

ОБЗОРЫ

УДК 548.31

**ВЗАИМОПРОНИКНОВЕНИЕ ТРЕХПЕРИОДИЧЕСКИХ СЕТОК
В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ: МЕТОДЫ ОПИСАНИЯ
И КЛАССИФИКАЦИИ, ГЕОМЕТРИКО-ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ
УСЛОВИЯ РЕАЛИЗАЦИИ****Е.В. Александров¹, В.А. Блатов¹, Д.М. Прозерпио²**¹ Самарский государственный университет

E-mail: aleksandrov_ev1@mail.ru

² Миланский университет, Италия

Статья поступила 19 марта 2014г.

В данной обзорной работе описано современное состояние исследований феномена взаимопроникновения каркасных группировок в кристаллических структурах. Приведена общепринятая терминология, применяемая при описании топологии взаимопроникающих мотивов, симметричных и топологических свойств взаимопроникающих систем. Освещены основные достижения кристаллохимии в систематике взаимопроникающих структур. Отмечено, что основным направлением кристаллохимии взаимопроникновения является разработка методов топологической классификации способов переплетения взаимопроникающих группировок и поиска закономерностей их реализации в кристаллических веществах. Рассмотрены основные способы формирования взаимопроникающих структур, возникающие при этом геометрико-топологические ограничения, а также влияние стереохимических факторов и условий проведения синтеза на возможность реализации взаимопроникновения.

Ключевые слова: взаимопроникновение, топологический анализ атомных сеток, размеры полостей, размеры каналов, архитектура полостей и каналов, стереохимия.

ВВЕДЕНИЕ

Со времен первых работ по классификации взаимопроникающих структур [1—7] прошло более полувека и опубликовано значительное количество работ, посвященных этому феномену [8—21]. Тем не менее в российской печати отсутствуют обзорные работы, посвященные данной тематике. Целью данной работы является в некоторой степени восполнение этого пробела и освещение основных достижений в исследовании взаимопроникающих кристаллических структур.

Феномен взаимопроникновения особенно распространен среди каркасных координационных полимеров [27], тогда как в неорганических соединениях он встречается значительно реже [11]. Металлорганические каркасы содержат большие полости, которые могут быть заняты не только клатратными молекулами, противоионами, но и другими каркасными группировками [8, 9, 15, 17], в то время как в неорганических соединениях взаимопроникновение скорее реализуется ввиду необходимости формирования плотной упаковки атомов [11]. Также взаимопроникающие структуры можно выделить при рассмотрении молекулярно-ионных упаковок, если учитывать специфические контакты (водородные связи и галогенные взаимодействия) в качестве связей, формирующих отдельные бесконечные структурные группировки в общей упаковке молекул и ионов [13, 14].

Разработка методов контроля взаимопроникновения имеет большое значение в синтезе функциональных материалов на основе каркасных координационных полимеров, обладающих высокой сорбционной активностью при низких давлениях и селективностью сорбции по отношению к определенным веществам [8, 9, 15, 17, 18, 19, 21]. Учет явления взаимопроникновения может помочь при изучении кристаллообразования неорганических соединений (0-, 1-, 2- и 3-периодических) [10, 11, 13, 14]. Развитие химии взаимопроникающих каркасов неразрывно связано с топологическими методами кристаллохимического анализа, благодаря которым удалось достигнуть некоторого успеха в понимании природы взаимопроникновения [8—11, 13—17]. Тем не менее следующие вопросы до сих пор требуют дальнейшего изучения:

- 1) какие особенности строения каркасов оказывают влияние на реализацию переплетения и как ими можно управлять?
- 2) как описать и систематизировать топологию переплетения различных структурных группировок?
- 3) какие химические факторы оказывают влияние на топологию переплетения?

КОНЦЕПЦИЯ ТОПОЛОГИЧЕСКОГО ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Выбор химических взаимодействий, учитываемых при топологическом анализе, не является тривиальным и зависит от конкретной задачи исследования [22, 23]. В конечном счете, любое описание топологии структуры в определенной степени субъективно и зависит от того, какие межатомные взаимодействия и структурные группировки принимаются в расчет. Субъективизм преодолевается благодаря рассмотрению не одного, а нескольких возможных топологических представлений. Например, рассмотрим структуру неорганического соединения $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (диомигнит) [24]. Если принимать в расчет все возможные химические связи $\text{Li}-\text{O}$ и $\text{B}-\text{O}$, то топологическое описание структуры этого соединения должно содержать информацию о системах связей $\text{Li}-\text{O}$ и $\text{B}-\text{O}$ в рамках одной бесконечной каркасной группировки из атомов металлов, бора и кислорода (рис. 1). В то же время учет только валентных (сильных) контактов $\text{B}-\text{O}$ дает два взаимопроникающих каркаса состава B_4O_7 . Далее в каркасах B_4O_7 можно выделить более плотные кольцевые строительные единицы состава B_4O_5 , которые связываются друг с другом через мостиковые атомы кислорода $\mu\text{-O}$. Если пренебречь строением данных атомных групп и представить их в виде точек, расположенных в их центрах тяжести, а $\mu\text{-O}$ заменить на линии, соединяющие эти точки, то мы получим бесконечный граф (или так называемую *базовую сетку* [16, 25]) с топологией связывания узлов (строительных единиц B_4O_5) и ребер (мостиков $\mu\text{-O}$) по мотиву решетки алмаза (см. рис. 1). Построение такого рода топологических представлений позволяет обнаруживать сходства и различия в топологической организации различных структур, не относящихся к одному структурному типу (см. рис. 1) [11, 16, 25]. Так, аналогичная топология связывания структурных единиц B_4O_5 и B_5O_6 по мотиву алмазной сетки [11] характерна для многих других боратов, например, $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$ [26], $\alpha\text{-KB}_5\text{O}_8$ [27], $\beta\text{-RbB}_5\text{O}_8$ [28] и $\gamma\text{-CsB}_5\text{O}_8$ [28]. При этом для каркасов $[\text{B}_5\text{O}_8]$ в $\alpha\text{-KB}_5\text{O}_8$ и $\gamma\text{-CsB}_5\text{O}_8$ топология систем связей $\text{B}-\text{O}$ совпадает [27, 28], а для $\beta\text{-RbB}_5\text{O}_8$ отличается [28]. И если в каркасах B_4O_7 имеются только строительные единицы B_4O_5 , в B_5O_8 группы B_5O_6 , то в B_6O_{10} реализуются оба типа указанных структурных единиц в соотношении 1:1.

Таким образом, при рассмотрении различных типов межатомных взаимодействий может быть установлено присутствие взаимопроникающих структурных группировок, что важно для понимания процессов формирования кристаллической структуры. Составление топологической систематики координационных полимеров требует выделения наиболее типичных топологических мотивов, в формировании которых может участвовать огромное разнообразие различных по строению компонентов. Структуры, построенные по одному топологическому мотиву, образуют изоретикулярные (изосетчатые) ряды [25]. Для отнесения к тому или иному изоретикулярному ряду исходную атомную сетку, полученную на одном из уровней топологических представлений структуры, необходимо упростить посредством выделения в ней структурных единиц и замены их узлами базовой сетки [10, 11, 13, 14, 16, 25].

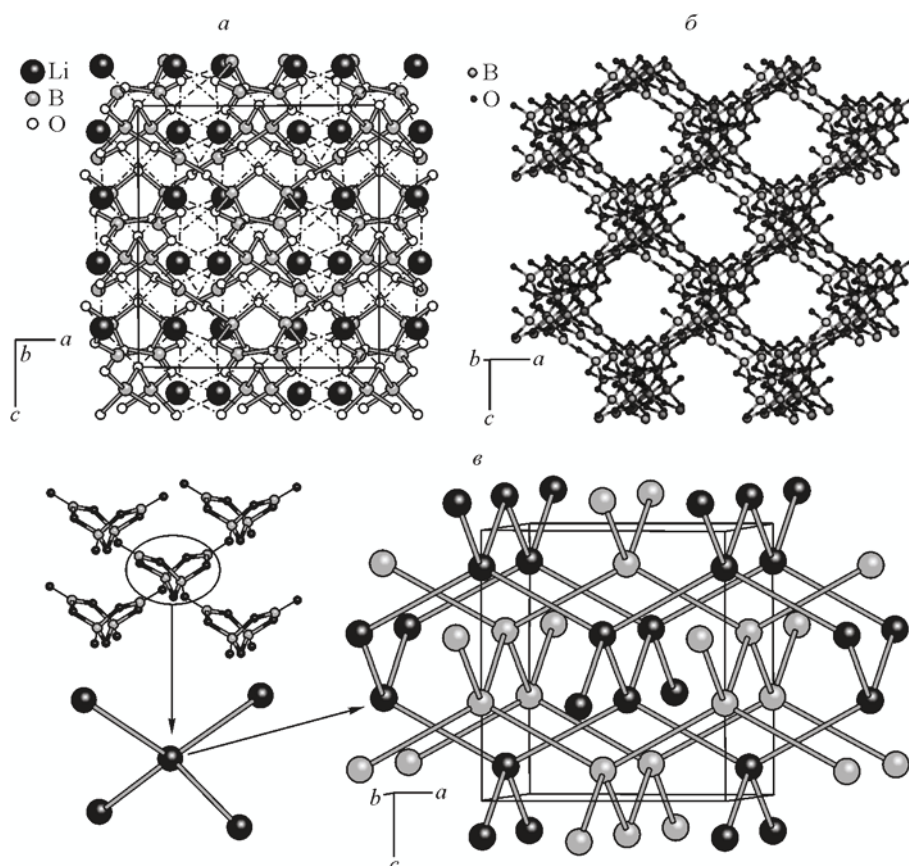


Рис. 1. Топологические представления структуры $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ (диомигнит) [24]: фрагмент структуры с учетом связей Li—O (прерывистые линии) и V—O (сплошные линии) (а); фрагмент одного из двух каркасов V_4O_7 (б); упрощение каркаса V_4O_7 в базовую сетку при замене строительных единиц V_4O_5 на узлы и мостиков $\mu\text{-O}$ на ребра (в)

