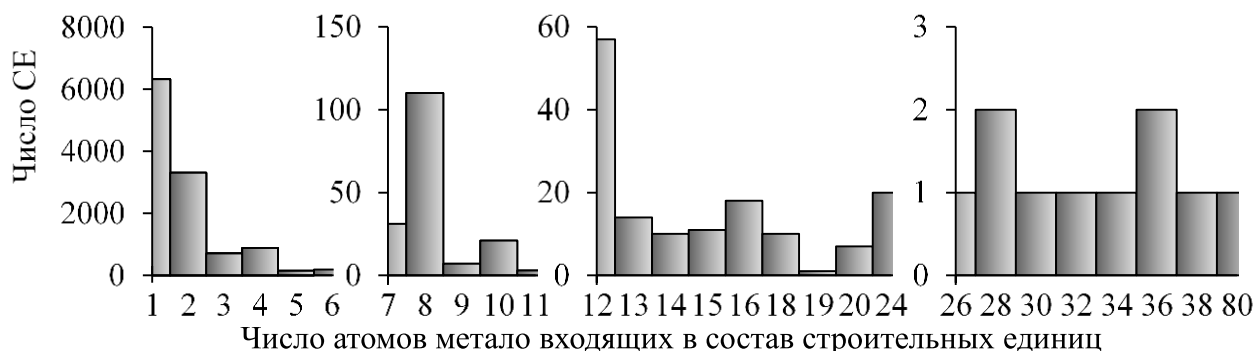
### **3.3.4. Строительные единицы каркасных металл-органических координационных полимеров**

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. Наблюдается большое разнообразие геометрий, составов и топологий строительных единиц. 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. 64.



**Рис. 64.** (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 (рис. 65).



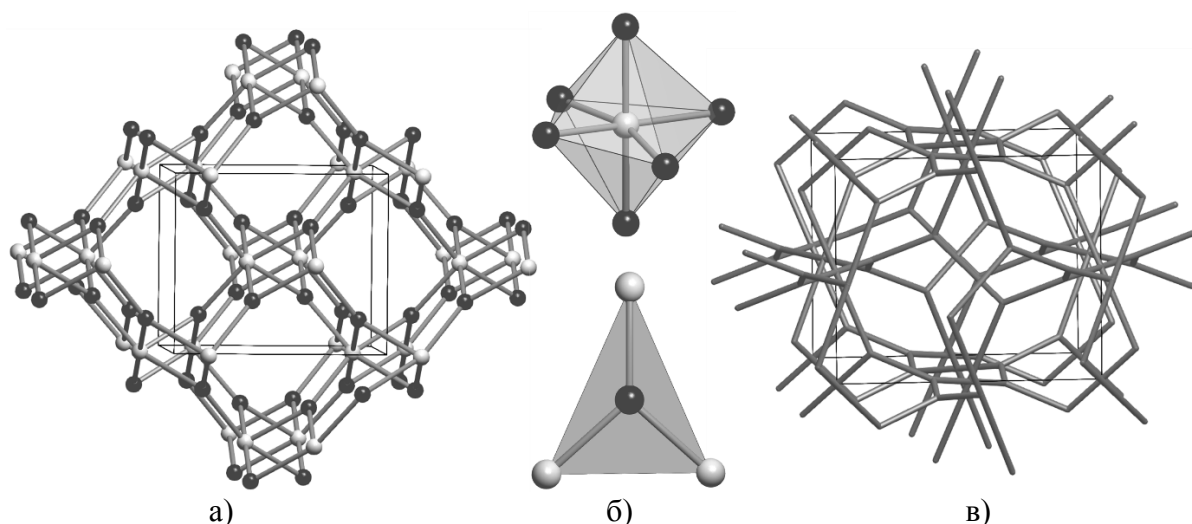
**Рис. 65.** Распределение структур каркасных металл-органических координационных полимеров по количеству атомов металла, входящих в состав их МСЕ.

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 [248]. Более того, информация о встречаемости различных типов координации может быть использована для оценки вероятности реализации конкретной гипотетической структуры.

Различные типы координации одних и тех же функциональных групп с катионом металла приводят к изомерии СЕ. Число изомеров данных МСЕ и ОСЕ достигает 13 и 16 соответственно для дикадмийтетракарбоксилатного и бензолдикарбоксилатного фрагментов.

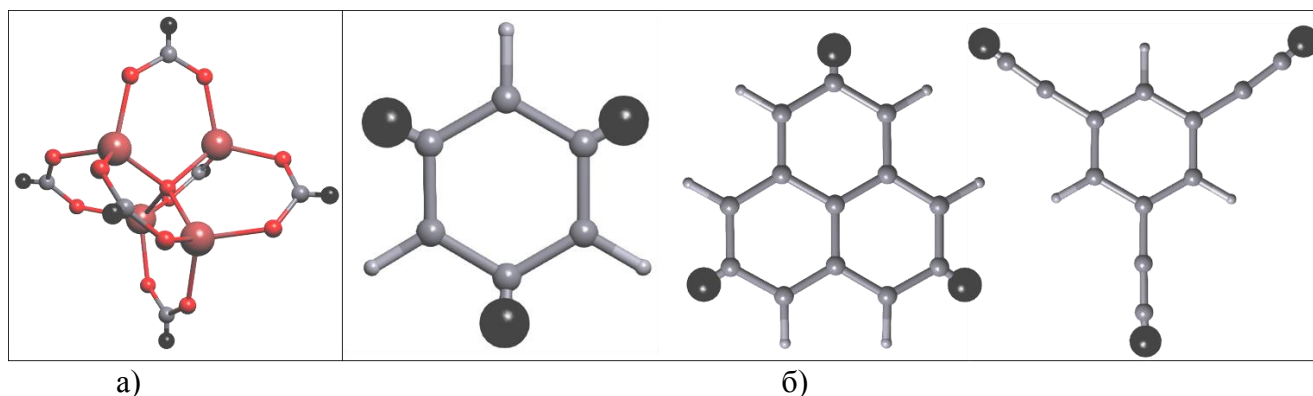
### 3.3.5. Рекомендации к направленному дизайну новых структур микропористых сорбентов

Используя разработанную нами базу строительных единиц, можно осуществлять направленный дизайн структур микропористых сорбентов. Первым шагом ретикулярного дизайна новых МОКП является выбор базовой сетки (рис. 66а). Она задаёт топологию будущей структуры и систем её каналов, а также геометрию возможных строительных единиц. Более того, базовая сетка определяет некоторые свойства построенных на её основе МОКП. Например, для дизайна сорбентов, способных к разделению оптически активных веществ, можно использовать хиральные сетки. Таким образом, полученная структура будет оптически активной даже при отсутствии данного свойства у применяемых при её синтезе реагентов. С другой стороны, при проектировании пористых металл-органических каркасов следует избегать самодуальных сеток. Это позволит предотвратить возможность переплетения полимерных группировок, неизбежно приводящего к уменьшению «свободного» объёма структуры и размеров каналов.



**Рис. 66.** Сетка **аро** в максимально симметричном вложении (а), координационные фигуры её узлов (б) и соответствующая ей дуальная сетка (в).

Выбор строительных единиц в значительной степени определяет геометрию и свойства прогнозируемой структуры, требуемые условия и сложность её синтеза. В частности, как уже упоминалось в §1.1.2.2, для повышения вероятности реализации МОКП с заданной топологией каркаса следует использовать конформационно жёсткие строительные единицы. Среди МСЕ это хелатные кластеры атомов металла с функциональными группами лигандов (рис. 67а), а в случае ОСЕ это различные ароматические лиганды (рис. 67б).

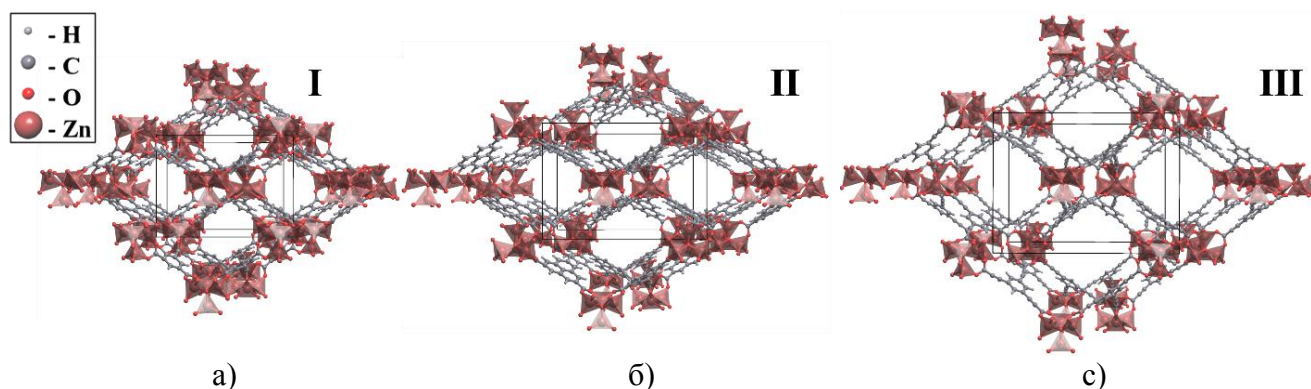


**Рис. 67.** Металл-органические (а) и органические (б) строительные единицы. Точки связывания обозначены чёрными сферами.

Следует также отметить, что геометрия строительных единиц предопределяется координационными фигурами узлов базовой сетки (рис. 66б). Однако их размеры можно пропорционально варьировать для проектирования структур с различной геометрией пор.

Для демонстрации возможностей направленного дизайна микропористых сорбентов с использованием базы данных строительных единиц нами были спроектированы три структуры МОКП (рис. 68.) на основе сетки **аро** (рис. 66а). В качестве строительных единиц были выбраны

один из часто встречаемых металл содержащих кластеров  $Zn_4O(CO_2)_6$  (рис. 67а) и три различных фрагмента лигандов (Рис. 67б).



**Рис. 68.** Гипотетические структуры микропористых каркасных МОКП  $[Zn_4O(L)_2]$ , где L – 1,3,5-бензол-трикарбоксилат ион (а), 3а'Н-фенален-2,5,8-трикарбоксилат ион (б) и 3,3',3'' - (бензол-1,3,5-триил)трипропионат ион (в).

Общая пористость представленных структур составляет от 68% до 85% (табл. 5). Они имеют сложные 3-периодические системы каналов, эквивалентные по топологии дуальной сетке **аро** (рис. 66в). Однако широчайшие системы каналов в данных структурах 1-периодические (табл. 5). Вследствие эквивалентной топологии каркасов в данных МОКП размеры пор и каналов практически линейно зависят от размеров используемых лигандов (табл. 5.). Увеличивая длину последних можно достичь значительных величин пористости, но при этом также наблюдается уменьшение площади поверхности.

Предложенные МОКП получены на основе только 1 сетки и 4 строительных единиц, в то время как созданная нами база включает информацию о 8187 уникальных представителях СЕ. В потенциале это позволяет спроектировать практически неограниченное число новых структур с заданными свойствами.

**Таблица 5**

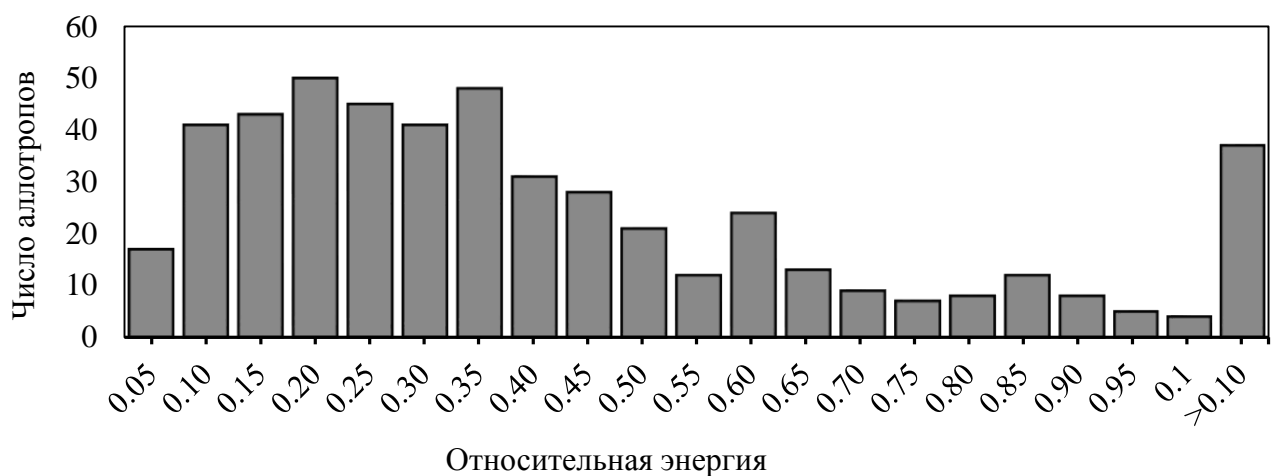
Геометрико-топологические характеристики полостей и каналов в структуре предложенных в данной работе гипотетических МОКП

<i>N</i>	<i>Радиус ОСЕ (Å)</i>	<i>Общая пористость (%)</i>	<i>R<sub>i</sub> (Å)</i>	<i>R<sub>зонда</sub> (Å)</i>	<i>R<sub>fi</sub> (Å)</i>	<i>P</i>	<i>V<sub>каналов</sub> (%)</i>	<i>S<sub>каналов</sub> / V<sub>ячейки</sub> (Å<sup>-1</sup>)</i>	<i>Z</i>
I	2.1	68	3.3	2.0	3.3	3	56	0.477	1
				2.8	3.3	1	56	0.480	2
II	3.5	75	4.4	3.0	4.4	3	64	0.346	1
				3.6	4.4	1	60	0.371	2
III	4.8	84	5.9	4.2	5.9	3	77	0.222	1
				4.8	5.9	1	73	0.231	2



### Часть 3.4. 3-периодические аллотропы углерода

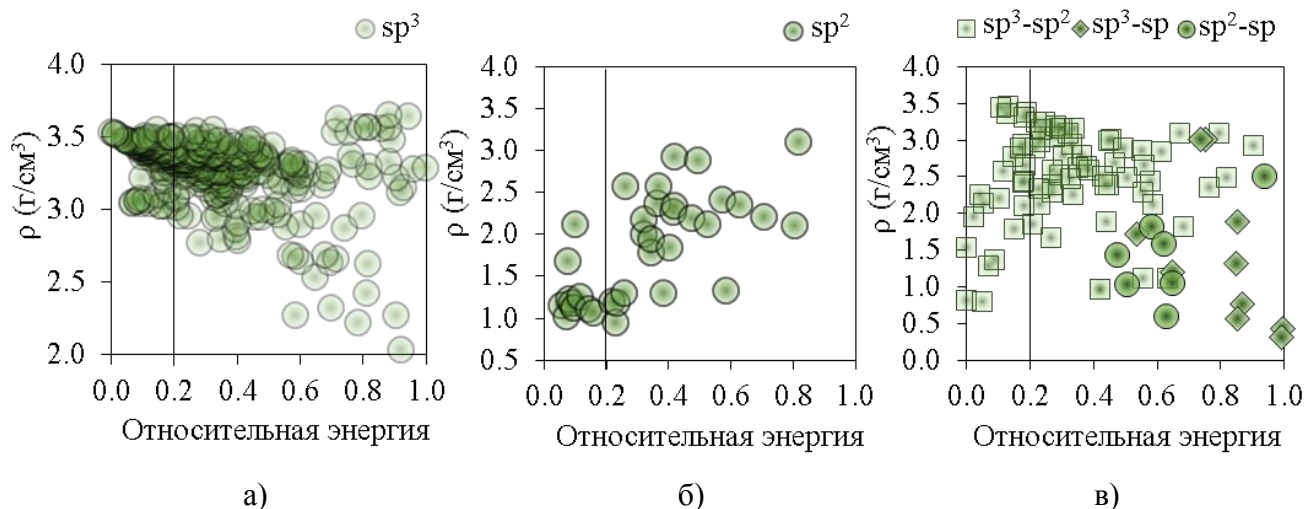
Подавляющая часть известных модельных 3-периодических аллотропов углерода имеет энергии решетки значительно выше энергии решетки алмаза, что свидетельствует о термодинамической нестабильности данных структур. Наиболее близко к алмазной решетке на поверхности потенциальной энергии, с разницей в менее чем 0.05 эВ на атом, расположены 16 аллотропов. Десять из них относятся к различным политипам алмаза, пять к углеродным пенам (рис. 69) и одна структура принадлежит к шварцита (табл. П. 3). Низкие относительные энергии углеродных пен и шварцита можно объяснить схожестью их структур с графитом, а в случае политипов – с алмазом.



**Рис. 69.** Распределение аллотропов углерода по энергиям образования (эВ/атом) в расчёте на один атом по отношению к алмазу.

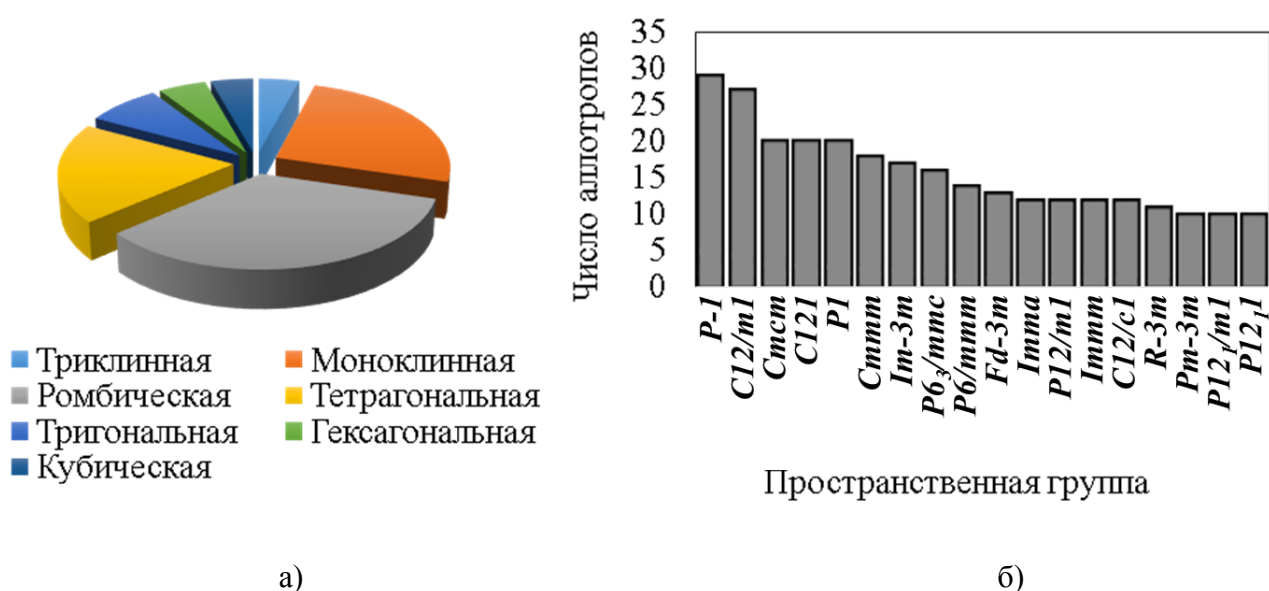
Основную часть гипотетических аллотропов углерода составляют каркасы, построенные из  $sp^3$  гибридованных атомов (70%); также имеются структуры, состоящие из  $sp^2$  (10%) и смешанных углеродных форм  $sp^3$ - $sp^2$  (15%),  $sp^3$ - $sp$  (4%) и  $sp^2$ - $sp$  (1%). Плотность данных структур зависит от типа гибридизации входящих в их состав атомов. К аллотропам с наименьшей долей «свободного» пространства относятся 4-координированные углеродные каркасы. Как правило, их плотность, для наиболее термодинамически стабильных представителей, приближена к алмазу и составляет  $3.5 \text{ г/см}^3$  (рис. 70а). Это связано с тем, что добиться для  $sp^3$  гибридованных атомов углерода плотности упаковки отличной от данной величины возможно только отклонением длин связей или валентных углов от равновесных значений в  $1.54 \text{ \AA}$  и  $109^\circ$ , что неизбежно приведёт к возрастанию потенциальной энергии системы. При наличии в углеродном каркасе 3-координированных атомов появляется больше степеней свободы и реализуются структуры с меньшей плотностью упаковки при относительно низких энергиях (рис. 70б, в). Для 3-периодических аллотропов углерода, содержащих  $sp$  гибридованные атомы, плотности

структур также варьируются в широком диапазоне от  $0.3 \text{ г/см}^3$  до  $3 \text{ г/см}^3$ . Однако данные аллотропы лежат за границе потенциальной энергии в  $0.4 \text{ эВ}$  (рис. 70в).



**Рис. 70.** Распределение 3-периодических аллотропов углерода по плотности в зависимости от их относительной потенциальной энергии по отношению к алмазу (эВ/атом) для  $sp^3$  (а),  $sp^2$  (б) и смешенных углеродных форм  $sp^3-sp^2$ ,  $sp^3-sp$  и  $sp^2-sp$  (в).