НОМЕНКЛАТУРА ПЕРЕПЛЕТАЮЩИХСЯ СТРУКТУР

Формализация топологии структуры кристалла осуществляется в виде базовой сетки (простой бесконечный граф), узлы которой соответствуют атомам или атомным группировкам, а ребра — связям между ними. Для различия базовых сеток, имеющих разную топологию, их классифицируют по известным *топологическим типам*. Базовые сетки одного топологического типа могут сильно различаться геометрически, иметь различную симметрию и реализовываться в элементарных ячейках с различными параметрами, тем не менее каждая из них имеет одну и ту же последовательность связывания узлов ребрами [29—31]. Один топологический тип может включать в себя несколько структурных типов. Например, алмаз (пр.гр. $Fd-3m$), сфалерит (модификация ZnS , пр. гр. $F-43m$) и халькопирит (модификация CuFeS_2 , пр. гр. $I4-2d$) относятся к одному топологическому типу алмаза (**dia** [32]), несмотря на различие в количестве атомов в элементарной ячейке и симметрии структуры в целом.

Распознавание топологических типов осуществляется на основе расчета набора *топологических индексов* [29, 30, 33]. Топологические типы обозначают в соответствии с одной из известных номенклатур [1, 16, 32, 34—36]. Наиболее распространенным является *трехбуквенное обозначение*, используемое в базе топологических типов RCSR (Reticular Chemistry Structural Resource) [32], в рамках которой, например, топологический тип алмаза обозначается символом **dia** (*diamond*), а система из взаимопроникающих двух алмазных сеток — **dia-c**.

Первые попытки классификации бесконечных взаимопроникающих структурных группировок кристаллических веществ были предприняты еще А.Ф. Уэллсом [1—7]. Кроме

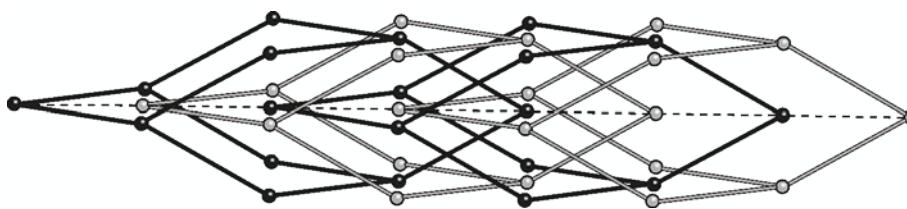


Рис. 2. Нормальный тип взаимопроникновения 4 сеток алмазной топологии.
Прерывистая линия представляет одно из диагональных направлений адамантановой клетки

описания сходства в топологической организации структуры некоторых кристаллических веществ он также вывел первые геометрические условия, которым должны удовлетворять сетки с одним сортом узлов для реализации взаимопроникновения:

- 1) сетка должна иметь хотя бы одну проекцию, в которой отсутствуют пересечения ребер;
- 2) ребра, для которых происходит наложение в данной проекции, должны быть параллельны друг другу;
- 3) ребра в сетке не должны быть параллельны данной проекции.

Также Уэллс предложил классификацию взаимопроникновения по топологической эквивалентности переплетающихся каркасов:

- 1) взаимопроникновение каркасов одинаковой топологии;
- 2) взаимопроникновение каркасов различной топологии;
- 3) структуры, содержащие одновременно взаимопроникающие каркасы как одинаковой, так и различной топологии.

В каждом из классов можно выделить два подкласса: (а) с одинаковым химическим составом каркасов (*гомовзаимопроникновение*) и (б) с различным химическим составом каркасов (*гетеровзаимопроникновение*).

Уэллсу было известно всего несколько примеров взаимопроникающих структур, но к концу XX столетия их количество многократно выросло. Первая обобщающая работа по систематике взаимопроникающих структур была сделана Р. Робсоном и С.Р. Баттенем [8]. В ней приведена классификация способов переплетения в зависимости от топологии переплетающихся структурных группировок, их размерности (цепочечные 1D, слоистые 2D и каркасные 3D), взаимного расположения (параллельное и наклонное переплетение цепочечных и слоистых структур), а также размерности переплетающихся систем (1D, 2D, 3D). Кроме того, они ввели понятие "нормального" (normal) и "анормального" (abnormal) типов взаимопроникновения (mode of interpenetration). "Нормальный" тип взаимопроникновения был использован для обозначения наиболее характерного для сеток алмазной топологии (**dia**, рис. 2) способа переплетения, при котором узлы различных переплетающихся сеток равномерно (через одинаковую длину шага) располагаются на диагональной линии адамантановой клетки, являющейся элементарной полостью базовой сетки, так называемым *тайлом* [37]). При этом каждое кольцо (в данном случае грань тайла) пронизано только одним ребром каждой из сеток, переплетающихся с данной сеткой. "Анормальный" тип взаимопроникновения отвечает всем остальным, отличным от "нормального", способам переплетения сеток алмазной топологии.

Карлуччи, Чайани и Прозерпио в [38] предложили разделять общий класс переплетающихся (взаимопроникающих согласно А.Ф. Уэллсу и Р. Робсону) структур на несколько подклассов:

1) *взаимопроникающие системы* имеют ту же размерность (1-, 2- или 3-мерные), что и отдельные составляющие их полимерные структурные группировки (1-, 2- или 3-мерные), каждая из которых переплетается со всеми остальными;

2) *поликатенирующие системы* (1-, 2- или 3-мерные) образованы из бесконечного числа группировок меньшей размерности (0-, 1- или 2-мерных), каждая из которых связана либо с конечным числом других группировок (параллельная поликатенация), либо с определенной долей из бесконечного числа других группировок (наклонная поликатенация);

3) *полиротаксаны* (полинитевые системы) образуются бесконечным или конечным числом 0-, 1-, 2- или 3-мерных структурных группировок, разделение которых формально возможно без разрыва связей (колец), но этому препятствует наличие объемных атомных группировок (функциональных групп или колец).

Самопереплетающиеся структуры состоят из одной полимерной структурной группировки (1-, 2- или 3-мерной), содержащей переплетающиеся друг с другом кольца в рамках одной сетки.

СИММЕТРИЯ ВЗАИМОПРОНИКНОВЕНИЯ

Классификация симметричных взаимосвязей между взаимопроникающими каркасными группировками была предложена в [10]. Для обозначения количества взаимопроникающих каркасов был использован термин *степень взаимопроникновения* Z . В соответствии с подходом [10] для каждой структурной группировки определяется минимальный набор линейно независимых трансляционных векторов, связывающих атомы этой группировки. Количество таких векторов равно размерности группировки: 0 — островные; 1 — цепочечные; 2 — слоистые; 3 — каркасные. Трансляции каркасной группировки формируют примитивную ячейку группировки. При этом существует Z_i трансляционно эквивалентных каркасных группировок, если объем примитивной ячейки каркасной группировки в Z_i раз больше объема примитивной ячейки всей кристаллической структуры. Возможно наличие и нетрансляционно эквивалентных структурных группировок Z_n , которые преобразуются друг в друга нетрансляционными элементами симметрии (простыми и винтовыми вращениями, зеркальными и скользящими отражениями и т.д.). Общее число симметрично связанных каркасов определяется выражением $Z = Z_i \cdot Z_n$. В соответствии с типом и количеством различных операций симметрии, преобразующих взаимопроникающие сетки друг в друга, взаимопроникающие ансамбли каркасных группировок могут быть распределены по трем классам взаимопроникновения:

I. Каркасы преобразуются друг в друга только трансляционными элементами симметрии. В данном классе выделяют два подкласса:

а) каркасы связаны одной трансляцией (возможны все $Z_i \geq 2$);

б) каркасы связаны более чем одной независимыми трансляциями (возможны все $Z_{ii} \geq 2$).