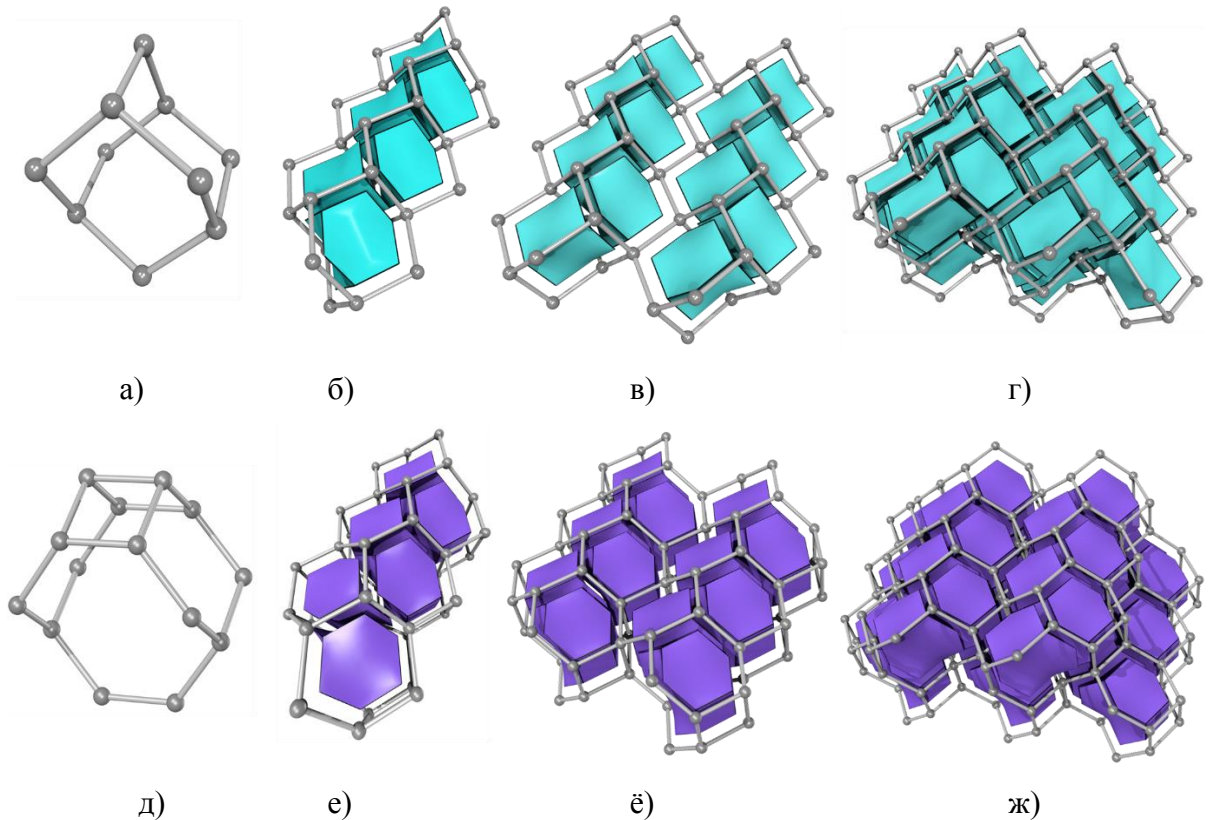
В основном, структуры представленных аллотропов углерода принадлежат трём кристаллическим системам (рис. 71а) - ромбической (34%), моноклинной (34%) и тетрагональной (19%). К наиболее часто встречаемым пространственным группам симметрии относятся  $P-1$  и  $C2/m$  (рис. 71б).



**Рис. 71.** Распределение структур 3-периодических аллотропов углерода по кристаллическим системам (а) и наиболее встречаемым пространственным группам (б).

### 3.4.1. Взаимосвязи между строением и свойствами аллотропов углерода

Вследствие постоянства состава, свойства аллотропов углерода напрямую зависят от их структуры, точнее природы и соотношения образующих их строительных единиц. В качестве последних могут рассматриваться тайлы. Например, базовые сетки **dia** и **sra** структур алмаза и 8-тетра(3,3)табулена [246] построены из тайлов  $4^6$  (рис. 72а) и  $4^2 \cdot 6^2 \cdot 8^2$  (рис. 72д), соответственно. Благодаря близкой геометрии и топологии строительных блоков сетки данных структур имеют одинаковый способ сборки (рис. 72). Его можно представить, как объединение тайлов друг с другом через общие 6- (рис. 72б) и 8-членные кольца (рис. 72е) с образованием 1-периодических цепочек, которые впоследствии объединяются в 2-периодические слои с помощью общих зигзагообразной односвязной (рис. 72в) и лестничной (рис. 72ё) углеродных цепей. Полученные слои в свою очередь собираются в конечные сетки посредством общих 6-членных колец (рис. 72г, ж).



**Рис. 72.** Тайлы, цепочки, слои и сетки структур алмаза (а-г) и 8-тетра (3,3) тубулена (д-ж) [247].

В обоих случаях внешняя поверхность слоев является деформированной графеноподобной поверхностью. Следовательно, они являются комплементарными и могут использоваться для дизайна новых углеродных каркасов. Варьируя различные комбинации слоёв **dia** и **sra**, можно сгенерировать неограниченное множество топологически неэквивалентных сеток. Однако только несколько из них – **jbw** (рис. 73а), **mbc-4,4-Imma** (рис. 73б) и  $4^3T190$  (рис. 73в) – были описаны как возможные аллотропы углерода [249].

Данные структуры проявляют промежуточные свойства между алмазом и 8-тетра (3,3) тубуленом. Поскольку алмаз имеет более низкую потенциальную энергию и более высокую плотность по сравнению с 8-тетра (3,3) тубуленом, то при увеличении количества алмазных слоев в представленных аллотропах наблюдается закономерное уменьшение их энергии и увеличение плотности (табл. 6).

Обобщая вышесказанное, можно сделать вывод, что зависимость физических свойств углеродных каркасов от природы и соотношения образующих их строительных единиц может использоваться как для проектирования новых углеродных структур с заданными характеристиками, так и для оценки свойств уже имеющихся гипотетических аллотропов углерода [247, 252].

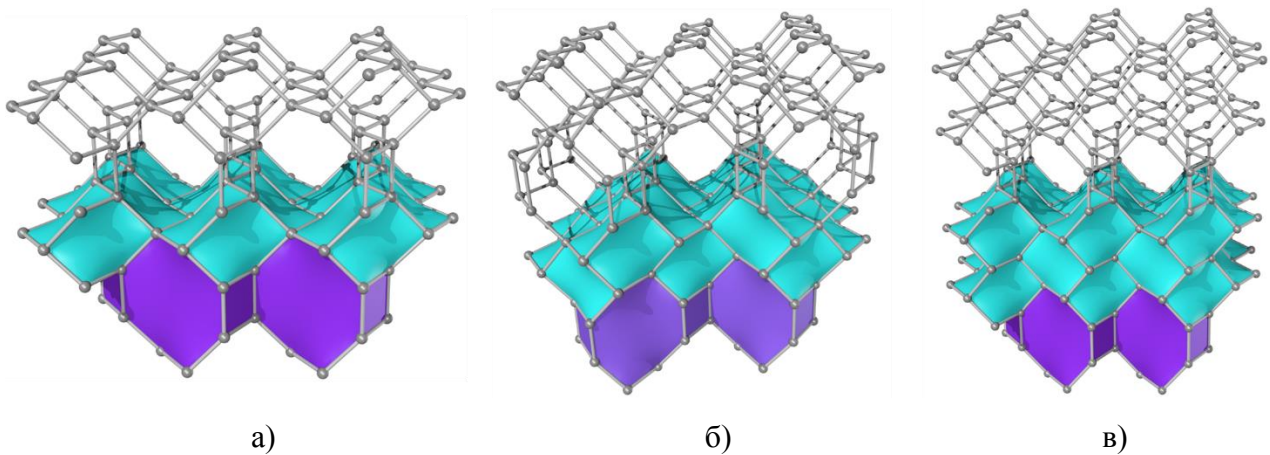


Рис. 73. Сетки **jbw** (а), **mbc-4,4-Imma** (б) и  $4^3T190$  (в) [247].

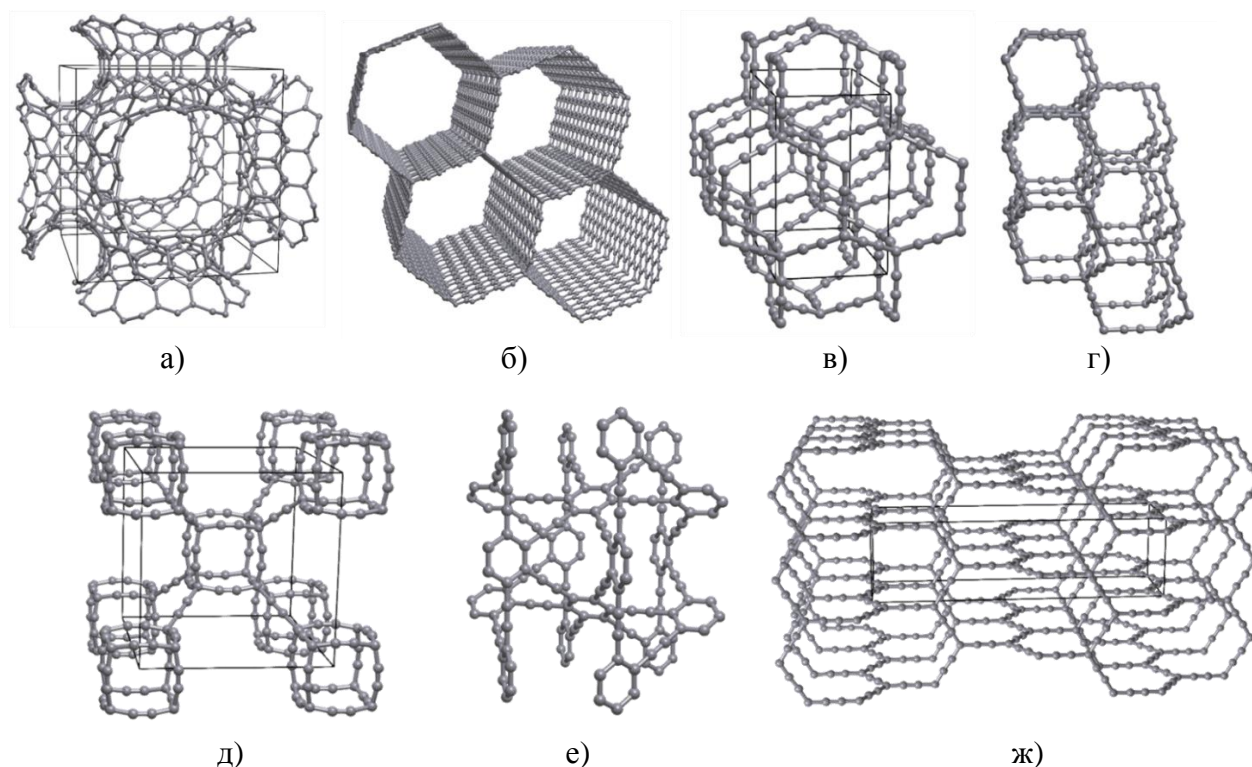
Таблица 6

Физические свойства и топологические характеристики аллотропов углерода, состоящих из слоёв структур алмаза и 8-тетра (3,3) тубулена.

Топологический тип	Транзитивность	Натуральный тайлинг	Слои dia-sra	Энергия по отношению к алмазу (эВ/атом)	$\rho$ (г/см <sup>3</sup> )
<b>dia</b>	[1111]	$[6^4]$	1:0	0.00	3.535
<b>sra</b>	[1331]	$[4^2.6^2.8^2]$	0:1	0.362	3.044
<b>jbw</b>	[2442]	$[6^4]+[4^2.6^2.8^2]$	1:1	0.349	3.204
<b>mbc-4,4-Imma</b>	[2552]	$2[6^4]+[4^2.6^2.8^2]$	2:1	0.277	3.283
$4^3T190$	[3663]	$3[6^4]+[4^2.6^2.8^2]$	3:1	0.228	3.334

### 3.4.2. Потенциальные 3-периодические углеродные сорбенты

Анализ результатов расчёта характеристик пористости 522 гипотетических структур углерода, позволил выявить 44 потенциальных микропористых сорбента (табл. П. 4). 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. 74). В частности, к  $sp^2$  формам принадлежат шварциты и подобные им структуры (рис. 74а), 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. 74.** Структуры потенциальных углеродных сорбентов: (а) шварцит  $C_{152}$ ; (б) гексагональная углеродная пена; (в) 3-ин; (г) супералмаз; (д) суперкубан; (е) полибензол; (ж) суперграфин.

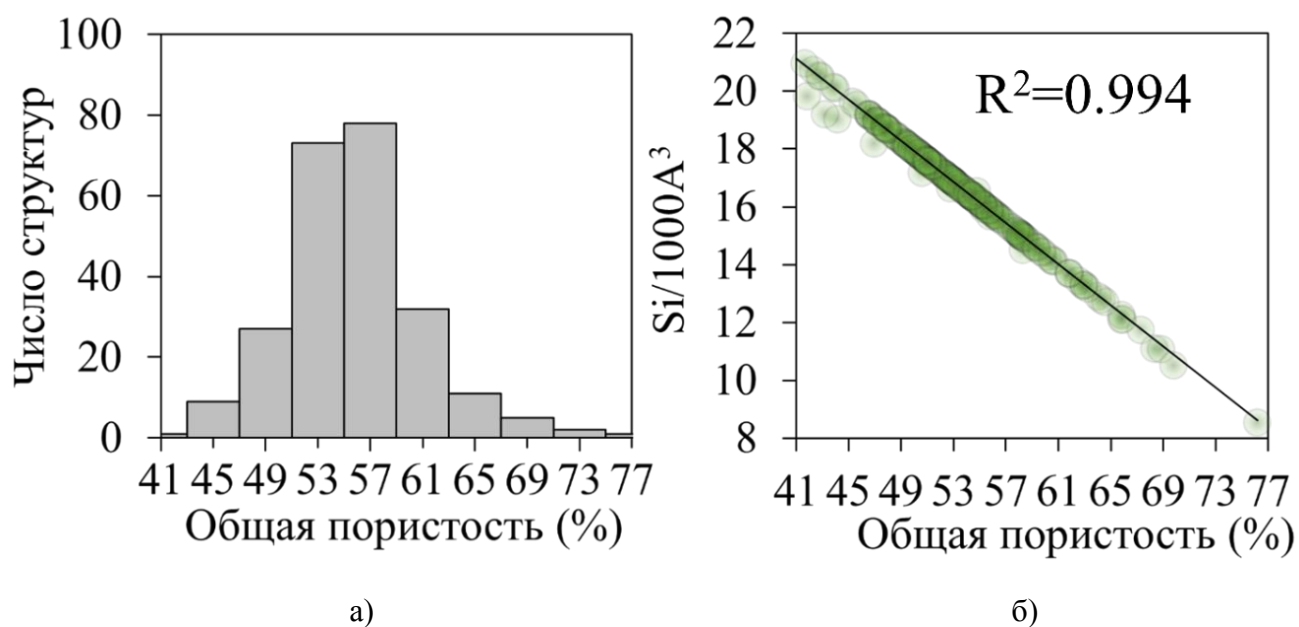
Свободное пространство в шварцитоподобных структурах также характеризуется двумя системами переплетающихся каналов, однако не обязательно эквивалентных по геометрии и топологии. Отличительной особенностью представленных материалов является высокая удельная поверхность при значительной величине пористости.

Основными представителями  $sp^3$ - $sp^2$  форм являются сшитые нанотрубки (рис. 74б). Они имеют однонаправленные 1-периодические системы каналов с топологией простой цепи  $2C1$ . 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. П. 4.

## Часть 3.5. Цеолиты

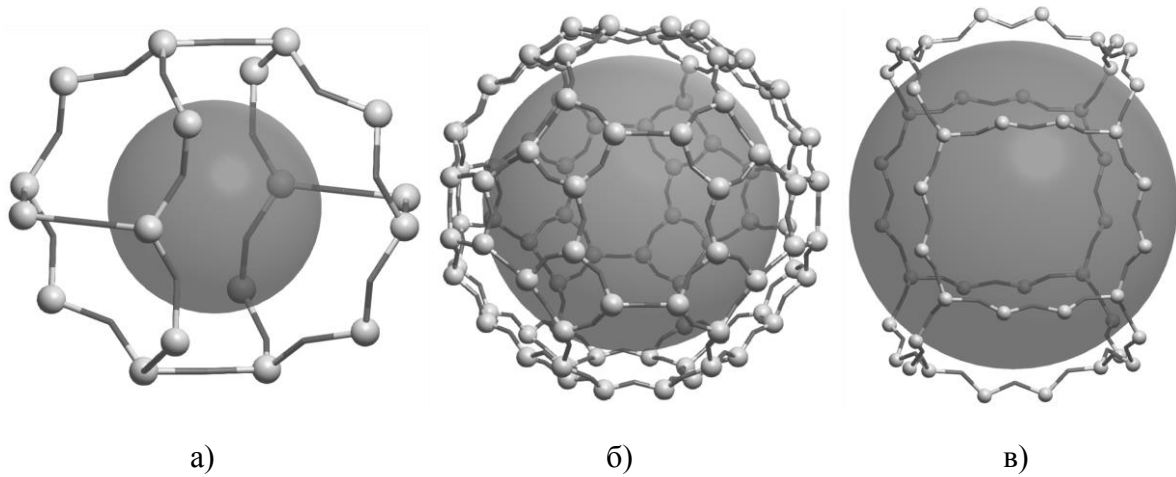
### 3.5.1. Геометрии и топологии полостей и каналов в структурах цеолитов

Общая пористость 239 известных типов цеолитных каркасов варьируется в диапазоне от 41% до 76%, с максимумом распределения по числу структур в области 52% (рис. 75а). Наибольшее значение пористости соответствует цеолиту RWY. Вследствие постоянства геометрии локального окружения каркасов пористость цеолитов одинакового состава линейно зависит от числа Т-атомов в единице объёма структуры (рис. 75б). Незначительные отклонения от данной зависимости вызваны наличием в структуре гидроксильных групп (каркасы CHI, CLO, EWT, IFT, IFU, IRY, ITN, ITV, LIT, PAR, RON, SSO, SVR и SVY) или Т-атомов с треугольной координационной фигурой (каркас WEN).



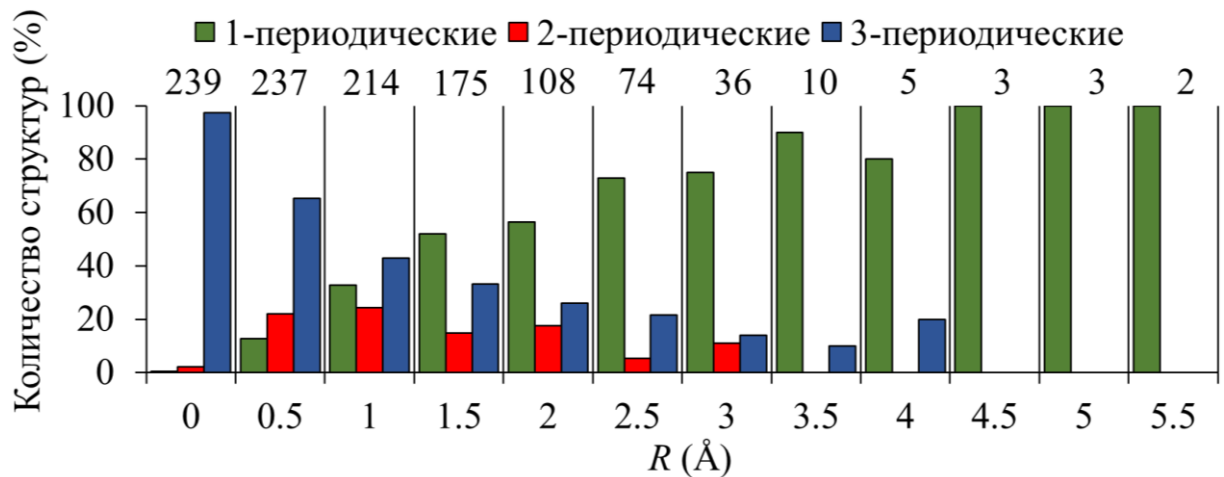
**Рис. 75.** (а) Диаграмма распределение структур цеолитов по пористости; (б) график зависимости числа атомов кремния в  $1000 \text{ \AA}^3$  от доли свободного пространства.

Радиусы наибольших внутрикаркасных полостей цеолитов изменяются от  $1.2 \text{ \AA}$  до  $7.9 \text{ \AA}$ . Минимальное значение принадлежит полости тайла **t-mvy** (рис. 76а), а максимальное – **t-vsр** (рис. 76б). Максимум распределения  $R_i$  по числу структур располагается в области  $3.1 \text{ \AA}$ . Для большинства цеолитов значение  $R_i$  совпадает с  $R_{fi}$ . В качестве исключений можно привести каркасы SVY, MWW и NPT, для которых наибольшие по размеру полости оказываются изолированы от широчайших систем каналов в их структурах. Это приводит к тому, что для некоторых молекул с определёнными диапазонами радиусов, значительная часть пор в данных каркасах будет недоступна. Разница между общей пористостью и долей объёма широчайших систем каналов в структурах SVY, MWW и NPT составляет 44%, 44% и 39%, соответственно.



**Рис. 76.** 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.

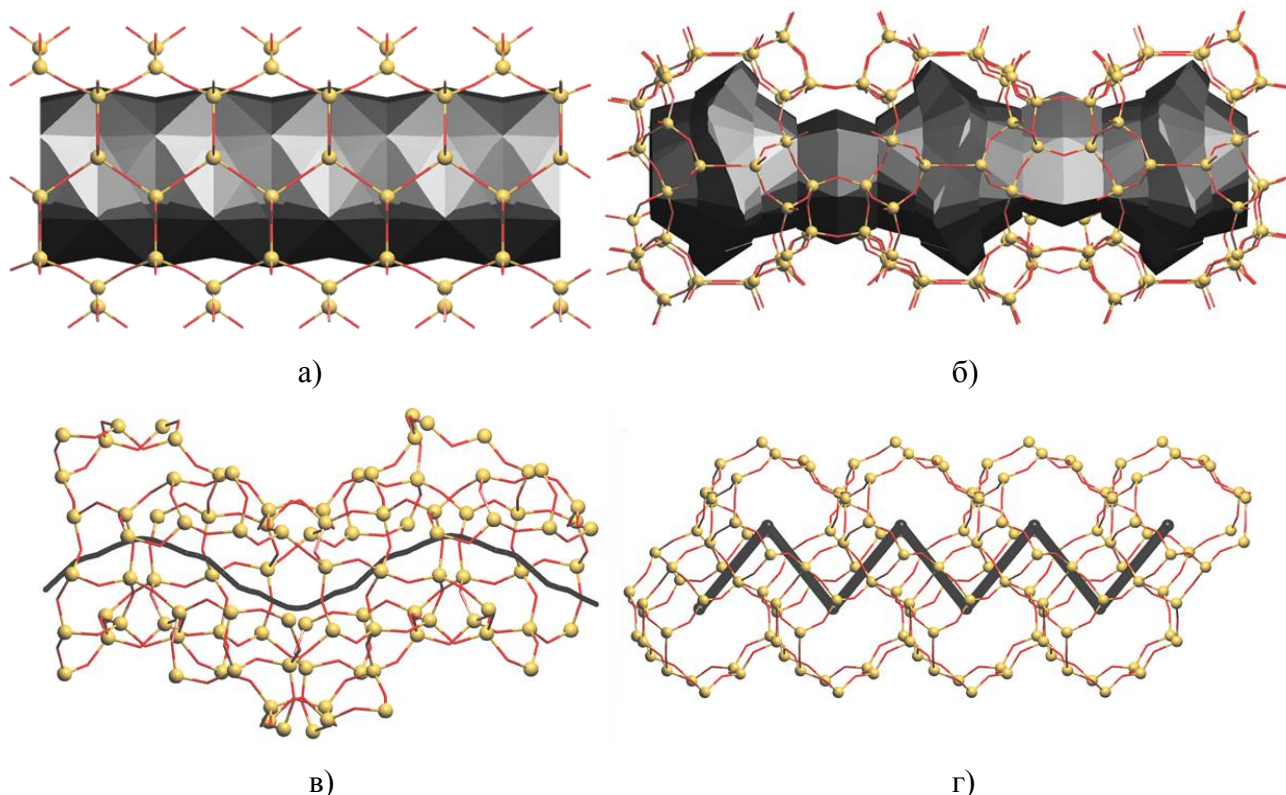
Основная часть цеолитных каркасов имеет каналы, доступные для миграции малых молекул. Как и в случае МОКП, для всех возможных радиусов молекул сорбата среди доступных систем каналов преобладают 1-периодические (рис. 77). Широчайшая из них ( $R_f = 5.8\text{\AA}$ ) образована совокупностью тайлов **t-irr-4** (рис. 76в) каркаса IRR, связанных в цепь посредством 18-членных колец.



**Рис. 77.** 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.

Среди различных форм каналов цеолитов реализуются как с постоянным (рис. 78а), так и переменным (рис. 78б) радиусом сечения. Отношения  $R_{fi}$  к  $R_f$  изменяются от значений близких к 0 до 1. Максимум в распределении  $R_{fi}/R_f$  по числу структур лежит в области от 0.7 до 0.8.

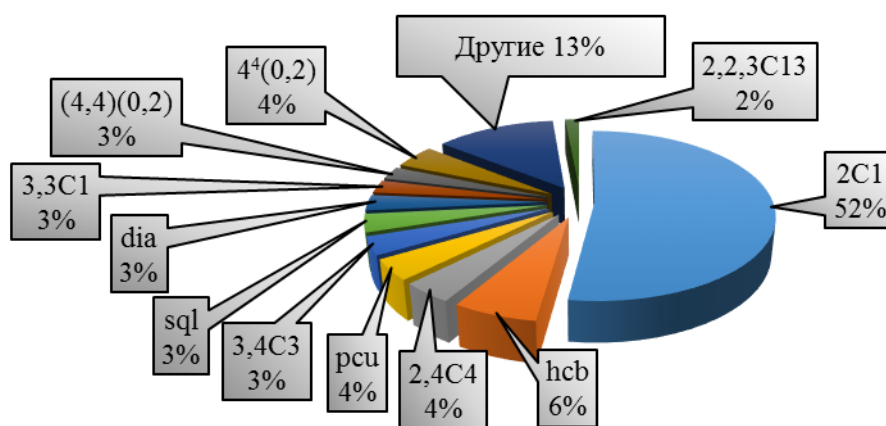
Геометрии 1-периодических систем каналов имеют цилиндрическую, волнообразную и спиралевидную форму. Они встречаются в следующем процентном соотношении: 49%, 47% и 4%, соответственно. Спиралевидные каналы с максимальной амплитудой  $2.1\text{\AA}$  реализуются в хиральном каркасе CZP (рис. 78в). Они принадлежат широчайшей и единственной системе периодических каналов в данной структуре, доступной для молекул с радиусом до  $1.5\text{\AA}$ . Наибольшая по амплитуде волнообразная система ( $2.6\text{\AA}$ ) каналов имеется в цеолите CGS (рис. 78д).



**Рис. 78.** Широчайшие системы каналов в структурах цеолитов CFI (а), AFS (б), CZP (в) и CGS (г).

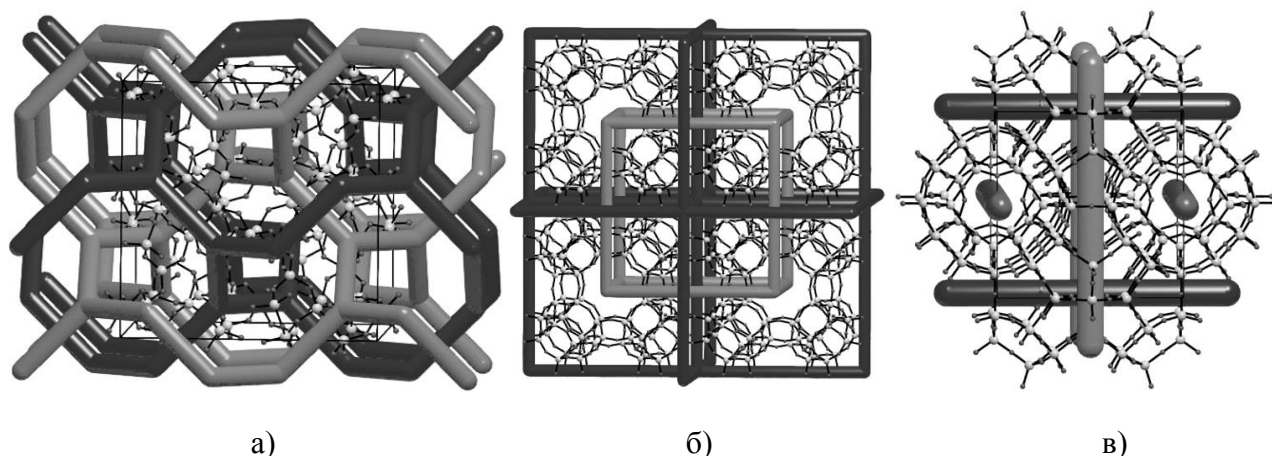
Топологии широчайших систем каналов цеолитов соответствуют 39 топологическим типам (рис. 79). Среди них тип 2C1 является наиболее распространённым, встречающимся в более чем половине структур. Например, он реализуется для каналов каркасов IRR, AFI, CAN и т.д. Вторым по распространённости является **hcb** (2-периодические гексагональные системы каналов). Он встречается в цеолитах AEN, IHW, NES и т.д. Среди 3-периодических систем каналов наибольшее распространение получил тип **pcu** (примитивная кубическая сетка) занимающий четвёртое место по встречаемости после 2,4C4 (рис. 60). К представителям систем каналов с **pcu** топологией относятся каркасы RHO, KFI и CLO.





**Рис. 79.** Диаграмма распределения топологических типов широчайших периодических систем каналов в структурах цеолитов по числу представителей.

Переплетение не сообщающихся систем каналов реализуется в 5 из 239 цеолитных каркасах. Данные каналы являются 3-периодическими и принадлежат к топологическим типам **srs** (в структурах BSV и ANA, рис. 80а) или **pcu** (в структурах KFI, PAU, RHO и MWF, рис. 80б).

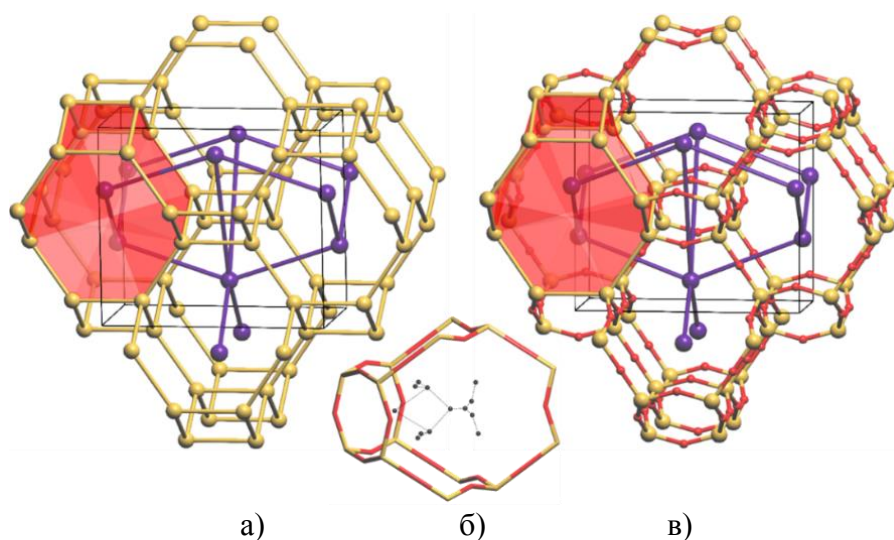


**Рис. 80.** Не сообщающиеся широчайшие 3-периодические и разнонаправленные 1-периодические системы каналов в каркасах BSV (а), KFI (б) и MEP (в) [216].

Разнонаправленные 1-периодические системы каналов встречаются в каркасах BEC, RWR, SFV, SVR, WEI и MEP. Последний имеет максимальное число независимых направлений широчайших каналов, равное трём (рис. 80в).

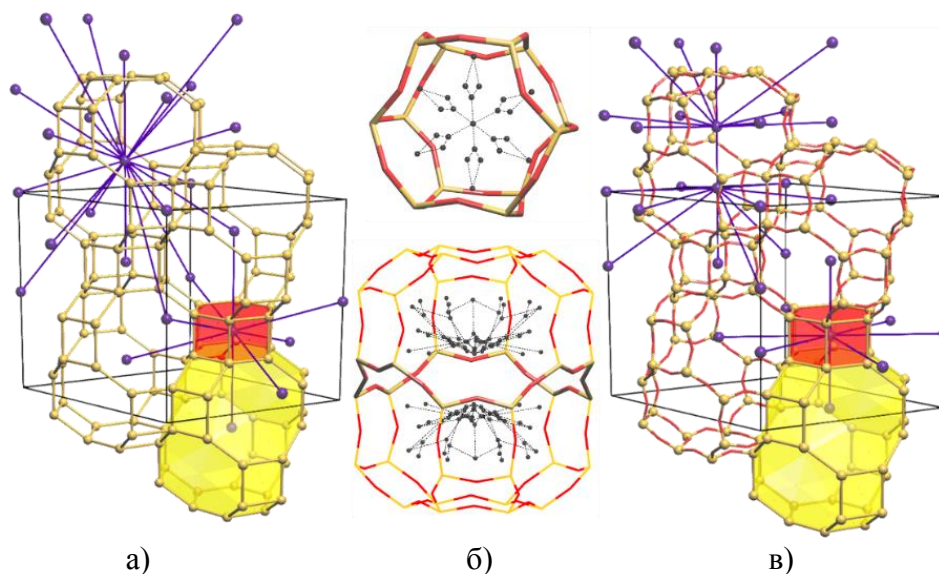
### 3.5.2. Топология дуального пространства и каналов цеолитов

Топология систем каналов цеолитных каркасов может быть определена как с помощью дуальной, так и упрощённой сетки Вороного. Основное их отличие заключается в том, что узлы первой соответствуют центрам тайлов (клеткам сетки), а узлы второй – центрам геометрических полостей структуры. В большинстве случаев оба подхода дают одинаковые результаты в определении топологий каналов структур цеолитов (рис. 81).



**Рис. 81.** Натуральный тайлинг сетки ABW и её дуальная сетка (а); клетка **t-abcw** и соответствующий ей кластер вершин сетки Вороного (б); каркас цеолита ABW и его упрощённая сетка Вороного, описывающая полную систему каналов [216].

Тем не менее, в некоторых каркасах дуальная и упрощённая сетки Вороного могут существенно отличаться. В частности, клетка каркаса СНА, соответствующего тайлу **t-cha**, состоит из двух геометрических полостей. Они отделены друг от друга окном, расположенным по центру данной клетки. Таким образом, дуальная сетка соответствует подсетке упрощённой сетки Вороного, так как одному тайлу сопоставлены два узла последней (рис. 82). Возможны также и противоположные случаи, например, когда некоторые окна клеток заблокированы атомными группами каркаса. В результате, в упрощённой сетке Вороного будет отсутствовать часть рёбер, соответствующих недоступным каналам, присутствующим в дуальной сетке.



**Рис. 82.** Натуральная тайлинг сетки ABW и её дуальная сетка (а); клетка **t-abcw** и соответствующий ей кластер вершин сетки Вороного (б); каркас цеолита ABW и его упрощённая сетка Вороного, описывающая полную систему каналов [216].

### 3.5.3. Геометрия полостей каркаса ISC-2 и рекомендации по его синтезу

#### 3.5.3.1. Структура цеолита ISC-2

Натуральный тайлинг сетки гипотетического цеолита ISC-2 образован четырьмя тайлами **t-hpr**, **t-gme**, **t-aft** и **t-isc-2** (рис. 83) в соотношении 6:4:1:1 соответственно. Первые три встречаются среди других цеолитов, а последний – ни в одном из известных (табл. 7).

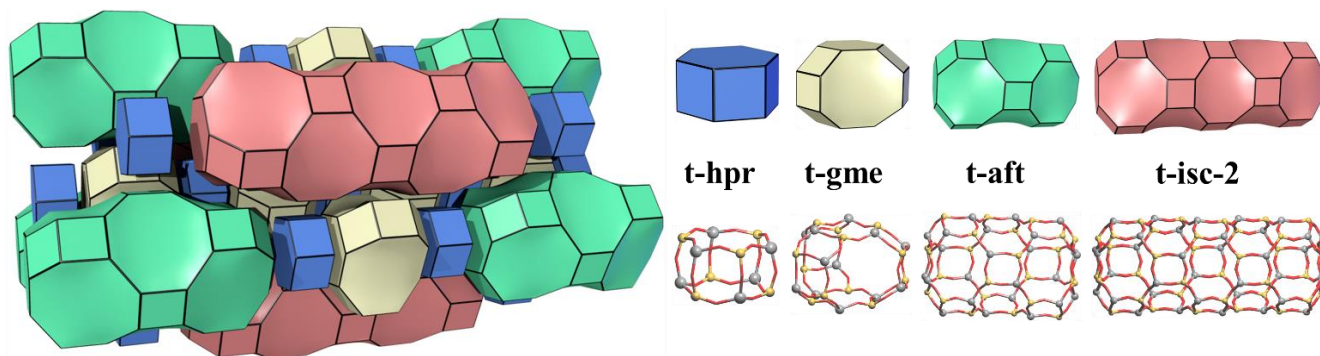


Рис. 83. Натуральный тайлинг сетки гипотетического цеолита ISC-2.

Таблица 7

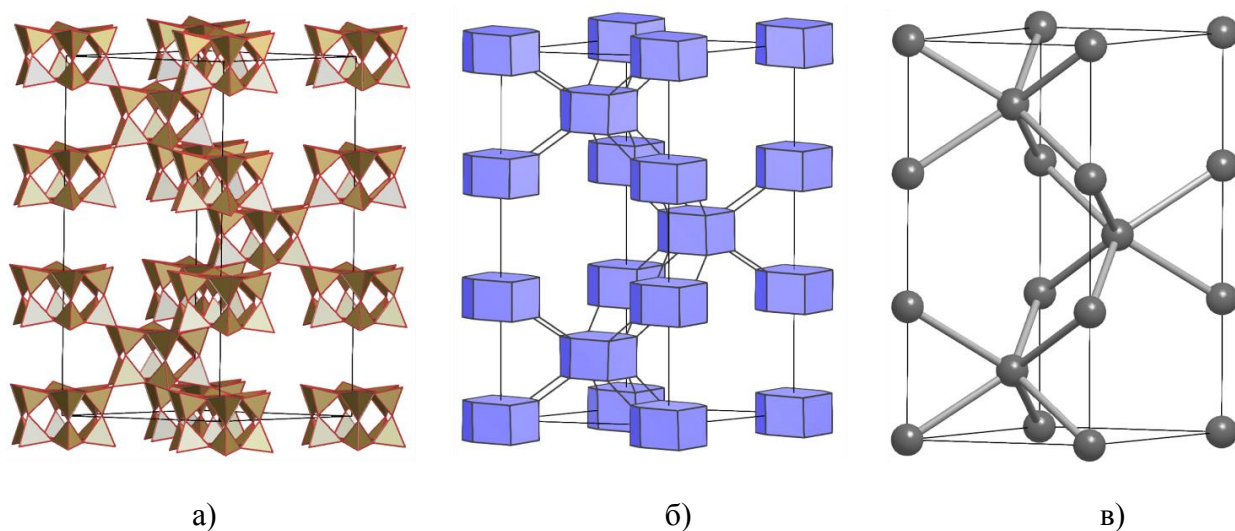
Встречаемость тайлов цеолита ISC-2

Тайла	Гранный символ	Состав клетки каркаса	Встречаемость*
<b>t-hpr</b>	$[4^6.6^2]$	$T_{12}O_{18}$	33
<b>t-gme</b>	$[4^9.6^2.8^3]$	$T_{24}O_{36}$	9
<b>t-aft</b>	$[4^{15}.6^2.8^9]$	$T_{48}O_{72}$	2
<b>t-isc-2</b>	$[4^{21}.6^2.8^{15}]$	$T_{72}O_{108}$	-

\* – Встречаемость среди 39 типов каркасов цеолитов из базы данных IZA [3].

Каждому из этих тайлов сопоставлен определённый тип клеток каркаса (рис. 83, табл. 8). В качестве строительных единиц цеолита ISC-2 можно рассматривать клетки  $T_{12}O_{18}$ , а клетки  $T_{24}O_{36}$ ,  $T_{48}O_{72}$  и  $T_{72}O_{108}$  – как полости образованные в ходе формирования структуры. Объединяясь друг с другом через атомы кислорода по мотиву **acs** сетки, клетки  $T_{12}O_{18}$  полностью формируют каркас ISC-2 (рис. 84). Таким образом, данная структура, как и 11 ранее упомянутых цеолитов (§1.1.1.1, табл. 9), построена упаковкой тайлов **t-hpr**.

Цеолит ISC-2 наиболее близок по строению к каркасу GME (табл. 8). Оба каркаса имеют не только эквивалентный глобальный, но и схожий локальный тип связывания строительных единиц. Данный тип связывания характеризуется тем, что T-атомы верхнего основания кластера  $T_{12}O_{18}$  объединяются с T-атомами нижнего основания соседнего кластера и наоборот (рис. 3 Ia, IIa). Следует отметить, что каркасы, имеющие данный тип локального связывания строительных единиц, обладают наиболее низкими значениями потенциальной энергии (табл. 8).



**Рис. 84.** Каркас цеолита ISC-2 в полиэдрическом представлении (а), его базовая сетка, образованная упаковкой **t-hpr** тайлов (б) и сетка, описывающая способ связывания **t-hpr** тайлов (в).

**Таблица 8**

Топологические и энергетические характеристики каркасов цеолитов, построенных упаковкой **t-hpr** тайлов

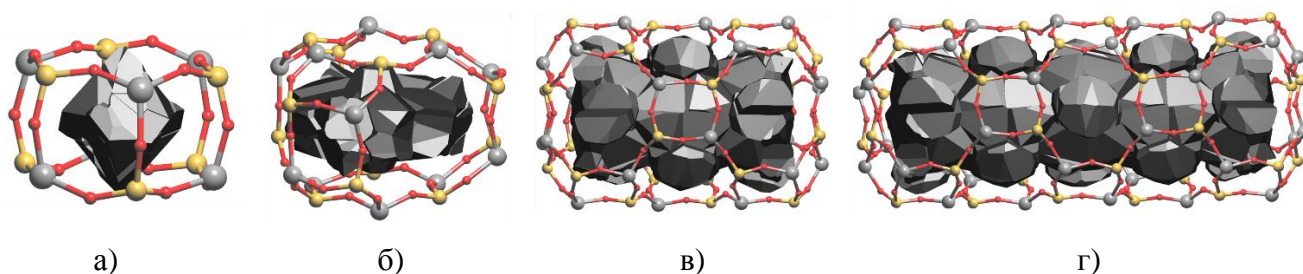
Тип цеолитного каркаса	Тип локального связывания t-hpr тайлов*	Тип глобального связывания t-hpr тайлов	Потенциальная энергия относительно $\alpha$ -кварца (эВ/SiO <sub>2</sub> )
CHA	Ia	pcu	0.169
AFT	Ia IIa	sta	0.169
AFX	Ia IIa	nia	0.170
SFW	IIa	stb	0.170
ISC-2	Ia	acs	0.170
GME	IIa	acs	0.171
AEI	Ib	pcu	0.172
SAV	Ic	pcu	0.178
KFI	Id	pcu	0.178
TSC	IId''	flu-e	0.201
FAU	Id'	dia-e	0.206
EMT	Id' IId'	lon-e	0.208

\* – изображение типов локального связывания тайлов **t-hpr** приведены на рис. 3.

### 3.5.3.2. Потенциальный структуронаправляющий агент для синтеза цеолита ISC-2

Вследствие того, что структура ISC-2 оказывается термодинамически стабильнее большинства полученных ранее цеолитов аналогичного строения (табл. 8), она потенциально может быть синтезирована. Однако для этого требуется подобрать подходящий структуронаправляющий агент, стабилизирующий определённые полости каркаса и способствующий формированию данной структуры.

Цеолит ISC-2 содержит четыре типа внутрикаркасных полостей. В ряду тайлов **t-hpr**, **t-gme**, **t-aft** и **t-isc-2** (рис. 85) происходит увеличение объёма соответствующих полостей от 20 до 844 Å<sup>3</sup>, 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. 9).