Общее количество взаимопроникающих каркасов $Z = \Pi Z_{ii}$.

II. Каркасы преобразуются друг в друга только нетрансляционными элементами симметрии. Этот класс также представлен двумя подклассами:

а) каркасы связаны одним нетрансляционным элементом симметрии (возможные $Z_n = 2, 3, 4, 6$);

б) каркасы связаны более чем одним неэквивалентным нетрансляционным элементом симметрии (возможные $Z = 4, 6, 8, 12, 16, 24, 48$), при этом каждый элемент симметрии генерирует отдельную группу из $Z_n = 2, 3, 4$ или 6 каркасов. Общее количество взаимопроникающих каркасов $Z = \Pi Z_{ni}$.

III. Каркасы преобразуются друг в друга как трансляционными, так и нетрансляционными элементами симметрии. Для данного класса существует 4 подкласса:

а) каркасы связаны одной трансляцией и одним нетрансляционным элементом симметрии (возможны любые $Z \geq 4$, кроме простых чисел). Общая степень взаимопроникновения $Z = Z_i \cdot Z_n$;

б) каркасы связаны более чем одной независимой трансляцией и одним нетрансляционным элементом симметрии ($Z \geq 8$, кроме простых чисел). Общее количество взаимопроникающих каркасов $Z = \Pi Z_{ii} \cdot Z_n$;

с) каркасы связаны одной трансляцией и несколькими нетрансляционными элементами симметрии (четные $Z \geq 8$). Общее количество взаимопроникающих каркасов $Z = Z_i \cdot \Pi Z_{ni}$;

д) каркасы связаны более чем одной независимыми трансляциями и несколькими неэквивалентными нетрансляционными элементами симметрии ($Z \geq 16$, кроме простых чисел). Общее количество взаимопроникающих каркасов в данном случае $Z = \Pi Z_{ii} \cdot \Pi Z_{ni}$.

В соответствии с данной классификацией были систематизированы 1376 структур, содержащих взаимопроникающие каркасные группировки: каркасы координационных полимеров

(975 структур) [10], неорганические каркасы (144) [11], образованные водородными связями каркасы молекулярных органических соединений (122) [13], а также образованные водородными и ковалентными связями каркасы молекулярных, цепочечных и слоистых комплексов (135) [14]. В результате установлено, что наиболее распространенная степень взаимопроникновения $Z = 2$ (более 65 % случаев). Максимальная степень взаимопроникновения (18) в этих исследованиях найдена для органического аддукта 1,3,5-фенилтрикарбоновой кислоты и 1,2-бис(4-пиридил)этана (в соотношении 2:3 соответственно) [39] с топологией образованного водородными связями каркаса **srs** (класс IIIb). Рекордсменом по количеству взаимопроникающих каркасов является соединение $[\text{Ag}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Tira})_{2.5}][\text{Mo}_2\text{O}_7] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ (Tira = три(4-имидазоллилфенил)амин) — 54 взаимопроникающих каркаса с топологией 3-координированных базовых сеток **srs** (сетка атомов Si в SrSi_2 [32]) [40]. Закономерным является превалирование классов взаимопроникновения Ia и IIa (приблизительно в одинаковом соотношении, в сумме более 90 %). Классы Ib, IIb, IIIa, IIIb являются редкими, а для классов IIIc и IIId примеров пока не найдено.

Классификация [10] является единственным математически формализованным и алгоритмизированным методом систематизации взаимопроникающих систем по симметричным взаимосвязям между каркасами, но она не учитывает топологические аспекты организации переплетений колец во взаимопроникающих сетках, так как это может быть сделано только в рамках топологического подхода.

ТОПОЛОГИЯ ВЗАИМПРОНИКНОВЕНИЯ

Впервые топологический метод систематизации способов взаимопроникновения был предложен В. Фишером и Э. Кох для анализа переплетения выведенных ими 149 систем взаимопроникающих сферических упаковок различной симметрии и топологии [41, 42]. Авторы сгруппировали взаимопроникающие системы сеток по типам взаимопроникающих сферических упаковок (type of interpenetrating sphere packings) и топологическим типам взаимопроникновения (patterns of interpenetration) [42]. Если переплетающиеся сетки принадлежат к одному и тому же топологическому типу и одинаковым образом переплетаются, то они относятся к одному типу взаимопроникающих систем. Системы взаимопроникающих сеток *переплетаются одинаковым образом*, если совпадает степень взаимопроникновения, способ переплетения колец, расположение спиралей связей и взаимная ориентация отдельных сеток. В соответствии с данным определением Фишер и Кох установили 74 типа взаимопроникающих сферических упаковок, образованных из 49 различных типов сферических упаковок. Анализ данных типов взаимопроникающих сферических упаковок показал, что если пренебречь не участвующими во взаимопроникновении кольцами и размерами переплетающихся колец, а учитывать только взаимное расположение (последовательность связывания) переплетающихся колец различных сеток, то можно выявить общие способы (топологические типы) их взаимопроникновения. Так, для взаимопроникновения двух аугментированных алмазных сеток (**dia-a**, система взаимопроникающих сферических упаковок $c[4/3/c6]^2$, пространственная группа $I4_1/acd$) и двух декорированных алмазных сеток (например, **dia-f**, $t[3/4/t1]^2$, $P4_222$) установлен одинаковый способ взаимопроникновения, соответствующий "нормальному" способу переплетения алмазных сеток (рис. 3).

Для обозначения топологических типов взаимопроникновения сеток предлагается использовать символы x - y , где $x = c, h, r, t, o$ обозначает кубическую, гексагональную, ромбоэдрическую, тетрагональную или орторомбическую системы Браве соответственно, а $y = a$ — g обозначает непосредственно один из 18 обнаруженных топологических типов взаимопроникновения.

Несмотря на очевидные преимущества и полезность предложенного в [41, 42] подхода, авторы не дали строгой формулировки и четких критериев установления топологического типа взаимопроникновения, в связи с чем его использование сильно ограничено. Более формализованный подход был предложен в [43] и основан на построении кольцевой сетки Хопфа (КСХ). При расчете КСХ учитываются переплетения Хопфовского типа колец (переплетение с пересечением колец), относящихся к *базисным* (их суммированием можно построить всю сетку без

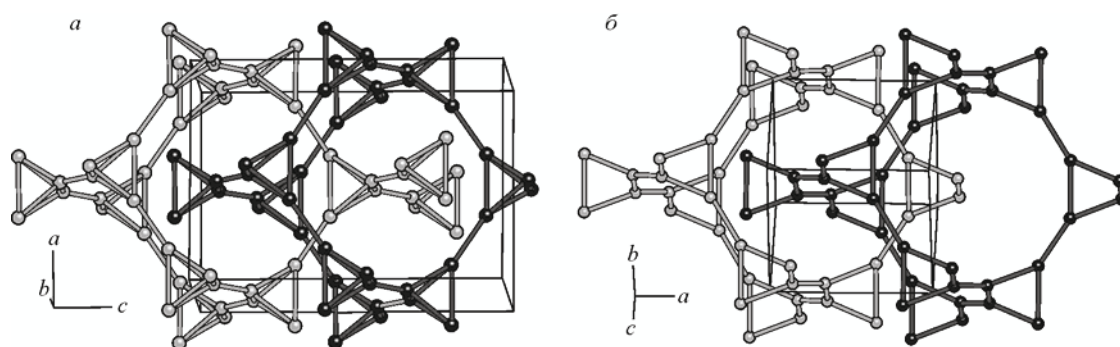


Рис. 3. Фрагменты взаимопроникающих систем двух аугментированных алмазных сеток **dia-a** ($c[4/3/c6]^2$) и декорированных алмазных сеток **dia-f** ($t[3/4/t1]^2_1$) одного топологического типа взаимопроникновения $t-b$