**Рис. 85.** Фрагменты каркаса и заключённые в них полости соответствующие тайлам **t-hpr** (а), **t-gme** (б), **t-aft** (в) и **t-isc-2** (г) в структуре гипотетического цеолита ISC-2.

**Таблица 9**

Геометрические характеристики внутрикаркасных полостей цеолита ISC-2

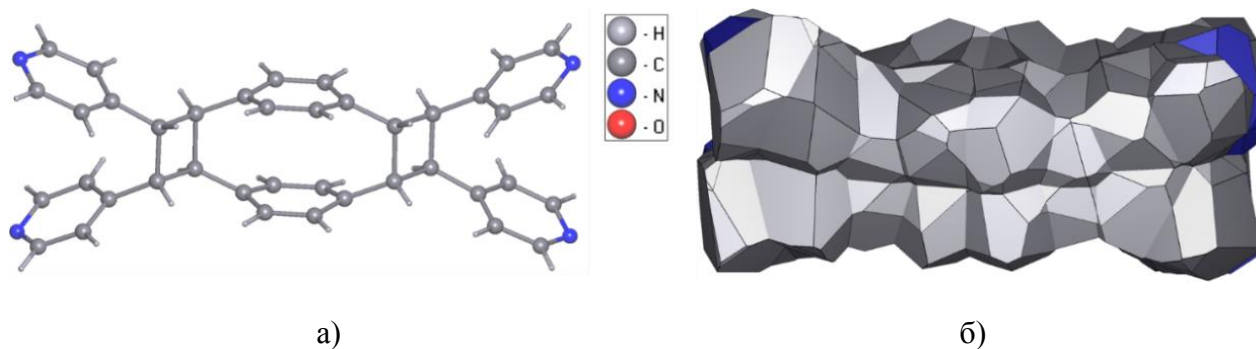
Тип полости	V (Å <sup>3</sup> )	V* (Å <sup>3</sup> )	G <sub>3</sub>	$J_x/J_z$	$J_y/J_z$
<b>t-isc-2</b>	844	1006	0.174	0.169	0.992
<b>t-aft</b>	469	596	0.104	0.408	0.982
<b>t-gme</b>	122	125	0.096	0.655	0.733
<b>t-hpr</b>	20	22	0.080	0.781	0.795

\* Значение объёма полости с учетом каналов, соединяющих соседние полости.

В качестве геометрических критериев для поиска потенциальных структуронаправляющих агентов 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 определяет топологию каркаса ISC-2. Более того, данный тайл содержит наибольшую по объёму полость (табл. 9), и его стабилизация подходящим США в большей степени должна понизить потенциальную энергию структуры.

Согласно результату анализа ТТМ коллекции, наибольшее стерическое соответствие с полостью тайла **t-isc-2** имеет молекула 4-[(2R,3S,4R,5S,10S,11R,12S,13R)-4,11,12-трис(пиридин-

4-ил)пентацикло[12.2.2.2<sup>6,9</sup>.0<sup>2,5</sup>.0<sup>10,13</sup>]икоса-1(16),6,8,14,17,19-гексан-3-ил]пиридина (рис. 86). Её геометрические характеристики ( $V=712 \text{ \AA}^3$ ,  $G_3=0.152$ ,  $J_x/J_z=0.215$ ,  $J_y/J_z=0.966$ ) достаточно хорошо соотносятся с параметрами заданной полости (табл. 9). Вследствие этого данная молекула может быть использована в качестве потенциального структуронаправляющего агента для синтеза цеолита ISC-2.



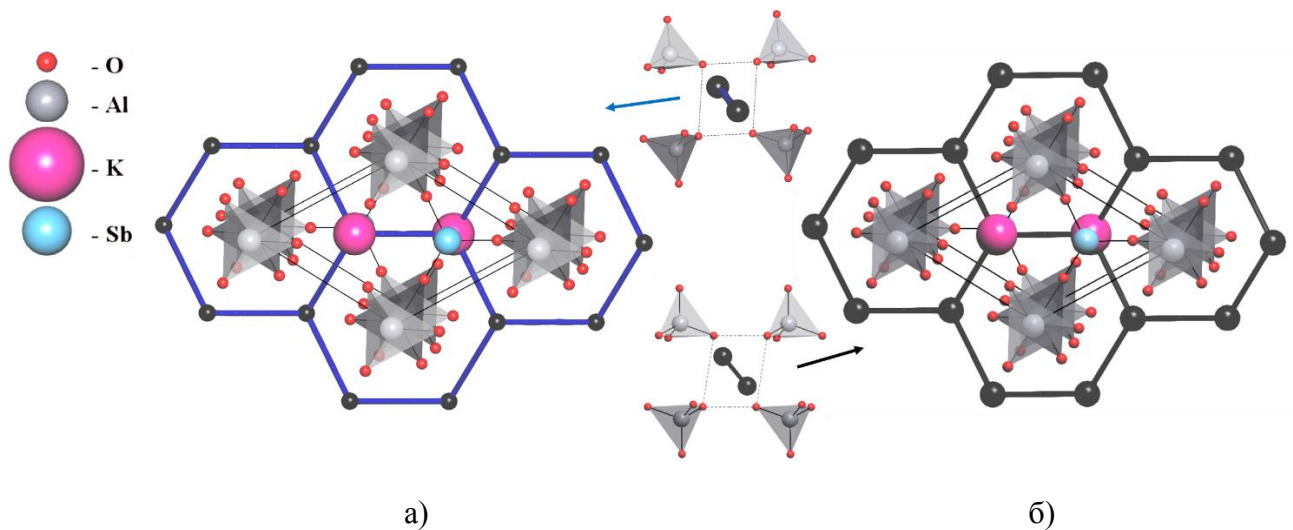
**Рис. 86.** (а) Молекула 4-[(2R,3S,4R,5S,10S,11R,12S,13R)-4,11,12-трис(пиридин-4-ил)пентацикло[12.2.2.2<sup>6,9</sup>.0<sup>2,5</sup>.0<sup>10,13</sup>]икоса-1(16),6,8,14,17,19-гексан-3-ил]пиридина [217] и (б) её молекулярный полиэдр Вороного.

Описанная методика оценки стерического соответствия заданной молекулы с полостью также может применяться для прогнозирования возможности образования межмолекулярных комплексов по типу «гость-хозяин» [255].

### Часть 3.6. Ионные переходы в К-ионных кристаллических проводниках

Возможные применения разработанных нами методов расчёта геометрико-топологических параметров свободного пространства не ограничиваются анализом микропористых сорбентов [219]. Данные методы могут быть использованы для качественной и полуколичественной оценки электропроводящих характеристик кристаллических проводников второго рода. В частности, рассчитанные нами барьеры и карты катионной миграции в 18 структурах известных К-ионных проводников показали хорошее согласие как с результатами моделирования квантовомеханическими методами, так и с экспериментальными данными (табл. Пб).

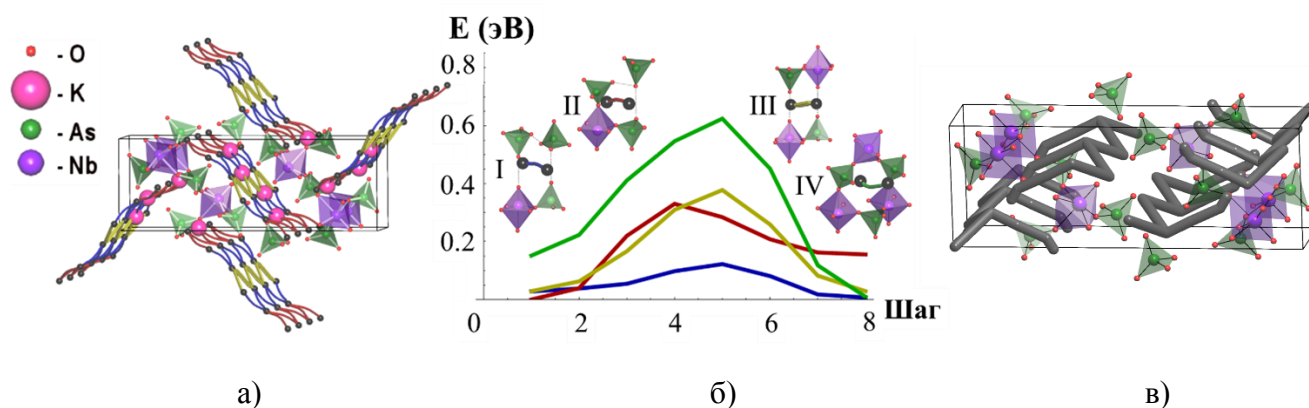
Для большей части данной выборки геометрический подход достаточно точно воспроизводит возможные траектории движения катионов внутри структуры. Например, для соединения  $K_2Al_2Sb_2O_7$  наиболее энергетически выгодная карта ионной миграции (рис. 87а), рассчитанная методом NEB, в точности совпадает с широчайшей периодической системой каналов калиевой подрешётки (рис. 87б), найденной анализом сетки Вороного.



**Рис. 87.** Наиболее энергетически выгодная карта ионной миграции  $K^+$  в структуре  $K_2Al_2Sb_2O_7$ , найденная методом упругой эластичной ленты и анализом сетки Вороного.

Однако для ряда соединений имеется несогласованность в оценке барьеров ионной миграции, вычисленных с помощью двух данных подходов. В частности, в структуре  $K_3NbAs_2O_9$  существует 4 типа возможных ионных переходов (рис. 88). Три из них участвуют в образовании карты с наименьшим барьером миграции. В то же время, согласно результатам анализа сетки Вороного, широчайшая периодическая система каналов калиевой подрешётки данной структуры сформирована двумя каналами, которые соответствуют переходам I и IV. Таким образом, геометрический подход существенно недооценивает диффузионный барьер IV перехода или переоценивает барьеры II и III. Как правило, данная погрешность связана с тем, что при расчёте

карт миграции с помощью сетки Вороного позиции атомов, не участвующих в переносе заряда, зафиксированы. Иными словами, не учитывается ответное изменение геометрии структуры на смещение одного из ионов из положения равновесия.



**Рис. 88.** Карта ионной миграции структуры  $K_3NbAs_2O_9$  (а), энергетический профиль соответствующих переходов (б) и широчайшая периодическая система каналов данной структуры (в).

Другим ограничением геометрического подхода является игнорирование влияния катионов анализируемой подрешётки на процесс ионной диффузии. Для большинства кристаллических проводников второго рода перенос заряда осуществляется по механизму отдельных ионных прыжков в соседние вакансии, а не согласованной миграции многих ионов. Данное ограничение может привести к значительной недооценке барьеров ионных переходов. Например, структура  $K_3Sb_7S_3O_9$  имеет высокие энергии ионной миграции по сравнению с другими структурами из данной выборки при значительной величине радиусов каналов в её калиевой подрешётке (табл. П.6).

Тем не менее, несмотря на все ограничения геометрического подхода, он может использоваться для грубой оценки характеристик ионной проводимости при анализе больших баз структурных данных. Более того, результаты вычислений этим методом могут использоваться в качестве входной информации для более точных ресурсозатратных методов, с целью сокращения расчётного времени.



## 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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. McCusker, L. B. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC recommendations 2001): Physical chemistry Division commission on colloid and surface chemistry including catalysis / L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2003. – Vol. 58. – №. 1. – P. 3–13.
2. Felsche, J. Crystal structures of the hydro-sodalite  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_{68}\text{H}_2\text{O}$  and of the anhydrous sodalite  $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6$  / J. Felsche, S. Luger, C. Baerlocher // *Zeolites*. – 1986. – Vol. 6. – №. 5. – P. 367–372.
3. International zeolite association. URL: <http://www.iza-online.org>.
4. Anurova, N. A. Natural tilings for zeolite-type frameworks / N. A. Anurova, V. A. Blatov, G. D. Ilyushin, D. M. Proserpio // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – Vol. 114. – №. 22. – P. 10160–10170.
5. Calligaris, M. Cation site location in hydrated chabazites. Crystal structure of potassium- and silver-exchanged chabazites / M. Calligaris, G. Nardin, L. Randaccio // *Zeolites*. – 1983. – Vol. 3. – №. 3. – P. 205–208.
6. Blatov, V. A. The Zeolite Conundrum: Why Are There so Many Hypothetical Zeolites and so Few Observed? A Possible Answer from the Zeolite-Type Frameworks Perceived As Packings of Tiles / V. A. Blatov, G. D. Ilyushin, D. M. Proserpio // *Chemistry of Materials*. – 2013. – Vol. 25. – P. 412–424.
7. Treacy, M. M. J. Enumeration of periodic tetrahedral frameworks. II. Polynodal graphs / M. M. J. Treacy, I. Rivin, E. Balkovsky, K. H. Randall, M. D. Foster // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2004. – Vol. 74. – №. 1. – P. 121–132.
8. Barrer, R. M. Syntheses and reactions of mordenite / R. M. Barrer // *J. Chem. Soc.* – 1948. – P. 2158–2163.
9. Lobo, R. F. Structure-direction in zeolite synthesis / R. F. Lobo, S. I. Zones, M. E. Davis // *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*. – 1995. – Vol. 21. – №. 1–4. – P. 47–78.
10. Moliner, M. Towards the rational design of efficient organic structure-directing agents for zeolite synthesis / M. Moliner, F. Rey, A. Corma // *Angewandte Chemie*. – 2013. – Vol. 52. – №. 52. – P. 13880–13889.
11. Li, J. Synthesis of new zeolite structures / J. Li, A. Corma, J. Yu // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – Vol. 44. – №. 20. – P. 7112–7127.
12. Vinaches, P. An introduction to zeolite synthesis using imidazolium-based cations as organic structure-directing agents / P. Vinaches, K. Bernardo-Gusmão, S. B. C. Pergher // *Molecules*. – 2017. – Vol. 22. – №. 8. – P. 1–19.

13. Gómez-Hortigüela, L. Introduction to the Zeolite Structure-Directing Phenomenon by Organic Species: General Aspects / L. G.-Hortigüela, M. Á. Cambor // Springer, Cham. – 2017. – P. 1–41.
14. Gies, H. The structure-controlling role of organic templates for the synthesis of porosils in the systems SiO<sub>2</sub>/template/H<sub>2</sub>O / H. Gies, B. Marker // *Zeolites*. – 1992. – Vol. 12. – №. 1. – P. 42–49.
15. Schmitt, K. D. Toward the rational design of zeolite synthesis: The synthesis of zeolite ZSM-18 / K. D. Schmitt, G. J. Kennedy // *Zeolites*. – 1994. – Vol. 14. – №. 8. – P. 635–642.
16. Lewis, D. W. Predicting the templating ability of organic additives for the synthesis of microporous materials / D. W. Lewis, C. M. Freeman, C. R. A. Catlow // *Journal of Physical Chemistry*. – 1995. – Vol. 99. – №. 28. – P. 11194–11202.
17. Schneider, G. Computer-based de novo design of drug-like molecules / G. Schneider, U. Fechner // *Nature Reviews Drug Discovery*. – 2005. – Vol. 4. – №. 8. – P. 649–663.
18. Lewis, D. W. De novo design of structure directing agents for the synthesis of microporous solids / D. W. Lewis, D. J. Willock, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas G. J. Hutchings // *Nature*. – 1996. – Vol. 382. – P. 604–606.
19. Willock, D. J. Designing templates for the synthesis of microporous solids using de novo molecular design methods / D. J. Willock, D. W. Lewis, C. R. A. Catlow, G. J. Hutchings, J. M. Thomas // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 1997. – Vol. 119. – №. 1–3. – P. 415–424.
20. Sankar, G. Structure of templated microcrystalline DAF-5<sup>†</sup> (C<sub>0.28</sub>Al<sub>0.72</sub>PO<sub>4</sub>C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>) determined by synchrotron-based diffraction methods / G. Sankar, J. K. Wyles, R. H. Jones, M. Thomas, C. R. A. Catlow, D. W. Lewis, W. Clegg, J. Coles, S. J. Teat // *Chem. Commun.* – 1998. – P. 117–118.
21. Barrett, P. A. Rational design of a solid acid catalyst for the conversion of methanol to light alkenes : synthesis , structure and performance of DAF-4 / P. A. Barrett, R. H. Jones, M. Thomas, G. Sankar, I. J. Shannona, C. R. A. Catlow // *Chem. Commun.* – 1996. – P. 2001–2002.
22. Pophale, R. Computational prediction of chemically synthesizable organic structure directing agents for zeolites / R. Pophale, F. Daeyaert, M. W. Deem // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2013. – Vol. 1. – №. 23. – P. 6750.
23. Schmidt, J. E. Synthesis of a specified, silica molecular sieve by using computationally predicted organic structure-directing agents / J. E. Schmidt, M. W. Deem, M. E. Davis // *Angewandte Chemie*. – 2014. – Vol. 53. – №. 32. – P. 8372–8374.
24. Schmidt, J. E. Computationally-Guided Synthesis of the 8-Ring Zeolite AEI / J. E. Schmidt, M. W. Deem, C. Lew, T. M. Davis // *Topics in Catalysis*. – 2015. – Vol. 58. – P. 410–415.
25. Kitagawa, S. Functional porous coordination polymers / S. Kitagawa, R. Kitaura, S. I. Noro // *Angewandte Chemie*. – 2004. – Vol. 43. – №. 18. – P. 2334–2375.

26. Thuéry, P. Uranyl ion complexes with all-cis-1,3,5-cyclohexanetricarboxylate: Unexpected framework and nanotubular assemblies / P. Thuéry, J. Harrowfield // *Crystal Growth & Design*. – 2014. – Vol. 14. – №. 8. – P. 4214–4225.
27. Tang, Y. Z. In situ synthesis, crystal structure, xps and fluorescent property of a novel two-dimensional binuclear copper(I) tetrazole complex / Y. Z. Tang, J. Huang, M. Zhou, Y. P. Deng, Q. Xu, H. R. Wen // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. – 2013. – Vol. 34. – №. 1. – P. 295–298.
28. Lock, N. Elucidating negative thermal expansion in MOF-5 / N. Lock, Y. Wu, M. Christensen, L. J. Cameron, V. K. Peterson, A. J. Bridgeman, C. J. Kepert, B. B. Iversen // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – Vol. 114. – №. 39. – P. 16181–16186.
29. Hofmann, K. A. Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Metallsalzen / K. A. Hofmann, F. Kuspert // *Anorg. Chem.* – 1897. – Vol. 15. – P. 204.
30. Rayner, J. H. 67. Structure of molecular compounds. Part X. Crystal structure of the compound of benzene with an ammonia–nickel cyanide complex / J. H. Rayner, H. M. Powell // *J. Chem. Soc.* – 1952. – P. 319–328.
31. Iwamoto, T. The Metal Ammine Cyanide Aromatics Clathrates. I. The Preparation and Stoichiometry of the Diamminemetal(II) Tetracyano-nickelate(II) Dibenzene and Dianiline / T. Iwamoto, T. Miyoshi, T. Miyamoto, Y. Sasaki, S. Fujiwara // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1967. – Vol. 40. – №. 5. – P. 1174–1178.
32. Iwamoto, T. The Hofman-type clathrate:  $M(NH_3)_2M'(CN)_4 \cdot 2G$  / T. Iwamoto, T. Nakano, M. Morita, T. Miyoshi, T. Miyamoto, Y. Sasaki // *Inorganica Chimica Acta*. – 1968. – Vol. 2. – P. 313–316.
33. Miyoshi, T. The structure of catena- $\mu$ -ethylenediaminecadmium(II) tetracyanonickelate(II) dibenzene clathrate:  $Cd(en)Ni(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$  / T. Miyoshi, T. Iwamoto, Y. Sasaki // *Inorganica Chimica Acta*. – 1972. – Vol. 6. – №. C. – P. 59–64.
34. Nishikiori, S. Three-dimensional metal complex structures with ambident propylenediamine ligands serving as the hosts of the aromatic guest molecules. Hofmann-pn and pn-Td type clathrates. / S. Nishikiori, T. Iwamoto, Y. Yoshino // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1980. – Vol. 53. – P. 2236–2240.
35. Nishikiori, S. Inclusion of aromatic guest molecules with bulky substituents in layered metal complex host trans-bis(dimethylamine)cadmium(II) tetra-catenar- $\mu$ -cyanonickelate(II) / S. Nishikiori, T. Iwamoto // *Chem. Lett.* – 1982. – P. 1035.
36. Nishikiori, S. Crystal structures of the o-, the m-, and the p-toluidine clathrates in bisdimethylaminecadmium(II) tetracyanonickelate(II) host / S. Nishikiori, T. Iwamoto // *Chemistry Letters*. – 1983. – Vol. 12. – №. 7. – P. 1129–1130.
37. Hasegawa, T. Inclusion compounds formed between  $\alpha,\omega$ -(long-carbon-chain)-diaminecadmium(II) tetracyanonickelate(II) host and aromatic guest molecules / T. Hasegawa, S. I. Nishikiori, T. Iwamoto // *Journal of Inclusion Phenomena*. – 1984. – Vol. 1. – №. 4. – P. 365–368.

38. Nishikiori, S. Crystal structure of Hofmann-Dma-type benzene clathrate bis(dimethylamine) cadmium(II) tetracyanonickelate(II)-benzene (2/1) / S. Nishikiori, T. Iwamoto // *Chem. Lett.* – 1984. – P. 319.
39. Hasegawa, T. Isomer selection of 1,6-diaminohexanecadmium(II) tetracyanonickelate(II) form- and p-toluidine. Formation of 1,6-diaminohexanecadmium(II) tetracyanonickelate(II)- m-toluidine (1/1) inclusion compound and bis(p-toluidine)-1,6-diaminohexanecadmium(II) tetr / T. Hasegawa, S. Nishikiori, T. Iwamoto // *Chemistry Letters.* – 1985. – Vol. 14. – №. 11. – P. 1659–1662.
40. Groom, C. R. The Cambridge structural database / C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward // *Acta Crystallographica B.* – 2016. – Vol. 72. – №. 2. – P. 171–179.
41. Burnham, J. F. Scopus database: A review / J. F. Burnham // *Biomed. Digit. Libr.* – 2006. – Vol. 3. – P. 1–8.
42. Leong, W. L. One-Dimensional Coordination Polymers : Complexity and Diversity in Structures, Properties, and Applications / W. L. Leong, J. J. Vittal // *Chemical Reviews.* – 2011. – Vol. 111. – P. 688–764.
43. Carlucci, L. Polycatenation, polythreading and polyknotting in coordination network chemistry / L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio // *Coordination Chemistry Reviews.* – 2003. – Vol. 246. – P. 247–289.
44. Alexandrov, E. V How 2-periodic coordination networks are interweaved: entanglement isomerism and polymorphism / E. V Alexandrov, V. A. Blatov, D. M. Proserpio // *CrystEngComm.* – 2017. – Vol. 19. – №. 15. – P. 1993–2006.
45. Carlucci, L. Entangled Two-Dimensional Coordination Networks : A General Survey / L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, T. G. Mitina, V. A. Blatov // *Chemical Reviews.* – 2014. – Vol. 114. – P. 7557–7580.
46. Carlucci, L. Borromean links and other non-conventional links in “polycatenated” coordination polymers : re-examination of some puzzling networks / L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, L. Carlucci – 2003. – Vol. 5. – №. 47. – P. 269–279.
47. Blatov, V. A. Interpenetrating metal – organic and inorganic 3D networks : a computer-aided systematic investigation. Part I. Analysis of the Cambridge structural database / V. A. Blatov, L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. P. St // *CrystEngComm.* – 2004. – Vol. 6. – №. 65. – P. 377–395.
48. Baburin, I. A. Interpenetrating metal-organic and inorganic 3D networks : a computer-aided systematic investigation. Part II [1]. Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database ( ICSD) / I. A. Baburin, V. A. Blatov, L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio // *Solid State Chemistry.* – 2005. – Vol. 178. – P. 2452–2474.

49. Lopez, N. A porous Sm(III) coordination nanotube with hydrophobic and hydrophilic channels / N. Lopez, H. Zhao, D. Zhao, H. Zhou, J. P. Riebenspies, K. R. Dunbar // Dalton Transactions. – 2013. – P. 54–57.
50. Li, Y.-H. The first “two-over/two-under” (2O/2U) 2D weave structure assembled from Hg-containing 1D coordination polymer chains / Y.-H. Li, C.-Y. Su, A. M. Goforth, K. D. Shimizu, K. D. Gray, M. D. Smith, H.-C. zur Loye // Chemical Communications. – 2003. – Vol. 14. – P. 1630–1631.
51. Hulvey, Z. Dimensionality Trends in Metal-Organic Frameworks Containing Perfluorinated or Nonfluorinated Benzenedicarboxylates / Z. Hulvey, J. D. Furman, S. A. Turner, M. Tang, A. K. Cheetham // Crystal Growth & Design. – 2010. – Vol. 10. – №. 5. – P. 2041–2043.
52. Xiao, S. An Unprecedented 3D Self-catenated Four-coordinated Dense Net of Silver-Organic Framework / S. Xiao, G. Cui, V. A. Blatov, J. Geng, G. Li – 2013. – Vol. 34. – №. 6. – P. 1891–1894.
53. Yaghi, O. M. Construction of Microporous Materials from Molecular Building Blocks BT - Access in Nanoporous Materials / T.J. Pinnavaia, M.F. Thorpe. Boston, MA: Springer US, 2002. P 111–121.
54. Yaghi, O. M. Synthetic Strategies, Structure Patterns, and Emerging Properties in the Chemistry of Modular Porous Solids / O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy // Accounts of Chemical Research. – 1998. – Vol. 31. – №. 8. – P. 474–484.
55. Yaghi, O. M. Reticular synthesis and the design of new materials / O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim // Nature. – 2003. – Vol. 423. – P. 705.
56. Eddaoudi, M. Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal–Organic Carboxylate Frameworks / M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi // Accounts of Chemical Research. – 2001. – Vol. 34. – №. 4. – P. 319–330.
57. Tranchemontagne, D. J. Reticular Chemistry of Metal–Organic Polyhedra / D. J. Tranchemontagne, Z. Ni, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi // Angewandte Chemie. – 2008. – Vol. 47. – №. 28. – P. 5136–5147.
58. Perry IV, J. J. Design and synthesis of metal–organic frameworks using metal–organic polyhedra as supermolecular building blocks / J. J. Perry IV, J. A. Perman, M. J. Zaworotko // Chemical Society Reviews. – 2009. – Vol. 38. – №. 5. – P. 1400–1417.
59. Blatov, V. A. Periodic-Graph Approaches in Crystal Structure Prediction / V. A. Blatov, D. M. Proserpio // Samara, Russian Federation: Wiley-VCH, – 2010. – P. 1–28.
60. MacGillivray, L. R. Interwoven two- and three-dimensional coordination polymers through self-assembly of Cu cations with linear bidentate ligands / L. R. MacGillivray, S. Subramanian, M. J. Zaworotko // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1994. – №. 11. – P. 1325–1326.

61. Moulton, B. From Molecules to Crystal Engineering: Supramolecular Isomerism and Polymorphism in Network Solids / B. Moulton, M. J. Zaworotko // *Chemical Reviews*. – 2001. – Vol. 101. – №. 6. – P. 1629–1658.
62. Addicoat, M. A. AuToGraFS: Automatic Topological Generator for Framework Structures / M. A. Addicoat, D. E. Coupry, T. Heine // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2014. – Vol. 118. – №. 40. – P. 9607–9614.
63. Martin, R. L. Construction and Characterization of Structure Models of Crystalline Porous Polymers / R. L. Martin, M. Haranczyk // *Crystal Growth & Design*. – 2014. – Vol. 14. – №. 5. – P. 2431–2440.
64. Boyd, P. G. A generalized method for constructing hypothetical nanoporous materials of any net topology from graph theory / P. G. Boyd, T. K. Woo // *CrystEngComm*. – 2016. – Vol. 18. – №. 21. – P. 3777–3792.
65. Colón, Y. J. Topologically Guided, Automated Construction of Metal–Organic Frameworks and Their Evaluation for Energy-Related Applications / Y. J. Colón, D. A. Gómez-Gualdrón, R. Q. Snurr // *Crystal Growth & Design*. – 2017. – Vol. 17. – №. 11. – P. 5801–5810.
66. Keupp, J. TopoFF: MOF structure prediction using specifically optimized blueprints / J. Keupp, R. Schmid // *Faraday Discussions*. – 2018. – Vol. 211. – P. 79–101.
67. Tranchemontagne, D. J. Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal–organic frameworks / D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortés, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi // *Chemical Society Reviews*. – 2009. – Vol. 38. – №. 5. – P. 1257–1283.
68. Marsh, H. Activated Carbon / H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso // Elsevier, – 2006. – P. 554.
69. Kyotani, T. Control of pore structure in carbon / T. Kyotani // *Carbon*. – 2000. – Vol. 38. – №. 2. – P. 269–286.
70. Lee, J. Recent Progress in the Synthesis of Porous Carbon Materials / J. Lee, J. Kim, T. Hyeon // *Advanced Materials*. – 2006. – Vol. 18. – №. 16. – P. 2073–2094.
71. Kyotani, T. Formation of New Type of Porous Carbon by Carbonization in Zeolite Nanochannels / T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue, A. Tomita // *Chemistry of Materials*. – 1997. – Vol. 9. – №. 2. – P. 609–615.
72. Kim, K. Lanthanum-catalysed synthesis of microporous 3D graphene-like carbons in a zeolite template / K. Kim, T. Lee, Y. Kwon, Y. Seo, J. Song, J. K. Park, H. Lee, J. Y. Park, H. Ihee, S. J. Cho, R. Ryoo // *Nature*. – 2016. – Vol. 535. – P. 131.
73. Meyers, C. J. Templated Synthesis of Carbon Materials from Zeolites (Y, Beta, and ZSM-5) and a Montmorillonite Clay (K10): Physical and Electrochemical Characterization / C. J. Meyers, S. D. Shah, S. C. Patel, R. M. Sneeringer, C. A. Bessel, N. R. Dollahon, R. A. Leising, E. S. Takeuchi // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2001. – Vol. 105. – №. 11. – P. 2143–2152.

74. Gaslain, F. O. M. First zeolite carbon replica with a well resolved X-ray diffraction pattern / F. O. M. Gaslain, J. Parmentier, V. P. Valtchev, J. Patarin // *Chemical Communications*. – 2006. – №. 9. – P. 991–993.
75. Yang, Z. Enhanced Hydrogen Storage Capacity of High Surface Area Zeolite-like Carbon Materials / Z. Yang, Y. Xia, R. Mokaya // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – Vol. 129. – №. 6. – P. 1673–1679.
76. Braun, E. Generating carbon schwarzites via zeolite-templating / E. Braun, Y. Lee, S. M. Moosavi, S. Barthel, R. Mercado, I. A. Baburin, D. M. Proserpio, B. Smit // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2018. – Vol. 115. – №. 35. – P. 8116–8124.
77. Mackay, A. L. Diamond from graphite / A. L. Mackay, H. Terrones // *Nature*. – 1991. – Vol. 352. – №. 6338. – P. 762.
78. Lenosky, T. Energetics of negatively curved graphitic carbon / T. Lenosky, X. Gonze, M. Teter, V. Elser // *Nature*. – 1992. – Vol. 355. – №. 6358. – P. 333–335.
79. Townsend, S. J. Negatively curved graphitic sheet model of amorphous carbon / S. J. Townsend, T. J. Lenosky, D. A. Muller, C. S. Nichols, V. Elser // *Physical Review Letters*. – 1992. – Vol. 69. – №. 6. – P. 921–924.
80. Huang, M. Z. Electronic properties of negative-curvature periodic graphitic carbon surfaces / M. Z. Huang, W. Ching, T. Lenosky, 1993. P. 1593-1606.
81. Terrones, H. Curved nanostructured materials / H. Terrones, M. Terrones // *New Journal of Physics*. – 2003. – Vol. 5. – P. 1-37.
82. Park, N. Magnetism in All-Carbon Nanostructures with Negative Gaussian Curvature / N. Park, M. Yoon, S. Berber, J. Ihm, E. Osawa, D. Toma – 2003. – P. 3–6.
83. Lherbier, A. Three-dimensional massless Dirac fermions in carbon schwarzites / A. Lherbier, H. Terrones, J.-C. Charlier // *Physical Review B*. – 2014. – Vol. 90. – P. 1– 6.
84. Klauda, J. B. Monte Carlo Simulation of O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> Adsorption in Nanoporous Carbon (C<sub>168</sub> Schwarzite) / J. B. Klauda, S. I. Sandler // *Langmuir*. – 2003. – Vol. 19. – №. 8. – P. 3512–3518.
85. Jiang, J. Separation of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> by Adsorption in C<sub>168</sub> Schwarzite: A Combination of Quantum Mechanics and Molecular Simulation Study / J. Jiang, S. I. Sandler // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – Vol. 127. – №. 34. – P. 11989–11997.
86. Arora, G. Mass Transport of O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> in Nanoporous Carbon (C<sub>168</sub> Schwarzite) Using a Quantum Mechanical Force Field and Molecular Dynamics Simulations / G. Arora, S. I. Sandler // *Langmuir*. – 2006. – Vol. 22. – №. 10. – P. 4620–4628.
87. Babarao, R. Storage and Separation of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in Silicalite, C<sub>168</sub> Schwarzite, and IRMOF-1: A Comparative Study from Monte Carlo Simulation / R. Babarao, Z. Hu, J. Jiang, S. Chempath, S. I. Sandler // *Langmuir*. – 2007. – Vol. 23. – №. 2. – P. 659–666.



88. Krainyukova, N. V Carbon Honeycomb High Capacity Storage for Gaseous and Liquid Species / N. V Krainyukova, E. N. Zubarev // *Phys. Rev. Lett.* – 2016. – Vol. 116. – P. 1–5.
89. Hull, S. Superionics: Crystal structures and conduction processes / S. Hull // *Reports on Progress in Physics.* – 2004. – Vol. 67. – №. 7. – P. 1233–1314.
90. Thangadurai, V. Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: Critical review / V. Thangadurai, S. Narayanan, D. Pinzaru // *Chemical Society Reviews.* – 2014. – Vol. 43. – №. 13. – P. 4714–4727.
91. Anurova, N. A. Analysis of ion-migration paths in inorganic frameworks by means of tilings and Voronoi–Dirichlet partition: a comparison / N. A. Anurova, V. A. Blatov // *Acta Crystallographica B.* – 2009. – Vol. 65. – №. 4. – P. 426–434.
92. Anurova, N. A. Migration maps of Li<sup>+</sup> cations in oxygen-containing compounds / N. A. Anurova, V. A. Blatov, G. D. Ilyushin, O. A. Blatova, A. K. Ivanov-Schitz, L. N. Dem'yanets // *Solid State Ionics.* – 2008. – Vol. 179. – №. 39. – P. 2248–2254.
93. Loftager, S. A density functional theory study of the carbon-coating effects on lithium iron borate battery electrodes / S. Loftager, J. M. García-Lastra, T. Vegge // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2017. – Vol. 19. – №. 3. – P. 2087–2094.
94. Anovitz, L. M. Characterization and analysis of porosity and pore structures / L. M. Anovitz, D. R. Cole // *Rev. Mineral. Geochemistry.* – 2015. – Vol. 80. №. 1. – P. 61–164.
95. Lawrence, M. Porosity, Pore Size Distribution, Micro-structure BT - Bio-aggregates Based Building Materials : State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 236-BBM / M. Lawrence, S. Amziane, F. Collet. // Dordrecht: Springer Netherlands, – 2017. – P. 39–71.
96. Mazumder, S. Characterization of porous materials by small-angle scattering / S. Mazumder, D. Sen, A. K. Patra // *Pramana.* – 2004. – Vol. 63. – №. 1. – P. 165–173.
97. Xia, F. Characterization of porosity in sulfide ore minerals: A USANS/SANS study / F. Xia, J. Zhao, B. E. Etschmann, J. Brugger, C. Garvey, C. Rehm, H. Lemmel, J. Ilavsky, Y.-S. Han, A. Pring // *American Mineralogist.* – 2014. – Vol. 99 – P. 2398–2404.
98. Radlinski, A. P. Application of SAXS and SANS in evaluation of porosity, pore size distribution and surface area of coal / A. P. Radlinski, M. Mastalerz, A. L. Hinde, M. Hainbuchner, H. Rauch, M. Baron, J. S. Lin, L. Fan, P. Thiyagarajan // *International Journal of Coal Geology.* – 2004. – Vol. 59. – №. 3. – P. 245–271.
99. Paredes, J. I. Characterization of Microporosity and Mesoporosity in Carbonaceous Materials by Scanning Tunneling Microscopy / J. I. Paredes, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón // *Langmuir.* – 2001. – Vol. 17. – №. 2. – P. 474–480.

100. Losic, D. Atomic force microscopy (AFM) characterisation of the porous silica nanostructure of two centric diatoms / D. Losic, R. J. Pillar, T. Dilger, J. G. Mitchell, N. H. Voelcker // *Journal of Porous Materials*. – 2007. – Vol. 14. – №. 1. – P. 61–69.
101. Zhu, Y. Y. AFM, SEM and TEM Studies on Porous Anodic Alumina / Y. Y. Zhu, G. Q. Ding, J. N. Ding, N. Y. Yuan // *Nanoscale Research Letters*. – 2010. – Vol. 5. – №. 4. – P. 725.
102. Rouquerol, F. Adsorption by Powders and Porous Solids / F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin // San Diego: Elsevier. – 2014. – P. 1–467.
103. Sing, K. S. W. Adsorption methods for the characterization of porous materials / K. S. W. Sing // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 1998. – Vol. 76–77. – P. 3–11.
104. Thommes, M. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges / M. Thommes, K. A. Cychoz // *Adsorption*. – 2014. – Vol. 20. – №. 2. – P. 233–250.
105. Hu, Z. Molecular probe technique for the assessment of the carbon molecular sieve structure / Z. Hu, N. Maes, E. F. Vansant // *Journal of Porous Materials*. – 1995. – Vol. 2. – №. 1. – P. 19–23.
106. Yiannourakou, M. Molecular simulation of adsorption in microporous materials / M. Yiannourakou, P. Ungerer, B. Leblanc, X. Rozanska, P. Saxe, S. Vidal-Gilbert, F. Gouth, F. Montel // *Oil and Gas Science and Technology*. – 2013. – Vol. 68. – №. 6. – P. 977–994.
107. Landers, J. Density functional theory methods for characterization of porous materials / J. Landers, G. Y. Gor, A. V. Neimark // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2013. – Vol. 437. – P. 3–32.
108. Alonso, G. Density Functional Theory-Based Adsorption Isotherms for Pure and Flue Gas Mixtures on Mg-MOF-74. Application in CO<sub>2</sub> Capture Swing Adsorption Processes / G. Alonso, D. Bahamon, F. Keshavarz, X. Giménez, P. Gamallo, R. Sayós // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – Vol. 122. – №. 7. – P. 3945–3957.
109. Holden, D. Understanding static, dynamic and cooperative porosity in molecular materials / D. Holden, S. Y. Chong, L. Chen, K. E. Jelfs, T. Hasell, A. I. Cooper // *Chem. Sci*. – 2016. – Vol. 7. – №. 8. – P. 4875–4879.
110. Dubbeldam, D. RASPA: Molecular simulation software for adsorption and diffusion in flexible nanoporous materials / D. Dubbeldam, S. Calero, D. E. Ellis, R. Q. Snurr // *Molecular Simulation*. – 2016. – Vol. 42. – №. 2. – P. 81–101.
111. Sing, K. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials / K. Sing // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2001. – Vol. 187–188. – P. 3–9.
112. Thommes, M. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. Sing // *Pure Appl. Chem*. – 2015. – Vol. 87. – P. 1051–1069.

113. Sevilla, M. CO<sub>2</sub> adsorption by activated templated carbons / M. Sevilla, A. B. Fuertes // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2012. – Vol. 366. – №. 1. – P. 147–154.
114. Mason, J. A. Evaluating metal–organic frameworks for natural gas storage / J. A. Mason, M. Veenstra, J. R. Long // *Chem. Sci.* – 2014. – Vol. 5. – №. 1. – P. 32–51.
115. Гурвич, А. Г. О физико-химической силе притяжения / А. Г. Гурвич // *Журнал русского физико-химического общества. Часть химическая*. – 1915. – Т. 47. – №. 4. – С. 805–827.
116. Lowell, S. *Micropore Analysis BT - Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density* / S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes. Dordrecht: Springer Netherlands, 2004. P 129–156.
117. Sing, K. S. W. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems With Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity / D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska // *Pure Appl. Chem.* – 1985. Vol. – 57. – P. 603.
118. Gil, A. Application of the Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Astakhov equations in the characterization of microporous solids / A. Gil, P. Grange // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 1996. – Vol. 113. – №. 1. – P. 39–50.
119. Jakubov, T. S. Modified Dubinin–Radushkevich/Dubinin–Astakhov Adsorption Equations / T. S. Jakubov, D. E. Mainwaring // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2002. – Vol. 252. – №. 2. – P. 263–268.
120. Furukawa, H. Independent verification of the saturation hydrogen uptake in MOF-177 and establishment of a benchmark for hydrogen adsorption in metal-organic frameworks / H. Furukawa, M. A. Miller, O. M. Yaghi // *Journal of Materials Chemistry*. – 2007. – Vol. 17. – №. 30. – P. 3197–3204.
121. Lippens, B. C. Studies on pore systems in catalysts: V. The t method / B. C. Lippens, J. H. de Boer // *Journal of Catalysis*. – 1965. – Vol. 4. – №. 3. – P. 319–323.
122. Gregg, S. J. Adsorption, surface area, and porosity / S. J. Gregg, K. S. W. Sing // *Michigan University: Academic Press*, – 1991. – P. 303.
123. Turner, M. J. Visualisation and characterisation of voids in crystalline materials / M. J. Turner, J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackman // *CrystEngComm*. – 2011. – Vol. 13. – №. 6. – P. 1804–1813.
124. F. W. Bader, R. Molecular Charge Distributions and Chemical Binding / R. F. W. Bader, W. H. Henneker, P. Cade // *J. Chem. Phys.* – 1967. – Vol. 46. – P. 3341–3363.
125. Bondi, A. Van der Waals volumes and radii / A. Bondi // *Journal of Physical Chemistry*. – 1964. – Vol. 68. – №. 3. – P. 441–451.
126. Lee, B. The interpretation of protein structures: Estimation of static accessibility / B. Lee, F. M. Richards // *Journal of Molecular Biology*. – 1971. – Vol. 55. – №. 3. – P. 379–400.