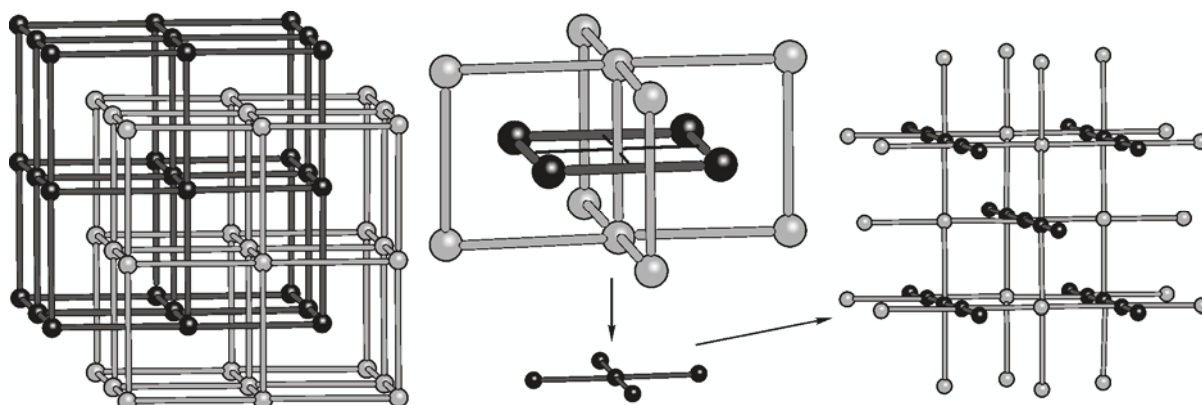


Рис. 4. Построение кольцевой сетки Хопфа на примере двух взаимопроникающих сеток с топологией примитивной кубической решетки (**pcu**). Сетка Хопфа с топологией **nbo** на нижнем рисунке в центре и рисунке справа

наложений ребер) [38, 44]. Кольцевая сетка Хопфа построена из узлов, представляющих собой центры тяжести участвующих в переплетениях колец, и восстановленных между ними ребер (рис. 4). Например, сетка примитивной кубической решетки (**pcu**) состоит только из 4-членных базисных колец квадратной формы, и в наиболее характерном способе взаимопроникновения двух сеток **pcu** каждое базисное кольцо одной сетки переплетается с четырьмя другими аналогичными кольцами другой сетки. Замена каждого кольца его центром тяжести и восстановление ребер между узлами, соответствующими переплетающимся кольцам, приводит к получению 4-координированной кольцевой сетки Хопфа с топологией решетки NbO (**nbo**), которая и характеризует топологию переплетения всего массива колец.

Топологический тип КСХ однозначно характеризует топологию переплетения исходных топологических мотивов и может быть использован для изучения изомерии взаимопроникновения. Кроме того, этот подход математически формализован, алгоритмизирован и реализован в комплексе программ TOPOS [43].

ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ МОТИВЫ ВЗАИМПРОНИКАЮЩИХ КАРКАСОВ

В работе [10] были опубликованы результаты анализа топологии 301 взаимопроникающего каркасного координационного полимера. Из этих данных следует, что из 47 топологических типов преобладают наиболее простые и симметричные 4-, 6- и 3-координированные сетки, соответственно **dia** (41,5 %)*, **pcu** (16,6 %) и **srs** (7,6 %). Обновление данных за 2004—2009 гг. (674 структуры) показало сохранение тройки лидеров **dia** (24,8 %), **pcu** (22,1 %) и **srs** (8,0 %)

* Дано процентное отношение количества структур с данной топологией базовых сеток к общему количеству изученных структур.

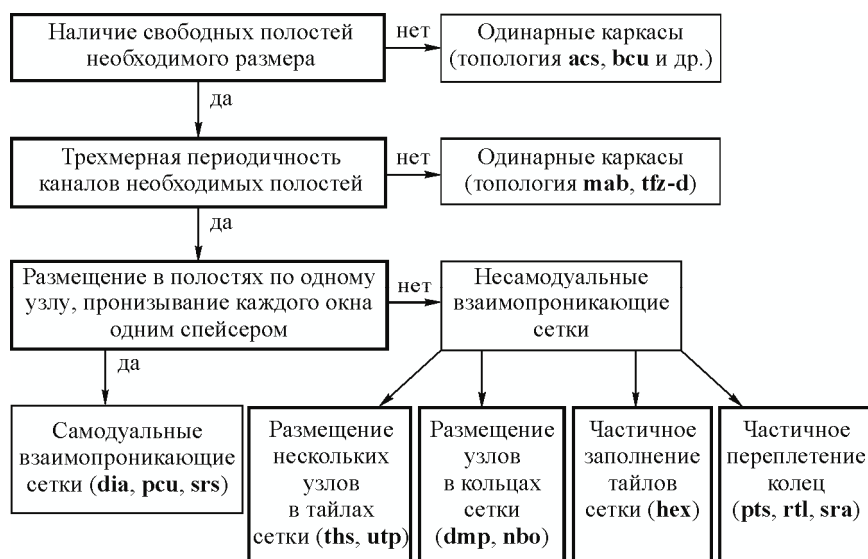


Рис. 5. Факторы, оказывающие влияние на вероятность образования взаимопроникающей системы каркасов координационных полимеров

[16]. По сравнению с 2004 г. количество топологических типов (91) базовых сеток взаимопроникающих каркасов выросло менее чем в 2 раза, а самих структур более чем в 2 раза. Было установлено, что топологическое разнообразие взаимопроникающих каркасов значительно ниже, чем одинарных (7,4 структуры в расчете на один топологический тип против 2,9) [16].

Интересно, что анализ каркасов неорганических соединений (144 структуры) [11] показал аналогичные результаты: 4,8 структуры в расчете на один топологический тип (30 типов), преобладают **dia** (44,8 %), **pcu** (18,8 %) и **srs** (6,3 %). В свою очередь исследованием образованных водородными связями взаимопроникающих каркасов органических соединений (122 структуры) [13] установлено преобладание сеток (из 34 типов) с меньшей координацией: 4 — **dia** (31,1 % от общего числа анализируемых структур), **cds** (11,5 %), **lvt** (9 %), **nbo** (4,1 %); 6 — **pcu** (4,1 %); 3 — **srs** (3,3 %).

Распределение для образованных водородными связями взаимопроникающих каркасов координационных (металлорганических) молекулярных (71 структура), цепочечных (43 структуры) и слоистых (21 структура) соединений [14] несколько отличается, но общая тенденция преобладания наиболее простых и симметричных сеток (среди 37 типов) сохраняется: **pcu** (28,9 %), **dia** (23,7 %), **cds** (5,2 %), **srs** (4,4 %) и **ths** (4,4 %).

СПОСОБЫ РЕАЛИЗАЦИИ ВЗАИМПРОНИКНОВЕНИЯ

Особенности распределений каркасов по топологическим типам, классам и степеням взаимопроникновения указывает на существование в кристаллическом пространстве определенных геометрических, топологических и симметричных ограничений, которые затрудняют реализацию одних топологических типов и способствуют преобладанию других. Суммируя их, можно составить иерархию факторов, оказывающих влияние на вероятность образования системы взаимопроникающих каркасов (рис. 5).

В соответствии с этой схемой факторы по приоритетности выстраиваются в следующем порядке:

1. Реализация переплетения происходит только через кольца достаточно большой величины, необходимой для вмещения строительных единиц (узловых групп и спейсеров) второго каркаса. При этом массив колец необходимого размера должен быть трехпериодичным, а кольца малого размера должны образовывать только конечные (не периодические) группировки. Необходимая величина колец может быть обеспечена расширением сетки благодаря увеличению размеров строительных единиц, либо формированием сетки, содержащей кольца доста-

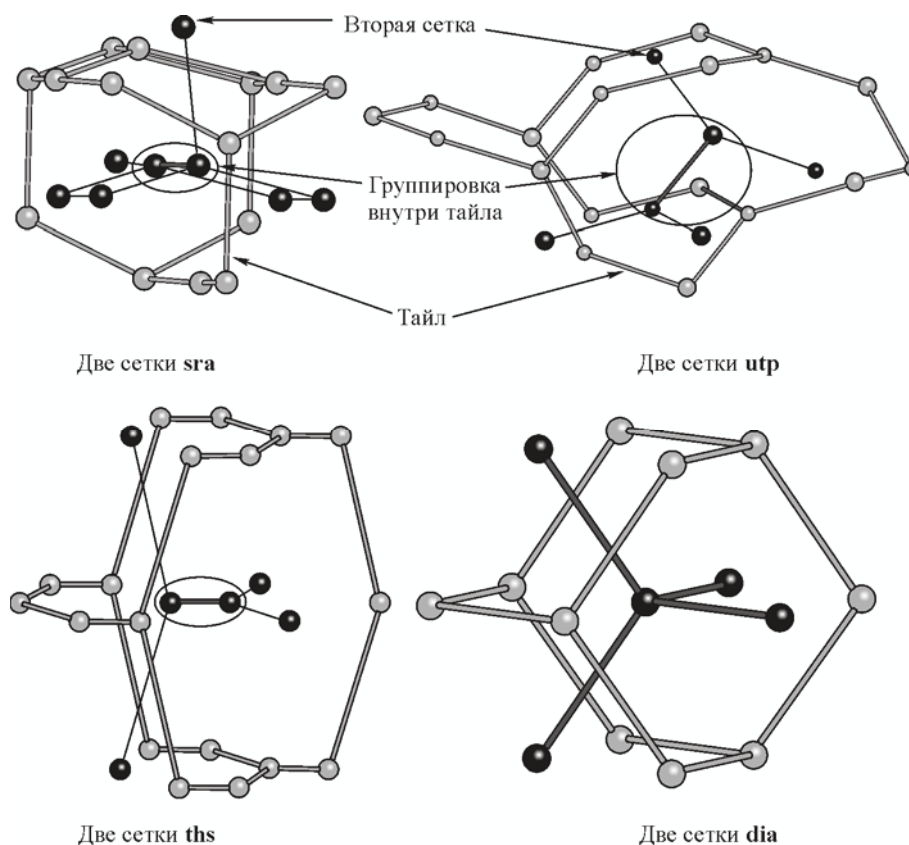


Рис. 6. Реализация взаимопроникновения для несамодуальных сеток **ths** [53], **sra** [45] и **utp** [54], с размещением в тайлах одной сетки пары узлов другой сетки, и для самодуальных сеток **dia**

точно большого размера. Первый вариант, например, характерен для реализации взаимопроникновения в каркасах цианокомплексов с упрощенной топологией примитивной кубической решетки **pcu**, содержащей 4-членные кольца (см. выше). Несмотря на малый размер колец, удлинение ребер сетки комплексными спейсерами и/или увеличение размера узловых (соответствующих узлам базовой сетки) фрагментов каркаса полядерными группировками приводит к формированию взаимопроникающих каркасов. Примерами второго варианта являются сетки **dia** и **srs**, которые содержат соответственно 6- и 10-членные кольца. Во многом благодаря этому **dia** в общем распределении топологических типов для взаимопроникающих каркасов встречается чаще, чем **pcu**, а **srs** входит в число лидеров. Уменьшение размера колец и искажение их формы может приводить к появлению стерических затруднений для их участия в переплетении. Поэтому во взаимопроникновении координационных полимеров с топологией базовых сеток **sra** участвуют только 6- и 8-членные кольца, и не участвуют 4-членные (рис. 6) [45—51], за одним исключением [52].

Более того, увеличение содержания 4-членных колец и их объединение в бесконечные 1-, 2- и 3-периодичные массивы может приводить к появлению непреодолимых затруднений для реализации взаимопроникновения. Например, для сетки **mab**, содержащей слоистые массивы 4-членных колец, несмотря на распространенность среди одинарных каркасов [16], не обнаружено ни одной системы взаимопроникающих каркасов. Аналогичная ситуация характерна для многих распространенных среди одинарных каркасов сеток (см. таблицу) [16]. Именно поэтому для сетки **bcu** (один из лидеров среди базовых сеток одинарных каркасов) в [16] не было обнаружено примеров взаимопроникающих каркасов — первый такой координационный полимер был синтезирован совсем недавно на основе длинных лигандов и формирования вытянутых полядерных строительных единиц [55].

Характерные для одинарных и запрещенные для взаимопроникающих каркасов сетки

Сетка	КЧ	Координационная фигура*	Вершинный символ [31, 32]	Периодичность массивов малых** колец
acs	6	Тригональная призма	4·4·4·4·4·4·4 ₂ ·4 ₂ ·6 ₄ ·6 ₄ ·6 ₄ ·6 ₄ ·6 ₄	Каркас
apo	3	Треугольник	4·6 ₂ ·6 ₂	Цепи
	6	Октаэдр	4·4·6·6·6·6·6·6·6 ₂ ·6 ₂ ·8 ₅ ·*·*·*	
bcu	8	Куб	4·4·4·4·4·4·4·4·4·4·4·4·4 ₃ ·4 ₃ ·4 ₃ ·4 ₃ ·4 ₃ ·4 ₃ ·4 ₃ ·4 ₃ ·*·*·*·*·*	Каркас
	4	Тетраэдр	4.4.4.4.4.4	
flu	8	Куб	4·4·4·4·4·4·4·4·4·4·4·4·6 ₂ ·6 ₂ ·6 ₂ ·6 ₂ ·6 ₂ ·6 ₂ ·6 ₂ ·6 ₂ ·*·*·*·*·*	Каркас
	4	Квадрат	4·4·4 ₂ ·4 ₂ ·8 ₇ ·8 ₇	
fsy	4	Квадрат	4 ₂ ·4 ₂ ·8 ₁₈ ·8 ₁₈ ·8 ₂₉ ·8 ₂₉	Каркас
	6	Октаэдр	4·4·4·4·4·4·4·4·8 ₆ ·8 ₁₀ ·8 ₁₀ ·8 ₁₀ ·8 ₁₀ ·*·*·*	
mab	6	Октаэдр	4·4·4·4·6 ₄ ·6 ₄ ·6 ₅ ·6 ₅ ·6 ₅ ·6 ₅ ·6 ₁₁ ·6 ₁₁ ·6 ₁₁ ·*·*	Слои
nia	6	Октаэдр	4·4·4·4·4·4·4·4·4·4·4·4·*·*·*·*	Каркас
	6	Тригональная призма	4·4·4·4·4·4·4 ₂ ·4 ₂ ·4 ₂ ·6 ₄ ·6 ₄ ·6 ₄ ·6 ₄ ·6 ₄ ·6 ₄	
rob	6	Октаэдр	4·4·4·4·4·4·4·4·6 ₄ ·6 ₄ ·6 ₈ ·6 ₈ ·6 ₈ ·6 ₈ ·*	Каркас
sod	4	Тетраэдр	4·4·6·6·6·6	Каркас
	4	Квадрат	4·4·4 ₂ ·4 ₂ ·12 ₄₂₀ ·12 ₄₂₀	
stp	6	Тригональная призма	4·4·4·4·4·4·4·4·4·12 ₂₁₀ ·12 ₂₁₀ ·12 ₂₁₀ ·12 ₂₁₀ ·12 ₂₁₀ ·12 ₂₁₀	Каркас
	4	Квадрат	3·3·6·6·8 ₄ ·8 ₄	
seh-4,6-Imma	6	Октаэдр	3·3·3·3·6·6·6·6·8 ₄ ·8 ₄ ·8 ₄ ·8 ₄ ·*·*·*·*	Каркас
	3	Треугольник	4·4·4	
tfz-d	8	Гексагональная бипирамида	4·4·4·4·4·4·6·6·6·6·6·6·6 ₄ ·6 ₄ ·6 ₄ ·6 ₄ ·6 ₄ ·6 ₄ ·*·*·*·*·*	Слои

* Координационная фигура узлов приводится для максимально симметричного вложения сетки в трехмерное пространство.

** Имеются в виду 3- и 4-членные кольца.

2. Реализация взаимопроникновения наиболее естественна для каркасов координационных полимеров с теми базовыми сетками, минимальные полости в которых (тайлы [37]) образуют систему каналов (натуральный тайлинг [37]), организованную по тому же топологическому мотиву, что и образующая ее сетка [23, 31, 37]. Такие сетки называют самодуальными. Так, самодуальными являются сетки распространенных топологических типов **dia**, **pcu**, **srs**, **cds**, **hms** и **pyr** [32]. Эта закономерность обусловлена тем, что взаимопроникновение самодуальных сеток построено по "нормальному" способу взаимопроникновения [8], и строительные единицы взаимопроникающих каркасов, соответствующие узлам самодуальных базовых сеток, наиболее естественным образом располагаются в полостях каркасов (тайлах базовой сетки). При этом максимально эффективно заполняется свободное пространство каркасов, образуется более плотная упаковка и возникают минимальные искажения координационной фигуры строительных единиц [56, 57]. Видимо, поэтому некоторые из этих сеток (**dia** и **srs**) лидируют в распределении по степени взаимопроникновения [16, 40]: в зависимости от размера и формы полостей (тайлов) каркасов с базовыми сетками **dia**, **srs**, **pcu**, **cds** в них могут располагаться до 11, 54 [40], 4 или 3 других каркасов соответственно, а для сеток **hms** и **pyr** только по одному [16].

Тем не менее выполнение условия самодуальности базовых сеток недостаточно и необязательно для реализации взаимопроникновения. Например, характерная для одинарных каркасов самодуальная сетка **mab** не реализуется среди взаимопроникающих каркасов, а не самодуальные сетки **lvt**, **pts**, **rtl**, **nbo**, **sra**, **mog**, **utp**, **dmp**, **hex** и **qtz** входят в число распространенных топологических типов взаимопроникающих каркасов координационных полимеров [16].

Для несамодуальных сеток реализация взаимопроникновения возможна благодаря расположению в их полостях (тайлах) совокупности двух и более узлов другой сетки. Например, это характерно для систем взаимопроникающих сеток **sra**, **ths**, **utp** — 2 узла (см. рис. 6). В результате действия этого правила происходит образование более плотной упаковки и уменьшение свободного пространства в полостях каждого каркаса. При этом, если каждый тайл сетки занят и каждую грань этих тайлов пронизывает ребро второй сетки, то группировки узлов, заполняющие эти тайлы, связаны друг с другом по мотиву дуальной сетки. Например, в полостях взаимопроникающих базовых сеток с топологией **ths** располагаются димерные группы узлов (см. рис. 6). Замена этих групп на их центры тяжести приводит к получению сетки **dia** (см. рис. 6), которая является дуальной исходной сетке (**ths**). Эта закономерность является строгой, так как вытекает из определения дуальности.