127. Connolly, M. L. Analytical molecular surface calculation / M. L. Connolly // *Journal of Applied Crystallography*. – 1983. – Vol. 16. – №. 5. – P. 548–558.
128. Connolly, M. L. The molecular surface package / M. L. Connolly // *Journal of Molecular Graphics*. – 1993. – Vol. 11. – №. 2. – P. 139–141.
129. Düren, T. Calculating geometric surface areas as a characterization tool for metal - Organic frameworks / T. Düren, F. Millange, G. Férey, K. S. Walton, R. Q. Snurr // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – Vol. 111. – №. 42. – P. 15350–15356.
130. McCusker, L. B. Atlas of Zeolite Framework Types / L. B. McCusker, D. H. Olson, C. Baerlocher // *Structure Commission of the International Zeolite Association*. 2007 P. 1–405.
131. Saenger, W. Structures of the Common Cyclodextrins and Their Larger Analogues Beyond the Doughnut / W. Saenger, J. Jacob, K. Gessler, T. Steiner, D. Hoffmann, H. Sanbe, K. Koizumi, S. M. Smith, T. Takaha // *Chemical Reviews*. – 1998. – Vol. 98. – №. 5. – P. 1787–1802.
132. Shrake, A. Environment and exposure to solvent of protein atoms. Lysozyme and insulin / A. Shrake, J. A. Rupley // *Journal of Molecular Biology*. – 1973. – Vol. 79. – №. 2. – P. 351–371.
133. Китайгородский, А. И. Органическая кристаллохимия / А. И. Китайгородский М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 1-588.
134. Bondi, A. Van der Waals volumes and radii of metals in covalent compounds / A. Bondi // *Journal of Physical Chemistry*. – 1966. – Vol. 70. – №. 9. – P. 3006–3007.
135. Rowland, R. S. Intermolecular nonbonded contact distances in organic crystal structures: Comparison with distances expected from van der Waals Radii / R. S. Rowland, R. Taylor // *Journal of Physical Chemistry*. – 1996. – Vol. 100. – №. 18. – P. 7384–7391.
136. Zefirov, Y. V. Comparative analysis of systems of van der Waals radii / Y. V. Zefirov // *Crystallography Reports*. – 1997. – Vol. 42. – №. 1. – P. 111–116.
137. Batsanov, S. S. Van der Waals Radii of Elements / S. S. Batsanov // *Inorganic Materials*. – 2001. – Vol. 37. – №. 9. – P. 871–885.
138. Alvarez, S. A cartography of the van der Waals territories / S. Alvarez // *Dalton Transactions*. – 2013. – Vol. 42. – №. 24. – P. 8617–8636.
139. Zefirov, Y. V. Van der Waals radii and their application in chemistry / Y. V. Zefirov, P. M. Zorkii // *Russian Chemical Reviews*. – 1989. – Vol. 58. – №. 5. – P. 421–440.
140. Zefirov, Y. V. New applications of van der Waals radii in chemistry / Y. V. Zefirov, P. M. Zorky // *Russian Chemical Reviews*. – 1995. – Vol. 64. – №. 5. – P. 415–428.
141. McArdle, P. VOID: A PC program for the location and display of voids in crystal structures / P. McArdle, D. Cunningham // *Journal of Applied Crystallography*. – 2000. – Vol. 33. – P. 993–993.
142. Macrae, C. F. Mercury CSD 2.0 - new features for the visualization and investigation of crystal structures / C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L.

- Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood // *Journal of Applied Crystallography*. – 2008. – Vol. 41. – №. 2. – P. 466–470.
143. Willems, T. F. Algorithms and tools for high-throughput geometry-based analysis of crystalline porous materials / T. F. Willems, C. H. Rycroft, M. Kazi, J. C. Meza, M. Haranczyk // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2012. – Vol. 149. – №. 1. – P. 134–141.
144. Blatov, V. A. Analysis of voids in crystal structures: The methods of “dual” crystal chemistry / V. A. Blatov, A. P. Shevchenko // *Acta Crystallographica A*. – 2003. – Vol. 59. – №. 1. – P. 34–44.
145. Foster, M. D. A geometric solution to the largest-free-sphere problem in zeolite frameworks / M. D. Foster, I. Rivin, M. M. J. Treacy, O. D. Friedrichs // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2006. – Vol. 90. – P. 32–38.
146. Anikeenko, A. V. Implementation of the Voronoi-Delaunay Method for Analysis of Intermolecular Voids / A. V. Anikeenko, M. G. Alinchenko, V. P. Voloshin, N. Medvedev, M. Gavrilova, P. Jedlovszky // *Computational Science and Its Applications*. – 2004. – P. 217-226.
147. Lee, Y. Quantifying similarity of pore-geometry in nanoporous materials / Y. Lee, S. D. Barthel, P. Dłotko, S. M. Moosavi, K. Hess, B. Smit // *Nature Communications*. – 2017. – Vol. 8. – P. 15396.
148. Budzianowski, A. Pressure-frozen benzene I revisited / A. Budzianowski, A. Katrusiak // *Acta Crystallographica B*. – 2006. – Vol. 62. – №. 1. – P. 94–101.
149. Alexandrov, E. V Underlying nets in three-periodic coordination polymers : topology, taxonomy and prediction from a computer-aided analysis of the Cambridge Structural Database / E. V Alexandrov, V. A. Blatov, A. V Kochetkov, D. M. Proserpio // *CrystEngComm*. – 2011. – Vol. 13. – P. 3947–3958.
150. Blatov, V. A. Methods for topological analysis of atomic nets / V. A. Blatov // *Journal of Structural Chemistry*. – 2009. – Vol. 50. – P. 160–167.
151. Vologzhanina, A. V. Knowledge-Based Approaches to H-Bonding Patterns in Heterocycle-1-Carbohydrazonamides / A. V. Vologzhanina, A. V Sokolov, P. P. Purygin, P. N. Zolotarev, V. A. Blatov // *Crystal Growth and Design*. – 2016. – Vol. 16. – №. 11. – P. 6354–6362.
152. Shevchenko, A. P. Local coordination versus overall topology in crystal structures: Deriving knowledge from crystallographic databases / A. P. Shevchenko, I. A. Blatov, E. V Kitaeva, V. A. Blatov // *Crystal Growth and Design*. – 2017. – Vol. 17. – №. 2. – P. 774–785.
153. Baburin, I. A. Three-dimensional hydrogen-bonded frameworks in organic crystals: a topological study / I. A. Baburin, V. A. Blatov // *Acta Crystallographica B*. – 2007. – Vol. 63. – №. 5. – P. 791–802.
154. Blatov, V. A. A method for hierarchical comparative analysis of crystal structures / V. A. Blatov // *Acta Crystallographica A*. – 2006. – Vol. 62. – №. 5. – P. 356–364.
155. 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. – №. 15. – P. 2913–2924.

156. Diudea, M. V. Basic Chemical Graph Theory. Multi-shell Polyhedral Clusters / M.V. Diudea // Cham: Springer International Publishing. – 2018. – P. 1–21.
157. O’Boyle, N. M. Towards a Universal SMILES representation - A standard method to generate canonical SMILES based on the InChI / N. M. O’Boyle // Journal of cheminformatics. – 2012. – Vol. 4. – №. 1. – P. 22.
158. Basak, S. C. Determining structural similarity of chemicals using graph-theoretic indices / S. C. Basak, V. R. Magnuson, G. J. Niemi, R. R. Regal // Discrete Applied Mathematics. – 1988. – Vol. 19. – №. 1. – P. 17–44.
159. Klein, D. J. Topological Indices and Related Descriptors in QSAR and QSPR / D. J. Klein // Journal of Chemical Information and Computer Sciences. – 2002. – Vol. 42. – №. 6. – P. 1507.
160. Hughes, T. B. Site of Reactivity Models Predict Molecular Reactivity of Diverse Chemicals with Glutathione / T. B. Hughes, G. P. Miller, S. J. Swamidass // Chemical Research in Toxicology. – 2015. – Vol. 28. – №. 4. – P. 797–809.
161. Estrada, E. From Molecular Graphs to Drugs. A Review on the Use of Topological Indices in Drug Design and Discovery / E. Estrada, G. Patlewicz, E. Uriarte // Indian Journal of Chemistry Section A. – 2003. – Vol. 42. – P. 1315-1329.
162. Amigó, J. A review on molecular topology: Applying graph theory to drug discovery and design / J. Amigó, J. Galvez, V. M Villar // Naturwissenschaften. – 2009. – Vol. 96. – P. 749-761.
163. Wells, A. F. The geometrical basis of crystal chemistry. Part 1 / A. F. Wells // Acta Crystallographica. – 1954. – Vol. 7. – №. 8–9. – P. 535–544.
164. Wells, A. F. The geometrical basis of crystal chemistry. Part 2 / A. F. Wells // Acta Crystallographica. – 1954. – Vol. 7. – №. 8–9. – P. 545–554.
165. Wells, A. F. The geometrical basis of crystal chemistry. Part 3 / A. F. Wells // Acta Crystallographica. – 1954. – Vol. 7. – P. 842–848.
166. Wells, A. F. Three-dimensional Nets and Polyhedra / A. F. Wells // New York: Wiley, – 1977. – P. 282.
167. Leadbetter, A. J. The equilibrium low-temperature structure of ice / A. J. Leadbetter, R. C. Ward // Journal of Chemical Physics. – 1985. – Vol. 82. – P. 424.
168. Ockwig, N. W. Reticular Chemistry: Occurrence and Taxonomy of Nets and Grammar for the Design of Frameworks / N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi // Accounts of Chemical Research. – 2005. – Vol. 38. – №. 3. – P. 176–182.
169. Blatov, V. A. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro / V. A. Blatov, A. P. Shevchenko, D. M. Proserpio // Crystal Growth & Design. – 2014. – Vol. 14. – №. 7. – P. 3576–3586.

170. Tan, Y.-X. Pore partition effect on gas sorption properties of an anionic metal–organic framework with exposed  $\text{Cu}^{2+}$  coordination sites / Y.-X. Tan, Y.-P. He, J. Zhang // *Chemical Communications*. – 2011. – Vol. 47. – №. 38. – P. 10647–10649.
171. Hodler, A. E. *Graph Algorithms* / A. E. Hodler, M. N. Needham // O'Reilly Media. – 2019. – P. 300.
172. Chung, S. J. Nomenclature and generation of three-periodic nets: the vector method / S. J. Chung, T. Hahn, W. E. Klee // *Acta Crystallographica A*. – 1984. – Vol. 40. – №. 1. – P. 42–50.
173. Delgado-Friedrichs, O. Identification of and symmetry computation for crystal nets / O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keeffe // *Acta Crystallographica A*. – 2003. – Vol. 59. – №. 4. – P. 351–360.
174. Blatov, V. A. Vertex-, face-, point-, Schläfli-, and Delaney-symbols in nets, polyhedra and tilings: recommended terminology / V. A. Blatov, M. O'Keeffe, D. M. Proserpio // *CrystEngComm*. – 2010. – Vol. 12. – №. 1. – P. 44–48.
175. Goetzke, K. Properties and efficient algorithmic determination of different classes of rings in finite and infinite polyhedral networks / K. Goetzke, H.-J. Klein // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1991. – Vol. 127. – №. 2. – P. 215–220.
176. Hellenbrandt, M. The Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) — Present and Future / M. Hellenbrandt // *Crystallography Reviews*. – 2014. – Vol. 10. – P. 17–22.
177. Keffe, M. O. The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) Database of, and Symbols for, Crystal Nets / M. O. Keffe, M. A. Peskov, S. J. Ramsden, O. M. Yaghi // *Accounts of Chemical Research*. – 2008. – Vol. 41. – №. 12. – P. 1782–1789.
178. Fischer, W. Existenzbedingungen homogener Kugelpackungen zu kubischen Gitterkomplexen mit weniger als drei Freiheitsgraden // *Zeitschrift für Kristallographie*. – 1973. – Vol. 138. P. 129.
179. Fischer, W. Existenzbedingungen homogener Kugelpackungen zu kubischen Gitterkomplexen mit drei Freiheitsgraden / W. Fischer // *Zeitschrift für Kristallographie*. – 1974. – Vol. 140. – P. 50–74.
180. Fischer, W. Tetragonal sphere packings I. Lattice complexes with zero or one degree of freedom / W. Fischer // *Zeitschrift für Kristallographie*. – 1991. – Vol. 194. – P. 67–85.
181. Fischer, W. Tetragonal sphere packings II. Lattice complexes with two degrees of freedom / W. Fischer // *Zeitschrift für Kristallographie*. – 1991. – Vol. 194. – P. 87–110.
182. Fischer, W. Tetragonal sphere packings: III. Lattice complexes with three degrees of freedom / W. Fischer // *Zeitschrift für Kristallographie*. – 1993. – Vol. 205. – P. 9–26.
183. Koch, E. Sphere packings with three contacts per sphere and the problem of the least dense sphere packing / E. Koch, W. Fischer // *Zeitschrift für Kristallographie*. – 1995. – Vol. 210. – №. 6. – P. 407–414.
184. Fischer, W. Homogeneous sphere packings with triclinic symmetry / W. Fischer, E. Koch // *Acta Crystallographica A*. – 2002. – Vol. 58. – №. 6. – P. 509–513.

185. Sowa, H. Hexagonal and trigonal sphere packings. I. Invariant and univariant lattice complexes / H. Sowa, E. Koch, W. Fischer // *Acta Crystallographica A*. – 2003. – Vol. 59. – №. 4. – P. 317–326.
186. Sowa, H. Hexagonal and trigonal sphere packings. II. Bivariant lattice complexes / H. Sowa, E. Koch // *Acta Crystallographica A*. – 2004. – Vol. 60. – P. 158–166.
187. Sowa, H. Hexagonal and trigonal sphere packings. III. Trivariant lattice complexes of hexagonal space groups / H. Sowa, E. Koch // *Acta Crystallographica A*. – 2005. – Vol. 61. – №. 2. – P. 331–342.
188. Sowa, H. Hexagonal and trigonal sphere packings. IV. Trivariant lattice complexes of trigonal space groups / H. Sowa, E. Koch // *Acta Crystallographica A*. – 2006. – Vol. 62. – P. 379–399.
189. Ramsden, S. J. Three-dimensional Euclidean nets from two-dimensional hyperbolic tilings: kaleidoscopic examples / S. J. Ramsden, V. Robins, S. T. Hyde // *Acta Crystallographica A*. – 2009. – Vol. 65. – P. 81–108.
190. Blatov, V. A. Topological relations between three-dimensional periodic nets. I. Uninodal nets / V. A. Blatov // *Acta Crystallographica A*. – 2007. – Vol. 63. – №. 4. – P. 329–343.
191. Blatov, V. A. Topological relations between three-periodic nets. II. Binodal nets / V. A. Blatov, D. M. Proserpio // *Acta Crystallographica A*. – 2009. – Vol. 65. – P. 202–212.
192. Friedrichs, O. D. Systematic enumeration of crystalline networks / O. D. Friedrichs, A. W. M. Dress, D. H. Huson, J. Klinowski, A. L. Mackay // *Nature*. – 1999. – Vol. 400. – P. 644.
193. 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 Crystallographica A*. – 2007. – Vol. 63. – №. 5. – P. 418–425.
194. Keffe, M. O. Nets, tiles, and metal-organic frameworks / M. O. Keffe // *APL Materials*. – 2014. – Vol. 2. – P. 1–6.
195. Peskov, M. V Computer-Aided Modeling of Aluminophosphate Zeolites As Packings of Building Units / M. V Peskov, V. A. Blatov, G. D. Ilyushin // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – Vol. 116. – P. 6734–6744.
196. Blatov, V. A. Voronoi–dirichlet polyhedra in crystal chemistry: theory and applications / V. A. Blatov // *Crystallography Reviews*. – 2004. – Vol. 10. – №. 4. – P. 249–318.
197. Brostow, W. Construction of Voronoi polyhedra / W. Brostow, J.-P. Dussault, B. L. Fox // *Journal of Computational Physics*. – 1978. – Vol. 29. – №. 1. – P. 81–92.
198. Liu, Y. A comparison of five implementations of 3D Delaunay tessellation / Y. Liu, J. Snoeyink, 2005.
199. Luchnikov, V. A. Voronoi-Delaunay analysis of voids in systems of nonspherical particles / V. A. Luchnikov, N. N. Medvedev, L. Oger, J. Troadec // *Physical Review E*. – 1999. – Vol. 59. – №. 6. – P. 7205–7212.



200. Medvedev, N. N. An Algorithm for Three-Dimensional Voronoi S-Network / N. N. Medvedev, V. P. Voloshin, V. A. Luchnikov, M. L. Gavrilova // *Journal of Computational Chemistry*. – 2006. – Vol. 27. – P. 1–17.
201. Kim, D. Euclidean Voronoi diagram of 3D balls and its computation via tracing edges / D. Kim, Y. Cho, D. Kim // *Computer-Aided Design*. – 2005. – Vol. 37. – P. 1412–1424.
202. Bader, R. F. W. Atoms in molecules / R. F. W. Bader // *Accounts of Chemical Research*. – 1985. – Vol. 18. – №. 1. – P. 9–15.
203. Spackman, M. A. The Quantum Theory of Atoms in Molecules. From Solid State to DNA and Drug Design. / M. A. Spackman // John Wiley & Sons, Ltd, – 2007. – P. 6888-6889.
204. Hirshfeld, F. L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities / F. L. Hirshfeld // *Theoretica chimica acta*. – 1977. – Vol. 44. – №. 2. – P. 129–138.
205. J. McKinnon, J. Hirshfeld Surfaces: A New Tool for Visualising and Exploring Molecular Crystals / J. J. McKinnon, A. S. Mitchell, M. Spackman // *Chemistry A European Journal*. – 1998. – P. 2136-2141.
206. Baburin, I. Sizes of molecules in organic crystals: The Voronoi-Dirichlet approach / I. Baburin, V. Blatov // *Acta Crystallographica B*. – 2004. – Vol. 60. – P. 447–452.
207. Blatov, V. Crystal space analysis by means of Voronoi-Dirichlet polyhedra / V. Blatov, A. Shevchenko, V. Serezhkin // *Acta crystallographica A*. – 1995. – Vol. 51. – P. 909-916.
208. Virovets, A. Methods of crystallochemical analysis of supramolecular complexes by means of Voronoi-Dirichlet polyhedra: A study of cucurbituril host-guest compounds / A. Virovets, V. Blatov, A. Shevchenko // *Acta Crystallographica B*. – 2004. – Vol. 60. – P. 350-357.
209. Mason, J. A. Evaluating metal-organic frameworks for natural gas storage / J. A. Mason, M. Veenstra, J. R. Long // *Chemical Science*. – 2014. – Vol. 5. – №. 1. – P. 32–51.
210. Shevchenko, V. Y. Combinatorial-topological modeling of the cluster self-assembly of crystal structures of zeolites of the GME, AFX, AFT, and ISC-2 family / V. Y. Shevchenko, V. A. Blatov, G. D. Ilyushin // *Glass Physics and Chemistry*. – 2015. – Vol. 41. – №. 5. – P. 443–452.
211. 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 // *Chemical Communications*. – 2013. – Vol. 49. – №. 79. – P. 8964.
212. Gale, J. D. The General Utility Lattice Program (GULP) / J. D. Gale, A. L. Rohl // *Molecular Simulation*. – 2003. – Vol. 29. – №. 5. – P. 291–341.
213. Schröder, K.-P. Bridging hydroxyl groups in zeolitic catalysts: a computer simulation of their structure, vibrational properties and acidity in protonated faujasites (H-Y zeolites) / K.-P. Schröder, J. Sauer, M. Leslie, C. Richard, A. Catlow, J. M. Thomas // *Chemical Physics Letters*. – 1992. – Vol. 188. – №. 3. – P. 320–325.

214. Addicoat, M. A. Extension of the Universal Force Field to Metal–Organic Frameworks / M. A. Addicoat, N. Vankova, I. F. Akter, T. Heine // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2014. – Vol. 10. – №. 2. – P. 880–891.
215. Голов А. А., Александров Е. В., Шевченко А. П., Блатов В. А. CaCh (Cavities and Channels). // Свидетельство о государственной регистрации базы данных 2018, №2018620301.
216. Blatova, O. A. Natural tilings and free space in zeolites: models, statistics, correlations, prediction // *Zeitschrift fur Kristallographie*. –2018.
217. 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 // *Chemical communications*. – 2003. – Vol. 2. – №. 11. – P. 1306–7.
218. Шевченко, В. Я. Комбинаторно-топологическое моделирование кластерной самосборки кристаллических структур цеолитов: компьютеризированный поиск молекулярных темплатов для нового цеолита ISC-2 / В. Я. Шевченко, А. А. Голов, В. А. Блатов, Г. Д. Илюшин // *Известия академии наук: серия химическая*. – 2016. – Т. 1. – С. 29-39.
219. 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.
220. Hoffmann, R. Homo Citans and Carbon Allotropes : For an Ethics of Citation / R. Hoffmann, A. A. Kabanov, A. A. Golov, D. M. Proserpio // *Angewandte Chemie*. – 2016. – Vol. 55. – P. 10962–10976.
221. 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.
222. Pearson, W. B. A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys / W. B. Pearson // Pergamon Press. –1967. –P. 11446.
223. 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. – №. 51. – P. 14529–14538.
224. 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.
225. Alaerts, L. Selective Adsorption and Separation of ortho-Substituted Alkylaromatics with the Microporous Aluminum Terephthalate MIL-53 / L. Alaerts, M. Maes, L. Giebeler, P. A. Jacobs, J. A. Martens, J. F. M. Denayer, C. E. A. Kirschhock, D. E. De Vos // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – Vol. 130. – №. 43. – P. 14170–14178.