3. Узлы второй сетки могут располагаться не только в центрах тайлов, но и в центрах колец, т.е. граней тайлов, соответствующих окнам каналов первой сетки. Если кольца сетки имеют достаточно большой размер, то они предоставляют альтернативные центрам полостей (тайлам) позиции в каналах, в которых могут располагаться структурные группировки другого каркаса. Например, сетка **pts** содержит узлы с квадратной и тетраэдрической координацией в соотношении 1:1 и два вида тайлов $[4^2.8^2]$ и $[8^4]$ в том же соотношении.* При реализации взаимопроникновения узлы с квадратной координационной фигурой располагаются в центрах тайлов $[4^2.8^2]$, а узлы с тетраэдрической координацией — в центрах двух противоположных граней тайлов $[8^4]$ (рис. 7).

4. Переплетение одной сетки с другой также может происходить с заполнением только определенной доли тайлов и колец узлами другой сетки. Например, при переплетении двух карка-

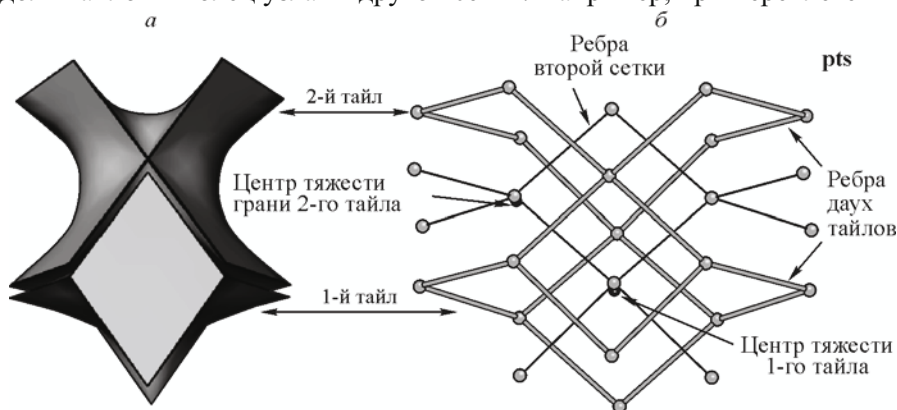


Рис. 7. Способ взаимопроникновения двух сеток **pts**: иллюстрация тайлов в максимально симметричном вложении (а) и фрагмент переплетения базовых сеток в структуре $[Ag(\mu_4\text{-tcqdm})]$ ($\text{tcqdm}=7,7,8,8$ -тетрацианохинодиметан) [58] (б)

Изображение (а) получено с помощью программы для визуализации тайлов "3dt" [56]

<http://www.gavrog.org/>

* Строение тайла можно описать с помощью символа $[M^n.N^m\dots]$, где M, N, \dots обозначают размеры колец, представляющих грани тайла, а m, n, \dots — число таких граней. Если тайлинг содержит несколько тайлов в стехиометрическом соотношении $x_1:x_2\dots$, то он может быть обозначен в виде совокупности символов отдельных тайлов $[M_1^{m_1}.N_1^{n_1}\dots]_{x_1}[M_2^{m_2}.N_2^{n_2}\dots]_{x_2}\dots$

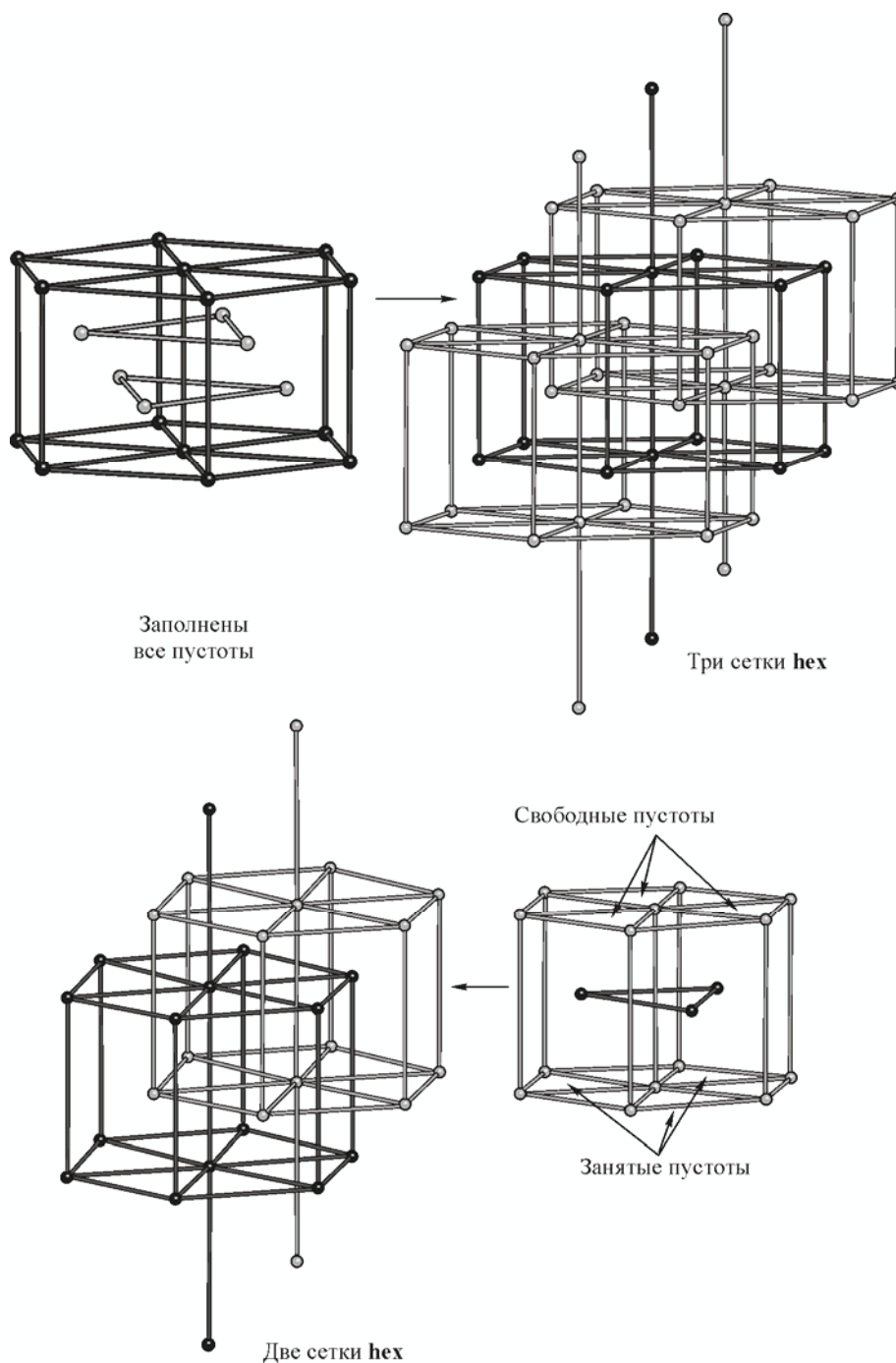


Рис. 8. Фрагменты переплетения двух (справа) базовых сеток **hex** для $[\text{Zn}_3(\mu_4\text{-bphdc})_3(\mu_2\text{-bpy})]$ (bphdc = 4,4'-бифенил-1,1'-дикарбоксилат-анион; bpy = бипиридин) [59] и трех базовых сеток **hex** (слева) для $[\text{Co}_3(\mu_4\text{-sbdc})_3(\text{dmf})_2]$ (sbdc = стильбен-4,4'-дикарбоксилат-анион; dmf = диметилформамид) [60]

сов с топологией базовых сеток **hex** происходит заполнение только половины тайлов каждой из сетки (рис. 8), а степень взаимопроникновения $Z = 3$ реализуется при заполнении второй половины полостей узлами третьего каркаса.

ГЕОМЕТРИКО-ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ОГРАНИЧЕНИЯ НА РЕАЛИЗАЦИЮ ВЗАИМОПРОНИКНОВЕНИЯ

Теоретически любая пара сеток может переплетаться в определенных вложениях. Взаимопроникновение в таких случаях может быть реализовано посредством расширения каркасов спейсерами, кластерами или комплексными группировками. Например, это имеет место в цианометаллатных каркасах с самодуальной топологией **pcu**. Так, для многочисленных каркасов аналогов берлинской лазури $A_xM1_y[M2(CN)_6]_z$ и $M1_y[M2(CN)_6]_z$ (A = щелочной металл; $M1, M2 = d$ -металлы) взаимопроникновение не реализуется [61], тогда как в структуре цианоуратов и цианоаргентагов d -металлов $[M\{(Au,Ag)(CN)_2\}_3]$ ($M = Fe, Cd, Co, Mn$) имеются три взаимопроникающих каркаса (рис. 9).