226. Ortiz, G. New Insights into the Hydrogen Bond Network in Al-MIL-53 and Ga-MIL-53 / G. Ortiz, G. Chaplais, J.-L. Paillaud, H. Nouali, J. Patarin, J. Raya, C. Marichal // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – Vol. 118. – №. 38. – P. 22021–22029.
227. 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 // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2013. – Vol. 135. – P. 11887–11894.
228. Furukawa, H. Isoreticular Expansion of Metal–Organic Frameworks with Triangular and Square Building Units and the Lowest Calculated Density for Porous Crystals / H. Furukawa, Y. B. Go, N. Ko, Y. K. Park, F. J. Uribe-Romo, J. Kim, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi // *Inorganic Chemistry*. – 2011. – Vol. 50. – №. 18. – P. 9147–9152.
229. Feng, D. Zirconium-Metalloporphyrin PCN-222: Mesoporous Metal–Organic Frameworks with Ultrahigh Stability as Biomimetic Catalysts / D. Feng, Z.-Y. Gu, J.-R. Li, H.-L. Jiang, Z. Wei, H.-C. Zhou // *Angewandte Chemie*. – 2012. – Vol. 51. – №. 41. – P. 10307–10310.
230. Liu, Y.-Y. New VIV-based metal-organic framework having framework flexibility and high CO<sub>2</sub> adsorption capacity / Y.-Y. Liu, S. Couck, M. Vandichel, M. Grzywa, K. Leus, S. Biswas, D. Volkmer, J. Gascon, F. Kapteijn, J. F. M. Denayer, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, P. Van Der Voort // *Inorganic Chemistry*. – 2013. – Vol. 52. – №. 1. – P. 113–120.
231. Wang, X.-J. A rationally designed nitrogen-rich metal-organic framework and its exceptionally high CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> uptake capability / X.-J. Wang, P.-Z. Li, Y. Chen, Q. Zhang, H. Zhang, X. X. Chan, R. Ganguly, Y. Li, J. Jiang, Y. Zhao // *Scientific Reports*. – 2013. – Vol. 3. P. 1-5.
232. Liu, Y. Interweaving of two enantiomorphic 3D Cd(II)/K(I) coordination polymers with homochiral unequal triple concentric helical chains / Y. Liu, H. Zhang, C. Tian, P. Lin, S. Du // *CrystEngComm*. – 2013. – Vol. 15. – №. 26. – P. 5201–5204.
233. Yi, X.-C. Synthesis, structure, luminescence and catalytic properties of cadmium(II) coordination polymers with 9H-carbazole-2,7-dicarboxylic acid / X.-C. Yi, M.-X. Huang, Y. Qi, E.-Q. Gao // *Dalton Transactions*. – 2014. – Vol. 43. – №. 9. – P. 3691–3697.
234. Han, Y. Structures and Properties of Porous Coordination Polymers Based on Lanthanide Carboxylate Building Units / Y. Han, X. Li, L. Li, C. Ma, Z. Shen, Y. Song, X. You // *Inorganic Chemistry*. – 2010. – Vol. 49. – №. 23. – P. 10781–10787.
235. Han, Y.-F. Syntheses, structures, photoluminescence, and magnetic properties of nanoporous 3D lanthanide coordination polymers with 4,4'-biphenyldicarboxylate ligand / Y.-F. Han, X.-H. Zhou, Y.-X. Zheng, Z. Shen, Y. Song, X.-Z. You // *CrystEngComm*. – 2008. – Vol. 10. – №. 9. – P. 1237–1242.

236. Li, M.-N. 3D Chiral Microporous (10,3)-a Topology Metal–Organic Framework Containing Large Helical Channels / M.-N. Li, D.-Y. Du, G.-S. Yang, S.-L. Li, Y.-Q. Lan, K.-Z. Shao, J.-S. Qin, Z.-M. Su // *Crystal Growth & Design*. – 2011. – Vol. 11. – №. 6. – P. 2510–2514.
237. Wei, Y.-S. Turning on the flexibility of isorecticular porous coordination frameworks for drastically tunable framework breathing and thermal expansion / Y.-S. Wei, K.-J. Chen, P.-Q. Liao, B.-Y. Zhu, R.-B. Lin, H.-L. Zhou, B.-Y. Wang, W. Xue, J.-P. Zhang, X.-M. Chen // *Chemical Science*. – 2013. – Vol. 4. – №. 4. – P. 1539–1546.
238. Li, F. A 3D hetero-metallic coordination polymer with an anionic rutile topological net decorated by polymeric cationic chains / F. Li, S. Luo, Y. Shen, T. Li // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2011. – Vol. 14. – №. 1. – P. 140–142.
239. Xie, J. Organic heterocycle-affecting the structural variability of Cd(II)-btc coordination polymers (H3btc = benzene-1,3,5-tricarboxylic acid) / J. Xie, Z. Han, W. Pei, Y. Zou, X. Ren // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2011. – Vol. 14. – №. 8. – P. 1266–1270.
240. 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. – №. 41. – P. 4245–4247.
241. Zou, C. Four Metalloporphyrinic Frameworks as Heterogeneous Catalysts for Selective Oxidation and Aldol Reaction / C. Zou, T. Zhang, M.-H. Xie, L. Yan, G.-Q. Kong, X.-L. Yang, A. Ma, C.-D. Wu // *Inorganic Chemistry*. – 2013. – Vol. 52. – №. 7. – P. 3620–3626.
242. Zhao, X. Interpenetrating Polyhedral MOF with a Primitive Cubic Network Based on Supramolecular Building Blocks Constructed of a Semirigid C<sub>3</sub>-Symmetric Carboxylate Ligand / X. Zhao, H. He, T. Hu, F. Dai, D. Sun // *Inorganic Chemistry*. – 2009. – Vol. 48. – №. 17. – P. 8057–8059.
243. Zhong, D.-C. Three coordination polymers based on 1H-tetrazole (HTz) generated via in situ decarboxylation: Synthesis, structures, and selective gas adsorption properties / D.-C. Zhong, W.-G. Lu, L. Jiang, X.-L. Feng, T.-B. Lu // *Crystal Growth and Design*. – 2010. – Vol. 10. – №. 2. – P. 739–746.
244. Seo, J. Hysteretic gas sorption in a microporous metal-organic framework with nonintersecting 3d channels / J. Seo, H. Chun // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2009. – №. 33. – P. 4946–4949.
245. Wei, Q. Kinetic hysteresis in gas adsorption behavior for a rigid MOF arising from zig-zag channel structures / Q. Wei, D. Yang, T. E. Larson, T. L. Kinniburgh, R. Zou, N. J. Henson, T. Timofeeva, H. Xu, Y. Zhao, B. R. Mattes // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – Vol. 22. – №. 20. – P. 10166–10171.
246. Baughman, R. H. Tubulanes: carbon phases based on cross-linked fullerene tubules / R. H. Baughman, D. S. Galvão // *Chemical Physics Letters*. – 1993. – Vol. 211. – №. 1. – P. 110–118.

247. Fan, D. D-carbon: Ab initio study of a novel carbon allotrope / D. Fan, S. Lu, A. A. Golov, A. A. Kabanov, X. Hu // *The Journal of Chemical Physics*. – 2018. – Vol. 149. – №. 11. – P. 114702.
248. 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.
249. Deringer, V. L. Extracting Crystal Chemistry from Amorphous Carbon Structures / V. L. Deringer, G. Csányi, D. M. Proserpio // *ChemPhysChem*. – 2017. – Vol. 18. – №. 8. – P. 873–877.
250. Bragg, W. H. The Structure of the Diamond / W. H. Bragg, W. L. Bragg // *Nature*. – 1913. – Vol. 91. – P. 557.
251. Jiang, X. Tunable Assembly of sp<sup>3</sup> Cross-Linked 3D Graphene Monoliths: A First-Principles Prediction / X. Jiang, J. Zhao, Y.-L. Li, R. Ahuja // *Advanced Functional Materials*. – 2013. – Vol. 23. – №. 47. – P. 5846–5853.
252. 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.
253. Wu, M. Three-dimensional network model of carbon containing only sp<sup>2</sup>-carbon bonds and boron nitride analogues / M. Wu, X. Wu, Y. Pei, Y. Wang, X. C. Zeng // *Chemical Communications*. – 2011. – Vol. 47. – №. 15. – P. 4406–4408.
254. Öhrström, L. Network topology approach to new allotropes of the group 14 elements / L. Öhrström, M. O'Keeffe // *Zeitschrift für Kristallographie*. – 2013. – Vol. 228. – P. 343-346.
255. Onuchak, L. A. Space Filling of Permethylated  $\beta$ -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.
256. Wang, J. Mechanism for direct conversion of graphite to diamond / J. Wang, C. Chen, Y. Kawazoe – 2011. – Vol. 12102. – P. 1–5.
257. Frondel, C. Lonsdaleite, a Hexagonal Polymorph of Diamond / C. Frondel, U. B. Marvin // *Nature*. – 1967. – Vol. 214. – №. 5088. – P. 587–589.
258. Oh, Y. J. Direct band gap carbon superlattices with efficient optical transition / Y. J. Oh, S. Kim, I. Lee, J. Lee, K. J. Chang // *Physical Review B*. – 2016. – Vol. 85201. – P. 1–8.
259. Hu, M. Three dimensional graphdiyne polymers with tunable band gaps / M. Hu, Y. Pan, K. Luo, J. He, D. Yu, B. Xu // *Carbon*. – 2015. – Vol. 1. P. 518-526.
260. Kuc, A. Hexagon-preserving carbon foams : Properties of hypothetical carbon allotropes / A. Kuc, G. Seifert // *Physical Review B* – 2006. – Vol. 74 – P. 1–10.

261. Hu, M. Compressed carbon nanotubes: A family of new multifunctional carbon allotropes / M. Hu, Z. Zhao, F. Tian, A. R. Oganov, Q. Wang, M. Xiong, C. Fan, B. Wen, J. He, D. Yu, H.-T. Wang, B. Xu, Y. Tian // Scientific Reports. – 2013. – Vol. 3. – P. 1331.

**ПРИЛОЖЕНИЕ**

Таблица П. 1

Геометрико-топологические характеристики полостей и каналов наиболее пористых (более 85%) структур каркасных МОКП

<i>Код структуры</i>	<i>Общая пористость (%)</i>	$R_i$ (Å)	$R_{зонда}$ (Å)	$R_{fi}$ (Å)	$P$	$V_{каналов}$ (%)	$S_{каналов} / V_{ячейки}$ (Å <sup>-1</sup> )	$Z$	<i>Ориентация</i>	<i>Топологический тип</i>
BAZGAM	93	18.9	12.0	18.9	3	74	0.063	1	-	<b>pcu</b>
XAHQAA	91	11.0	9.6	11.0	3	83	0.084	1	-	-
			10.7	11.0	1	71	0.084	4	(0, 1, 0); (1, 0, 0)	2C1
XAHPUT	91	10.7	8.9	10.7	3	81	0.087	1	-	-
			9.9	10.7	1	69	0.090	4	(0, 1, 0); (1, 0, 0)	2C1
IZUSAY	90	9.3	6.1	9.3	3	81	0.130	1	-	<b>pcu</b>
NIBJAK	90	13.7	8.7	13.7	3	69	0.088	1	-	<b>pcu</b>
SEMNIJ	90	15.7	6.7	15.7	3	65	0.107	1	-	<b>fcu</b>
XAMHAW	89	9.3	6.1	9.3	3	81	0.130	1	-	<b>pcu</b>
SEMNEF	89	15.3	6.4	15.3	3	64	0.109	1	-	<b>fcu</b>
HEXVEM	88	12.8	7.8	12.8	3	72	0.096	1	-	<b>pcu</b>
CUSYAR	88	13.8	5.8	13.8	3	46	0.084	1	-	-
			6.0	13.8	2	46	0.090	3	(0, 0, 1)	-
			6.0	13.7	2	83	0.117	3	(0, 0, 1)	<b>kgd</b>
BIGZUO	88	10.6	6.3	10.6	3	75	0.109	1	-	-
			9.3	10.6	1	21	0.042	1	(0, 0, 1)	2C1
MIBQAR05	88	7.5	3.9	7.5	3	68	0.191	1	-	<b>pcu</b>
BIHBAX	88	8.8	5.5	8.8	3	73	0.123	1	-	-
			8.5	8.8	1	60	0.120	4	(0, 1, 0); (1, 0, 0)	2C1
NIBHOW	87	11.5	7.4	11.5	3	66	0.103	1	-	<b>pcu</b>
IZUSEC	87	9.3	6.1	9.3	3	81	0.126	1	-	<b>pcu</b>

Продолжение таблицы П. 1

<i>Код структуры</i>	<i>Общая пористость (%)</i>	$R_i$ (Å)	$R_{зонда}$ (Å)	$R_{fi}$ (Å)	$P$	$V_{каналов}$ (%)	$S_{каналов} / V_{ячейки}$ (Å <sup>-1</sup> )	$Z$	<i>Ориентация</i>	<i>Топологический тип</i>
DAWMUL	87	14.3	7.1	14.3	3	51	0.079	1	-	<b>pcu</b>
ZELROZ	87	9.3	6.2	9.3	3	81	0.128	1	-	<b>pcu</b>
XAHPON	87	8.0	6.7	8.0	3	76	0.122	1	-	-
			7.5	8.0	1	61	0.119	4	(0, 1, 0); (1, 0, 0)	2C1
CUVTOD	87	9.3	6.1	9.3	3	81	0.130	1	-	<b>pcu</b>
FEBXIV	87	7.9	7.0	7.9	3	76	0.121	1	-	-
			7.6	7.9	1	62	0.124	4	(0, 1, 0); (1, 0, 0)	2C1
RUTNOK	87	12.4	6.4	12.4	3	65	0.107	1	-	<b>pcu</b>
HABQUY	86	12.8	5.9	9.3	3	44	0.107	1	-	<b>pcu</b>
LEJCIO	86	9.1	6.7	9.1	3	71	0.134	1	-	<b>pcu</b>
LEJCEK	86	8.5	5.5	8.5	3	65	0.147	1	-	<b>pcu</b>
WIYMOG	85	6.1	4.0	6.1	3	75	0.151	1	-	-
			4.8	6.1	2	68	0.157	1	(1, 0, 0)	<b>sql</b>
VETMIS	85	8.5	5.6	8.5	3	64	0.136	1	-	<b>acs</b>
ADASAB	85	11.4	6.6	11.4	3	44	0.085	1	-	<b>pcu</b>
ECOKAJ	85	8.5	7.7	8.5	3	77	0.098	1	-	<b>lev</b>
ADATAC	85	13.1	4.8	13.1	3	69	0.143	1	-	<b>fcu</b>
FIFGEI	85	7.3	5.3	7.3	3	76	0.144	1	-	-
			6.3	7.3	1	50	0.140	1	(0, 0, 1)	2C1
SAPBIW	85	14.0	9.7	14.0	3	79	0.079	1	-	-
			11.5	14.0	1	79	0.080	4	(1, 1, 1); (1, 1, -1); (1, -1, 1); (1, -1, -1)	2C1



Продолжение таблицы П. 1

Код структуры	Общая пористость (%)	$R_i$ (Å)	$R_{зонда}$ (Å)	$R_{fi}$ (Å)	$P$	$V_{каналов}$ (%)	$S_{каналов}/V_{ячейки}$ (Å <sup>-1</sup> )	$Z$	Ориентация	Топологический тип
ХАНРИН	85	7.1	5.4	7.1	3	75	0.138	1	-	-
			6.3	7.1	1	61	0.135	4	(0, 1, 0); (1, 0, 0)	2C1
ХАФФУН	85	11.8	3.1	11.8	3	73	0.148	1	-	-
			7.7	11.8	1	60	0.120	2	(0, 0, 1)	2C1
GUXQUM	85	6.4	4.4	6.4	3	78	0.154	1	-	-
			4.6	6.4	2	76	0.153	2	(0, 1, 0)	-
			5.6	6.4	1	72	0.174	2	(0, 0, 1)	3,3C1
YODWOF	85	10.7	7.2	10.7	3	61	0.140	1	-	<b>рси</b>

Таблица П. 2

Геометрико-топологические характеристики полостей и каналов структур «дышащих» каркасных МОКП

Код структуры	Пространственная группа	$V_{ячейки}$ (Å <sup>3</sup> )	Общая пористость (%)	$R_i$ (Å)	$R_f$ (Å)	$R_{fi}$ (Å)	$P$	$V_{каналов}$ (%)	$S_{каналов}/V_{ячейки}$ (Å <sup>-1</sup> )	$Z$	Ориентация	Изменение пористости (%)
KEVBUK	<i>R-3c</i>	9193	36	1.6	1.4	1.6	1	22	0.343	9	(0, 0, 1)	<b>47</b>
BEPROF	<i>R-3c</i>	18769	68	4.0	2.5	4.0	3	58	0.258	1	-	
INOVIR	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	1044	32	1.2	0.9	1.2	1	12	0.194	2	(0, 0, 1)	<b>47</b>
OVEHUT	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	1806	61	2.6	1.9	2.6	1	48	0.312	2	(1, 0, 0)	
POJTOY01	<i>P-1</i>	892	37	1.2	1.0	1.2	1	11	0.147	1	(1, 0, 0)	<b>43</b>
SADMUH	<i>Imcm</i>	1593	64	3.7	3.6	3.7	1	46	0.242	2	(0, 0, 1)	
LOQLIN01	<i>C2/c</i>	886	37	1.1	0.8	1.1	1	17	0.265	2	(0, 0, 1)	<b>40</b>
DONNIE	<i>Imma</i>	1449	61	3.4	3.3	3.4	1	42	0.240	2	(0, 1, 0)	

Продолжение таблицы П. 2

<i>Код структуры</i>	<i>Пространственная группа</i>	<i>V<sub>ячейки</sub></i> ( $\text{Å}^3$ )	<i>Общая пористость</i> (%)	<i>R<sub>i</sub></i> ( $\text{Å}$ )	<i>R<sub>f</sub></i> ( $\text{Å}$ )	<i>R<sub>fi</sub></i> ( $\text{Å}$ )	<i>P</i>	<i>V<sub>каналов</sub></i> (%)	<i>S<sub>каналов</sub></i> <i>/V<sub>ячейки</sub></i> ( $\text{Å}^{-1}$ )	<i>Z</i>	<i>Ориентация</i>	<i>Изменение пористости</i> (%)
SABWAU01	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	1888	41	1.3	0.9	1.3	1	12	0.151	2	(0, 0, 1)	<b>34</b>
HAFQUC	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	1499	63	3.2	2.5	3.2	1	39	0.274	2	(0, 0, 1)	
GUSNEN01	<i>C2/c</i>	995	44	1.3	1.1	1.3	1	23	0.270	2	(0, 0, 1)	<b>32</b>
QALGUH	<i>Imcm</i>	1550	64	3.8	3.6	3.8	1	46	0.250	2	(0, 0, 1)	
VIVSIE	<i>C2/c</i>	7334	38	1.6	1.1	1.6	1	12	0.131	2	(1, 1, 0); (1, -1, 0)	<b>30</b>
VIVSEA	<i>C2/c</i>	10182	55	3.3	2.7	3.3	1	32	0.180	2	(1, 0, 1)	
SICDAL	<i>Cc</i>	973	41	1.2	0.9	1.2	1	22	0.297	2	(0, 0, 1)	<b>30</b>
COMDOY	<i>Imma</i>	1358	59	2.7	2.4	2.7	1	36	0.234	2	(0, 1, 0)	
MIDSEZ	<i>P1</i>	1865	49	2.1	1.3	2.1	1	33	0.314	1	(0, 1, 0)	<b>30</b>
MIDSUP01	<i>P1</i>	3235	70	5.3	4.7	5.2	1	27	0.106	1	(0, 0, 1)	
UNOCOQ	<i>C2/c</i>	658	37	1.2	0.7	1.2	1	15	0.315	2	(0, 0, 1)	<b>29</b>
YUKVEG	<i>Pnna</i>	873	51	1.9	1.0	1.9	1	38	0.425	2	(0, 1, 0)	
AXITIL	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	1861	32	0.7	0.3	0.7	1	16	0.468	2	(1, 0, 0)	<b>28</b>
CILKOZ	<i>C2/c</i>	2489	45	2.0	1.4	2.0	1	24	0.233	2	(1, 0, 1)	
HEHBIH	<i>P-1</i>	504	25	1.0	0.1	1.0	1	11	0.311	1	(0, 1, 0)	<b>27</b>
ZESKAL	<i>P-1</i>	585	34	1.5	0.9	1.5	1	17	0.215	1	(1, 0, 0)	
VEJYUV03	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	3293	42	1.8	0.4	1.8	1	24	0.353	2	(1, 0, 1)	<b>25</b>
VEJYUF01	<i>Pbca</i>	4373	56	2.3	1.2	2.3	1	36	0.363	4	(0, 1, 0)	

Продолжение таблицы П. 2

Код структуры	Пространственная группа	$V_{\text{ячейки}}$ ( $\text{Å}^3$ )	Общая пористость (%)	$R_i$ ( $\text{Å}$ )	$R_f$ ( $\text{Å}$ )	$R_{fi}$ ( $\text{Å}$ )	$P$	$V_{\text{каналов}}$ (%)	$S_{\text{каналов}}/V_{\text{ячейки}}$ ( $\text{Å}^{-1}$ )	$Z$	Ориентация	Изменение пористости (%)
UXEDAD	$P2_1$	428	35	1.5	0.8	1.5	1	19	0.298	1	(0, 1, 0)	<b>25</b>
ISIYOZ01	$Pna2_1$	2078	46	1.9	1.2	1.9	1	29	0.311	2	(0, 1, 1); (0, 1, -1)	
LUNRAO02	$Pbca$	1179	30	0.8	0.2	0.8	1	14	0.462	4	(0, 1, 0)	<b>23</b>
LUNRAO	$Pbca$	1324	38	1.1	0.6	1.1	2	16	0.346	2	(0, 0, 1)	
LETRUZ	$C2/c$	2012	42	1.9	1.4	1.9	1	24	0.238	2	(0, 0, 1)	<b>22</b>
LETRIN	$C2/c$	2535	54	3.1	2.5	3.1	1	38	0.236	2	(0, 0, 1)	
NUYWEK	$P1$	1124	45	2.1	1.0	2.1	1	25	0.272	1	(0, 1, 0)	<b>20</b>
EYOPOY	$Pca2_1$	2867	57	2.9	2.5	2.9	1	37	0.251	4	(0, 1, 0)	
YUBMIS	$P-1$	362	25	0.7	0.3	0.7	1	9	0.286	1	(0, 1, 0)	<b>20</b>
YUDCOQ01	$P-1$	396	31	1.0	0.4	1.0	1	10	0.277	1	(1, -1, 0)	
SIWPUL	$Pna2_1$	817	47	1.6	0.8	1.6	1	35	0.454	2	(0, 0, 1)	<b>19</b>
QINSUD	$Pnma$	1048	59	2.3	1.2	2.3	1	44	0.392	2	(1, 0, 0)	
ARAFOP	$Imma$	1567	54	2.2	2.1	2.2	1	27	0.213	2	(0, 1, 0)	<b>19</b>
ARAFEF	$Imma$	2186	66	4.2	4.1	4.2	1	46	0.207	2	(0, 1, 0)	
EBUVEE	$P2_1/n$	2838	35	1.3	0.5	1.3	1	17	0.282	2	(0, 1, 0)	<b>19</b>
EBUVAA	$P2_1/c$	3353	43	1.8	1.0	1.8	1	24	0.265	2	(0, 0, 1)	
YUNJOH	$P2_12_12_1$	944	41	1.4	0.8	1.4	1	21	0.363	2	(0, 1, 0)	<b>18</b>
YUNJIB	$P2_12_12_1$	1125	50	1.8	1.0	1.8	1	35	0.402	2	(0, 0, 1)	
DOYLAE	$P2/m$	423	46	2.0	0.9	2.0	1	28	0.289	1	(1, 0, 0)	<b>18</b>
DOYLEI	$P-1$	1048	56	2.2	2.0	2.1	1	33	0.268	1	(0, 0, 1)	