Для других (несамодуальных) топологических типов сеток с искаженной октаэдрической координацией узлов **bcs** ($[(n-C_4H_9)_4N][Ni\{Au(CN)_2\}_3]$ [63]), **lcy** ($[M\{Sn(n-C_4H_9)_3(CN)_2\}_3]$, $M = Co, Fe$ [64]) и **rob** ($[Co\{M1(CH_3)_3(CN)_2\}_3]$, $M1 = Pb, Sn$ [65, 66]; $[Cu_2\{Cu(CN)_2\}_2 \times \{M2(dmf)_4(CN)_2\}]$, $M2 = Cu, Zn$ [67, 68]), реализующихся в каркасах цианометаллатов, аналогичные меры не приводят к ожидаемому результату (рис. 10). Натуральные тайлинги этих сеток построены на основе тайлов (соответственно $2[6^3]+3[4^2.6^2]$, $[3.5^3]$ и $[4^2.6^2]+[4^2.6^2]$, см. рис. 10), содержащих 3 или 4 грани, что делает невозможным переплетение двух одинаковых сеток нормальным способом. Поскольку при нормальном переплетении каждый узел одной сетки располагается в одном тайле второй сетки и каждую грань пронизывает только одно ребро, то в этом случае для каркасов с топологией **bcs**, **lcy** и **rob** должно реализоваться гетеровзаимопроникновение с каркасами, построенными по мотивам 3,4- и 4-координированных дуальных сеток. Но гетеровзаимопроникновение встречается очень редко [11, 16].

Тем не менее теоретически для каждой из этих сеток существуют возможности реализации взаимопроникновения без пересечения ребер переплетающихся сеток. Рассмотрим эти возможности подробнее.

1. Переплетение сеток **bcs** можно смоделировать для идеального вложения в пространственной группе $Ia-3d$, например, дублированием атомов исходной сетки в направлении $(\bar{x}, \bar{x}, \bar{x})$ при $a/8 < |\bar{x}| < a/4$ и построением для них новой сетки аналогичной топологии, которая связана с исходной операцией инверсии (класс взаимопроникновения Π_a). Координация узлов при этом имеет сильно искаженную по сравнению с октаэдрической форму (рис. 11). Узлы дублированных сеток располагаются по одному в тайлах исходной сетки и наоборот. При этом каждую из трех граней тайла $[6^3]$ пронизывает пара ребер, инцидентных узлу внутри него, а для узла, расположенного в тайле $[4^2.6^2]$, инцидентные ему ребра пересекают только одну 4-угольную (пара ребер) и одну 6-угольную (4 ребра) грани.

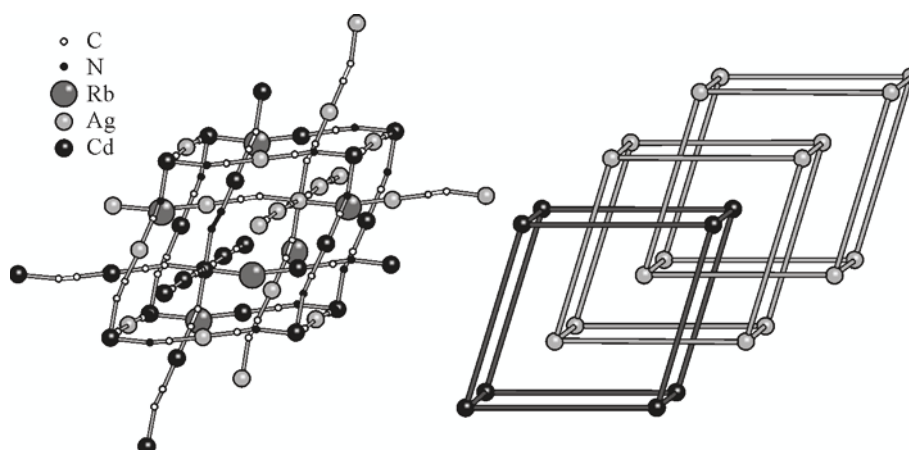


Рис. 9. Реализация взаимопроникновения в структуре $Rb[Cd\{Ag(CN)_2\}_3]$ [62]

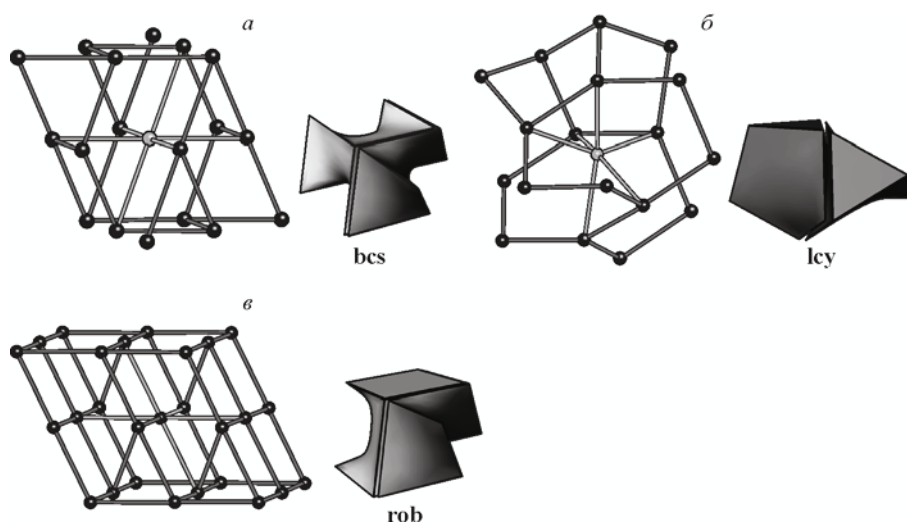


Рис. 10. Фрагменты максимально симметричных вложений 6-координированных сеток и их тайлов: а) **bcs** (пр.гр. $Ia-3d$), тайлы $[6^3]$ и $[4^2.6^2]$; б) **rob** (C_{3v}), два одинаковых тайла $[3.5^3]$; в) **lcy** ($P4_132$), два различных тайла $[4^2.6^2]$, с 4-угольными гранями в форме ромба (слева) и конверта (справа)

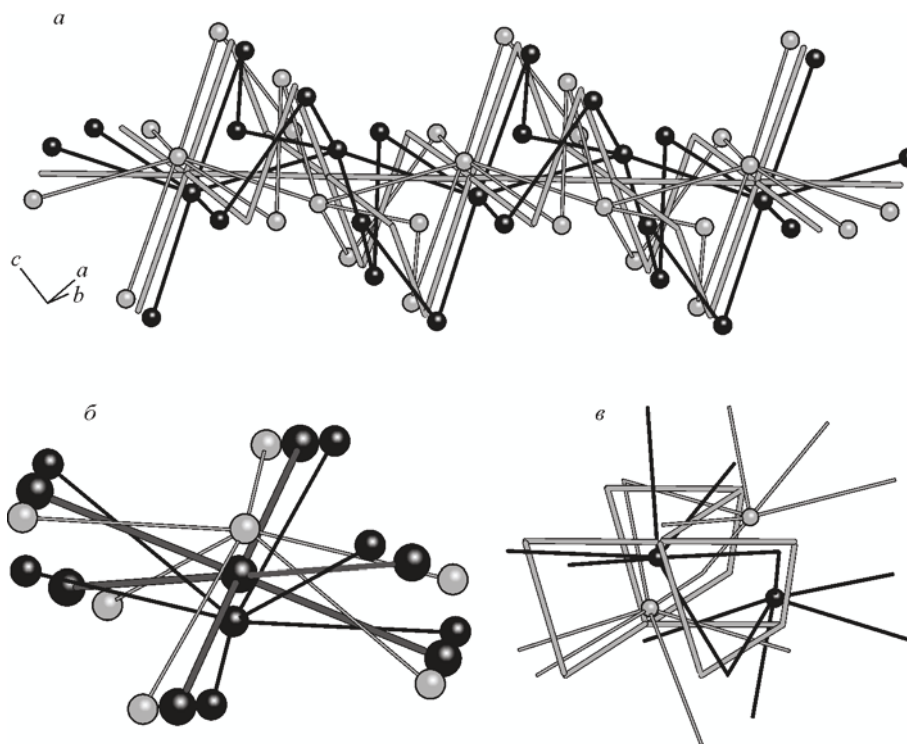


Рис. 11. Взаимопроникновение трех сеток **bcs**: инверсия переплетения двух дублированных сеток относительно исходной (тонкие линии — ребра дублированных сеток; толстые линии-цилиндры — ребра исходной сетки; шары — узлы в тайлах и гранях) (а); форма координации и взаимное расположение узлов переплетающихся сеток (б); расположение узлов дублированных сеток в тайлах исходной сетки (в)