Продолжение таблицы П. 2

Код структуры	Пространственная группа	$V_{\text{ячейки}}$ ( $\text{Å}^3$ )	Общая пористость (%)	$R_i$ ( $\text{Å}$ )	$R_f$ ( $\text{Å}$ )	$R_{fi}$ ( $\text{Å}$ )	$P$	$V_{\text{каналов}}$ (%)	$S_{\text{каналов}}/V_{\text{ячейки}}$ ( $\text{Å}^{-1}$ )	$Z$	Ориентация	Изменение пористости (%)
WOQJES04	<i>Pbca</i>	1010	29	0.7	0.4	0.7	2	13	0.398	2	(0, 0, 1)	<b>18</b>
WOQJES03	<i>Pbca</i>	1095	36	1.1	0.5	1.1	2	14	0.301	2	(0, 0, 1)	
HOQMAC	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	909	38	1.4	0.5	1.4	2	25	0.339	1	(1, 0, 0)	<b>17</b>
KOMKED	<i>Pbam</i>	1049	46	2.0	1.0	2.0	2	34	0.352	1	(0, 0, 1)	
OJOQEJ	<i>C2/c</i>	722	23	0.6	0.1	0.6	1	11	0.465	4	(0, 1, 0)	<b>17</b>
OJOQEJ02	<i>C2/c</i>	762	28	0.7	0.1	0.7	1	15	0.526	4	(0, 1, 0)	
EMAFEE	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>	6660	44	2.3	0.8	2.3	1	23	0.269	2	(0, 1, 0)	<b>16</b>
EMAFII	<i>P4<sub>1</sub>32</i>	7872	52	4.0	1.3	4.0	3	33	0.237	1	-	
ALALUU01	<i>I2/a</i>	1915	31	1.0	0.4	1.0	1	7	0.152	2	(0, 0, 1)	<b>16</b>
EPUJIJ	<i>Pnab</i>	2102	37	1.1	0.6	1.1	1	20	0.330	4	(0, 0, 1)	
KANDAG	<i>P-1</i>	1753	46	2.1	1.2	2.1	1	22	0.216	1	(0, 0, 1)	<b>16</b>
KANDIO	<i>P-1</i>	2069	54	2.9	1.9	2.9	1	28	0.209	1	(1, -1, 0)	
HOQLUV	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	960	40	1.4	0.5	1.4	2	26	0.336	1	(1, 0, 0)	<b>16</b>
KOMJOM	<i>Pbam</i>	1097	47	2.1	1.1	2.1	2	32	0.332	1	(0, 0, 1)	
VEJYEP	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	2196	56	2.8	0.7	2.8	2	38	0.370	1	(1, 0, -1)	<b>15</b>
VEJYIT01	<i>Pbca</i>	5754	66	3.1	2.3	3.1	2	51	0.299	2	(0, 1, 0)	
SETDUS	<i>C2/c</i>	1601	54	2.3	1.8	2.3	1	20	0.177	2	(0, 0, 1)	<b>15</b>
SETDOM	<i>P-1</i>	1035	63	3.0	2.6	3.0	1	30	0.214	1	(1, 0, 0)	
ACDMAL	<i>R-3</i>	2796	37	1.7	0.8	1.7	1	20	0.326	3	(0, 0, 1)	<b>15</b>
QQQTA0 3	<i>R-3</i>	3136	43	2.3	0.8	2.3	3	22	0.295	1	-	

Продолжение таблицы П. 2

<i>Код структуры</i>	<i>Пространственная группа</i>	<i>V<sub>ячейки</sub> (Å<sup>3</sup>)</i>	<i>Общая пористость (%)</i>	<i>R<sub>i</sub> (Å)</i>	<i>R<sub>f</sub> (Å)</i>	<i>R<sub>fi</sub> (Å)</i>	<i>P</i>	<i>V<sub>каналов</sub> (%)</i>	<i>S<sub>каналов</sub> / V<sub>ячейки</sub> (Å<sup>-1</sup>)</i>	<i>Z</i>	<i>Ориентация</i>	<i>Изменение пористости (%)</i>
ГАНКИ10	<i>I4<sub>1</sub>/a</i>	1754	22	0.9	0.9	0.9	1	4	0.085	4	(0, 0, 1)	<b>15</b>
ГАНКИ02	<i>I4<sub>1</sub>/a</i>	1777	26	1.0	1.0	1.0	1	4	0.089	4	(0, 0, 1)	
РАФНУН	<i>Fddd</i>	5187	41	2.3	2.3	2.3	1	19	0.161	8	(1, 0, 0)	<b>15</b>
РАФНУН01	<i>I-42d</i>	2968	49	2.6	2.4	2.6	1	26	0.177	4	(0, 0, 1)	

Наименование	Топологический тип	КЧ*	$\rho$ (г/см <sup>3</sup> )	E** (эВ/атом)	Источник
Алмаз	<b>dia</b>	4	3.535	0.00	[250]
ZGM-28	3 <sup>3</sup> .4T27	3, 4	1.543	0.00	[251]
Гексагональная углеродная пена	3 <sup>6</sup> .4T10	3, 4 (12:1)	0.811	0.00	[253]
G153	<b>cfe</b>	4	3.522	0.01	[249]
cfc	<b>cfc</b>	4	3.529	0.01	[254]
12R	SiC <sub>12</sub>	4	3.531	0.01	[256]
Лонсдейлит	<b>lon</b>	4	3.514	0.02	[257]
ZGM-20	3 <sup>2</sup> .4T96	3, 4 (4:1)	1.952	0.02	[251]
10(II)	4 <sup>16</sup> T5	4	3.487	0.04	[258]
h-карбон	3 <sup>2</sup> .4T203	3,4 (2:1)	2.249	0.04	[259]
9	4 <sup>20</sup> T3	4	3.483	0.05	[258]
8(I)	4 <sup>13</sup> T3	4	3.479	0.05	[258]
8(II)	4 <sup>13</sup> T4	4	3.479	0.05	[258]
Зигзаг карбон (5,5)	3 <sup>9</sup> .4T1	3,4 (13:1)	0.797	0.05	[260]
P8	<b>mct</b>	3	1.161	0.05	[77]
10(I)	4 <sup>16</sup> T4	4	3.474	0.05	[258]
3D(8,8)	3 <sup>6</sup> .4 <sup>4</sup> T1	3, 4 (3:2)	2.133	0.05	[261]

Наиболее термодинамически стабильные 3-периодические аллотропы углерода

\* – координационные числа атомов структуры и их соотношение;

\*\* – потенциальная энергия структуры относительно алмаза

Геометрико-топологические характеристики полостей и каналов 3-периодических структур потенциальных углеродных сорбентов

<i>Топологический тип структуры</i>	<i>Общая пористость (%)</i>	$R_i$ (Å)	$R_{зонда}$ (Å)	$R_{fi}$ (Å)	$P$	$V_{каналов}$ (%)	$S_{каналов}/V_{ячейки}$ (Å <sup>-1</sup> )	$Z$	<i>Ориентация</i>	<i>Топологический тип</i>
<b>pcb(7)</b>	83	6.1	5.2	6.1	3	74	0.150	1	-	<b>nbo</b>
3 <sup>6</sup> .4T12(2)	77	6.2	4.2	6.2	3	72	0.167	1	-	-
			4.9	6.2	1	70	0.172	1	(0, 0, 1)	2C1
3 <sup>2</sup> .4T201(3)	77	5.8	4.9	5.8	3	70	0.171	1	-	<b>dia</b>
<b>pcb(6)</b>	76	4.8	3.8	4.8	3	63	0.198	1	-	<b>nbo</b>
<b>pcb(5)</b>	74	4.4	3.9	4.4	3	70	0.208	1	-	<b>nbo</b>
<b>dia-a(2)</b>	72	3.8	3.0	3.8	3	68	0.282	1	-	<b>dia</b>
3 <sup>2</sup> .4T201	72	4.2	3.3	4.2	3	50	0.210	1	-	<b>dia</b>
<b>ths(5)</b>	68	3.1	1.7	3.1	2	63	0.314	4	(0, 0, 1)	-
			1.7	3.1	1	63	0.314	4	(1, 0, 0); (0, 1, 0)	-
			1.7	3.1	1	63	0.314	8	(0, 1, 0); (1, 0, 0)	2C1
<b>pbz(5)</b>	67	4.2	3.0	4.2	3	53	0.264	1	-	<b>dia</b>
3 <sup>9</sup> .4T1	67	6.9	6.8	6.9	1	63	0.170	2	(0, 0, 1)	2C1
3 <sup>6</sup> .4T10	66	6.9	6.8	6.9	1	61	0.175	2	(0, 0, 1)	2C1
<b>pcb(4)</b>	61	3.1	2.5	3.1	3	55	0.275	1	-	<b>nbo</b>
<b>pcb(3)</b>	60	2.6	2.1	2.6	3	54	0.354	1	-	<b>nbo</b>
3 <sup>6</sup> T4	59	7.0	3.7	7.0	3	48	0.152	1	-	<b>pcu</b>

Продолжение таблицы П. 4

<i>Топологический тип структуры</i>	<i>Общая пористость (%)</i>	<i>R<sub>i</sub> (Å)</i>	<i>R<sub>зонда</sub> (Å)</i>	<i>R<sub>fl</sub> (Å)</i>	<i>P</i>	<i>V<sub>каналов</sub> (%)</i>	<i>S<sub>каналов</sub> / V<sub>ячейки</sub> (Å<sup>-1</sup>)</i>	<i>Z</i>	<i>Ориентация</i>	<i>Топологический тип</i>
3 <sup>7</sup> .4 <sup>2</sup> T3	58	4.4	2.7	4.4	3	50	0.208	1	-	-
			3.2	4.4	1	48	0.215	1	(0, 0, 1)	2C1
3 <sup>6</sup> T5	56	6.4	1.2	4.3	3	13	0.102	1	-	-
			3.3	6.4	3	40	0.145	1	-	<b>pcu</b>
3 <sup>16</sup> T1	54	7.3	1.5	2.4	3	16	0.134	1	-	-
			2.3	7.3	3	34	0.135	1	-	<b>bcc</b>
<b>crb(3)</b>	53	2.5	1.5	2.5	3	49	0.381	1	-	-
			1.7	2.1	1	37	0.369	2	(0, 0, 1)	2,4C4
3 <sup>4</sup> T15	52	5.9	2.8	5.9	3	40	0.181	1	-	<b>pcu</b>
<b>dia(3)</b>	52	2.2	1.7	2.2	3	47	0.407	1	-	<b>dia</b>
3 <sup>6</sup> T6	52	5.1	2.7	5.1	3	34	0.153	1	-	<b>pcu</b>
3 <sup>6</sup> .4T12	52	3.5	2.1	3.5	3	46	0.253	1	-	-
			2.4	3.5	1	42	0.250	1	(0, 0, 1)	2C1
3 <sup>2</sup> .4T202	51	3.3	2.4	3.3	3	43	0.248	1	-	<b>dia</b>
<b>mct</b>	51	4.8	1.9	4.8	3	48	0.280	2	-	<b>pcu</b>
3 <sup>10</sup> T1	50	6.9	1.3	2.4	3	12	0.128	1	-	-
			2.3	6.9	3	35	0.147	1	-	<b>bcc</b>
3 <sup>5</sup> T6	49	4.0	3.2	4.0	3	43	0.189	1	-	<b>dia</b>
3 <sup>5</sup> T5	49	5.3	2.4	5.3	3	36	0.179	1	-	<b>pcu</b>
<b>pbz-m</b>	49	3.5	2.4	3.5	3	44	0.282	1	-	<b>dia</b>
3 <sup>5</sup> .4T6	48	3.0	2.9	3.0	1	45	0.254	2	(0, 0, 1)	Ранее неизвестный



Продолжение таблицы П. 4

<i>Топологический тип структуры</i>	<i>Общая пористость (%)</i>	$R_i$ (Å)	$R_{зонда}$ (Å)	$R_{fi}$ (Å)	$P$	$V_{каналов}$ (%)	$S_{каналов} / V_{ячейки}$ (Å <sup>-1</sup> )	$Z$	<i>Ориентация</i>	<i>Топологический тип</i>
3 <sup>4</sup> T13	47	2.4	2.2	2.4	3	45	0.297	2	-	<b>srs</b>
<b>pbz</b> (3)	47	2.7	1.7	2.7	3	36	0.324	1	-	<b>dia</b>
3 <sup>7</sup> T1	46	3.5	1.7	2.8	3	17	0.137	1	-	-
			1.7	2.8	2	17	0.137	1	(1, -1, 0)	-
			2.4	3.5	3	27	0.162	1	-	-
			2.4	3.5	2	27	0.162	1	(0, 1, 1)	<b>hcb</b>
3 <sup>3</sup> T38	46	3.4	3.3	3.4	1	42	0.254	1	(0, 0, 1)	2C1
<b>kgz</b>	44	2.8	2.2	2.8	3	42	0.261	1	-	<b>dia</b>
3 <sup>5</sup> T9	44	4.2	1.9	3.1	3	21	0.171	1	-	<b>pcu</b>
3 <sup>6</sup> .4T4	43	3.0	2.9	3.0	1	36	0.230	1	(0, 1, 0)	2C1
3 <sup>3</sup> .4T27	38	2.6	2.5	2.6	1	33	0.254	2	(0, 0, 1)	2C1
bba-3,4-P6mmm	36	2.5	2.3	2.5	1	34	0.285	1	(0, 0, 1)	2C1
3 <sup>5</sup> T10	32	2.2	2.0	2.2	1	23	0.220	2	(0, 0, 1)	2C1
3.4T158	28	1.8	1.7	1.8	1	26	0.295	1	(0, 0, 1)	2C1
3 <sup>4</sup> .4T48	28	1.6	1.5	1.6	1	21	0.247	1	(0, 1, 0)	2C1
<b>ggl</b>	25	1.5	1.3	1.5	1	22	0.307	3	(0, 0, 1)	2C1
3 <sup>2</sup> .4T96	24	1.6	1.5	1.6	1	22	0.272	2	(1, 0, 0)	2C1
3.4 <sup>2</sup> T243	10	1.4	1.3	1.4	1	7	0.112	1	(0, 0, 1)	2C1

Таблица П. 5

Геометрико-топологические характеристики полостей и каналов наиболее пористых (более 60%) каркасов цеолитов состава SiO<sub>2</sub>

<i>Код структуры</i>	<i>Общая пористость (%)</i>	<i>R<sub>i</sub> (Å)</i>	<i>R<sub>зонда</sub> (Å)</i>	<i>R<sub>г</sub> (Å)</i>	<i>P</i>	<i>V<sub>каналов</sub> (%)</i>	<i>S<sub>каналов</sub> / V<sub>ячейки</sub> (Å<sup>-1</sup>)</i>	<i>Z</i>	<i>Ориентация</i>	<i>Топологический тип</i>
RWY	76	7.0	3.0	7.0	3	66	0.219	1	-	<b>bcu</b>
ITV	70	4.3	3.3	4.3	3	56	0.182	1	-	Ранее неизвестный
IRY	69	5.3	4.0	5.3	3	58	0.175	1	-	-
			4.4	5.3	2	53	0.164	2	(0, 0, 1)	<b>hcb</b>
CLO	68	7.7	0.7	7.7	3	53	0.266	1	-	-
			1.9	5.0	3	11	0.083	1	-	-
			3.0	7.7	3	42	0.176	1	-	<b>pcu</b>
IRR	67	6.9	2.5	6.9	3	55	0.183	1	-	-
			5.8	6.9	1	43	0.141	1	(0, 0, 1)	2C1
IFT	66	5.0	3.1	5.0	3	51	0.190	1	-	-
			3.5	5.0	1	51	0.193	2	(0, 0, 1)	2C1
IFU	66	5.0	2.9	5.0	3	51	0.189	1	-	-
			3.2	5.0	1	50	0.188	2	(1, 0, 0)	3,3C1
JSR	66	3.7	2.1	3.7	3	55	0.264	1	-	<b>gsi</b>
OBW	65	4.5	1.6	4.5	3	42	0.277	1	-	-
			2.4	4.5	2	32	0.170	2	(0, 0, 1)	<b>sql</b>
ITT	64	6.3	2.0	6.3	3	49	0.186	1	-	-
			5.8	6.3	1	40	0.136	1	(0, 0, 1)	2C1

Продолжение таблицы П. 5

<i>Код структуры</i>	<i>Общая пористость (%)</i>	$R_i$ (Å)	$R_{зонда}$ (Å)	$R_{fi}$ (Å)	$P$	$V_{каналов}$ (%)	$S_{каналов} / V_{ячейки}$ (Å <sup>-1</sup> )	$Z$	<i>Ориентация</i>	<i>Топологический тип</i>
BOZ	64	4.1	1.6	4.1	3	45	0.278	1	-	-
			2.2	3.4	1	14	0.101	2	(0, 0, 1)	-
			2.3	4.1	2	28	0.145	2	(0, 1, 0)	<b>sql</b>
TSC	63	7.9	1.9	7.9	3	40	0.160	1	-	<b>pcu</b>
FAU	63	5.3	3.5	5.3	3	44	0.170	1	-	<b>dia</b>
OSO	63	2.9	1.3	2.9	3	53	0.324	1	-	-
			2.8	2.9	1	40	0.264	1	(0, 0, 1)	2C1
EMT	63	5.3	2.9	5.3	3	44	0.174	1	-	-
			3.5	5.3	1	40	0.167	1	(0, 0, 1)	2C1
NPT	63	5.0	1.6	2.9	3	24	0.208	1	-	<b>pcu</b>
SBT	62	5.1	2.6	5.1	3	43	0.183	1	-	-
			3.5	5.1	2	42	0.184	3	(0, 0, 1)	<b>hcb</b>
SBS	62	5.2	2.6	5.2	3	44	0.181	1	-	-
			3.5	5.2	2	43	0.182	2	(0, 0, 1)	<b>hcb</b>
SBE	62	6.0	0.9	6.0	3	45	0.248	1	-	-
			1.8	6.0	3	43	0.198	2	-	-
			3.3	6.0	2	39	0.154	2	(0, 0, 1)	<b>sql</b>
AFY	61	3.7	1.6	3.7	3	49	0.285	1	-	-
			2.8	3.7	1	31	0.196	1	(0, 0, 1)	2C1
LTA	61	5.0	1.9	5.0	3	35	0.206	1	-	<b>pcu</b>

Продолжение таблицы П. 5

<i>Код структуры</i>	<i>Общая пористость (%)</i>	<i>R<sub>i</sub> (Å)</i>	<i>R<sub>зонда</sub> (Å)</i>	<i>R<sub>fi</sub> (Å)</i>	<i>P</i>	<i>V<sub>каналов</sub> (%)</i>	<i>S<sub>каналов</sub> /V<sub>ячейки</sub> (Å<sup>-1</sup>)</i>	<i>Z</i>	<i>Ориентация</i>	<i>Топологический тип</i>
SAO	61	4.0	3.0	4.0	3	47	0.214	1	-	Ранее неизвестный
JST	60	2.5	1.5	2.5	3	48	0.342	1	-	<b>пуг</b>

Таблица П.6

Параметры карт ионной миграции 18 К-ионных кристаллических проводников, рассчитанных методом упругой эластичной ленты и на основе анализа сетки Вороного

Соединение	Пространственная группа	$R_f$ (Å)			Энергия (эВ)			ICSD код
		<i>P</i> -периодической карты миграции			<i>P</i> -периодической карты миграции			
		<b>P=1</b>	<b>P=2</b>	<b>P=3</b>	<b>P=1</b>	<b>P=2</b>	<b>P=3</b>	
K <sub>5</sub> As <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>	1.66	-	1.62	0.279	0.300	0.425	23302
K <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<i>C2/m</i>	1.68	1.68	1.57	0.218	0.341	0.388	250388
K <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<i>C2/c</i>	1.59	-	-	0.064	-	-	62146
K <sub>4</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>18</sub>	<i>P-1</i>	1.99	1.58	1.46	0.635	0.660	-	2155
K <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	<i>C2/m</i>	1.85	-	1.79	0.342	0.357	0.518	74968
K <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	1.55	1.55	1.11	0.400	0.456	0.555	154372
K <sub>2</sub> Sb <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	<i>C2/m</i>	1.93	-	1.87	0.096	-	0.465	2061
K <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	1.88	1.80	1.76	0.412	-	0.488	17064
KFeO <sub>2</sub>	<i>Pbca</i>	1.66	1.51	1.22	0.106	0.155	0.227	421185
KAlO <sub>2</sub>	<i>Pbca</i>	1.75	1.64	1.45	0.094	0.135	0.257	262967
K <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> Ge <sub>5</sub> O <sub>14</sub>	<i>P-1</i>	1.67	1.39	-	0.261	0.883	-	410828
K <sub>2</sub> SbPO <sub>6</sub>	<i>Pnma</i>	1.88	1.61	1.59	0.292	0.359	0.668	201788
K <sub>3</sub> NbAs <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	<i>Pnma</i>	1.76	1.65	1.55	0.130	-	0.611	202980
K <sub>3</sub> Sb <sub>7</sub> S <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	<i>P6<sub>3</sub></i>	3.84	-	-	0.838	-	-	4215
K <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<i>P-3m</i>	-	1.74	-	-	0.141	-	280310
K <sub>3</sub> NbP <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	1.74	1.70	1.66	0.195	-	0.774	72873
K <sub>6</sub> CuSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	<i>P-1</i>	1.87	1.70	1.43	0.240	0.463	0.512	85404
K <sub>6</sub> V <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>16</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	1.75	-	1.74	-	0.399	0.714	69792