2. Смещением сетки **lcy** (пр. гр. $P4_132$) в направлении $(\bar{x}, \bar{x}, \bar{x})$ при $0 < |\bar{x}| < \frac{15}{4}a$ можно получить еще две сетки, преобразующиеся друг в друга простыми вращениями второго порядка (класс взаимопроникновения IIa). Узлы дублированных сеток располагаются в различных тайлах $[3.5^3]$ исходной сетки. Ребра дублированных сеток парами пронизывают три 5-угольные

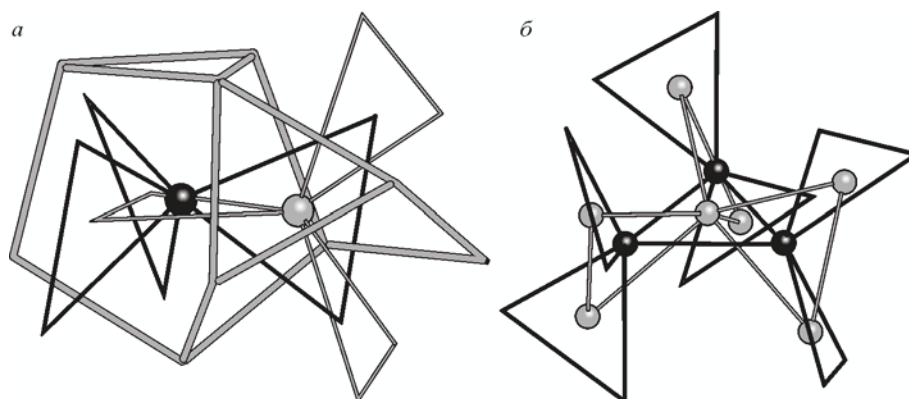


Рис. 12. Взаимопроникновение трех сеток **1cy**: расположение узлов дублированных сеток в тайлах исходной сетки (а); взаимное расположение узлов переплетающихся сеток (б). Тонкие линии — ребра дублированных сеток; толстые линии-цилиндры — ребра исходной сетки; шары — узлы в тайлах и гранях

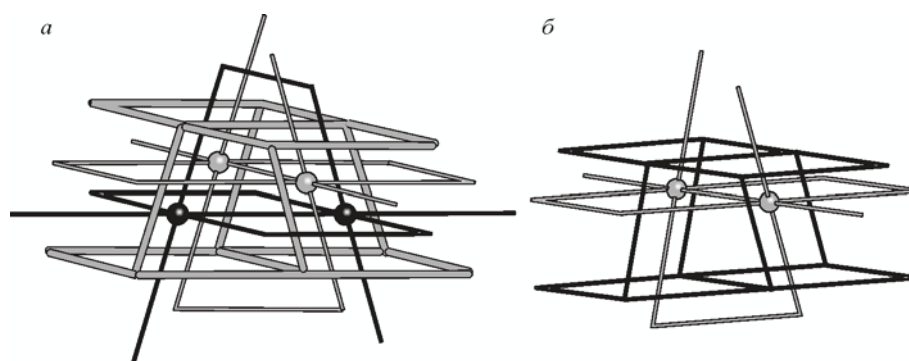


Рис. 13. Взаимопроникновение сеток **rob**: расположение узлов дублированных сеток в тайлах исходной сетки (тонкие линии — ребра дублированных сеток, толстые линии-цилиндры — ребра исходной сетки) (а); взаимное расположение узлов дублированных сеток (б)

грани этих тайлов. Тайлы, не занятые узлами второй сетки, содержат узлы третьей сетки (рис. 12). Взаимное расположение второй и третьей сеток (дублированных) отличается от вышеописанного расположения второй и третьей сетки по отношению к первой (исходной). Узлы второй сетки размещаются в центрах треугольных граней тайлов третьей сетки и наоборот (см. рис. 12).

3. Взаимопроникновение для сетки **rob** во вложении максимальной симметрии C_{3cm} можно осуществить ее копированием в направлении $(0, \bar{x}, 0)$ при $\frac{b}{4} < |\bar{x}| < \frac{b}{2}$ или $\frac{b}{2} < |\bar{x}| < b$. При этом операция инверсии в группе C_{3cm} дает третью сетку (класс взаимопроникновения Па). В данной системе взаимопроникновение исходной сетки с двумя дублированными сетками и дублированных сеток друг с другом совпадает. Узлы одной сетки располагаются в тайлах $[4^2.6^2]$ только одного типа — с гранями в форме квадрата и ванны. Ребра, инцидентные узлам внутри тайлов, попарно пронизывают 6-угольные грани и одиночно — 4-угольные (рис. 13).

Из приведенных вариантов видно, что реализация взаимопроникновения для сеток **bcs**, **1cy** и **rob** сопровождается значительными стерическими затруднениями, выражающимися в сильном сближении узлов разных сеток, искажении их координационных фигур и увеличении количества ребер, пронизывающих одно кольцо.

Интересно, что для сеток **1cy** существуют примеры взаимопроникающих металл-органических каркасов [16, 69—71]. Это соединения, содержащие поляядерные узловые строительные единицы и длинные спейсеры. Степень взаимопроникновения в этих системах

равна двум (пр. гр. *Pa3*), а способ переплетения аналогичен описанному выше размещению узлов одной из дублированных сеток в тайлах исходной сетки. В то же время для каркасов цианокомплексов $[M\{\text{Sn}(\text{н-С}_4\text{H}_9)_3(\text{CN})_2\}_3]$ ($M = \text{Co}, \text{Fe}$ [64]) с топологией **lcy** взаимопроникновение отсутствует, что, видимо, связано с большим объемом спейсеров $\{\text{Sn}(\text{н-С}_4\text{H}_9)_3(\text{CN})_2\}$, которые не могут попарно пронизывать окна каркаса. Каркас в структуре $(\text{н-С}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+ \cdot [\text{Ni}\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_3]$ [63] с топологией **bcs** содержит крупные внекаркасные катионы $(\text{н-С}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$, которые создают дополнительные ограничения на реализацию взаимопроникновения.

Стерические затруднения, характерные для переплетения сеток **rob** в реальных каркасах, усиливаются за счет длинных спейсеров, содержащих концевые лиганды [65—68]. Переплетению также препятствуют объемные внекаркасные частицы [72] и большой размер полиядерных комплексных координационных центров [73].

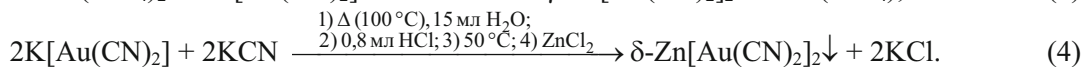
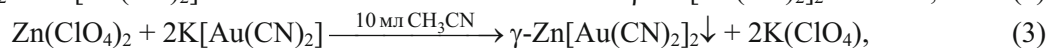
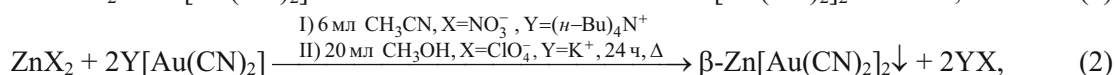
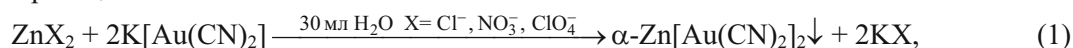
СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ОГРАНИЧЕНИЯ НА РЕАЛИЗАЦИЮ ВЗАИМПРОНИКНОВЕНИЯ

Основные стереохимические затруднения на реализацию взаимопроникновения оказывают объемные внекаркасные частицы (сольватные, клатратные молекулы и противоионы) и объемные концевые лиганды. Так, органические катионы и незаряженные молекулы занимают значительный объем полостей каркасов цианометаллатов $\text{Kt}[\text{M}(\text{CN})_2] \cdot \text{G}$ ($M = \text{Li}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Cu}$; $\text{Kt}^+ = (\text{CH}_3)_4\text{N}^+, (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$; $\text{G} = \text{CCl}_4, \text{CH}_3\text{COOCH}_3$) [74—78] и поэтому препятствуют реализации взаимопроникновения по сравнению с аналогичными цианидами $\text{M}(\text{CN})_2$ ($M = \text{Be}, \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Mn}$) [79—83], в структуре которых имеются два трансляционно-эквивалентных (класс Ia) взаимопроникающих каркаса.

Аналогично, большие концевые лиганды могут предотвращать взаимопроникновение каркасов цианокомплексов вследствие заполнения существенной доли объема внекаркасных полостей. Например, в комплексах $[\text{ML}_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ($M = \text{Cd}, \text{Cu}, \text{Zn}$; $L = \text{пиридин}$, [84—87]) с объемными концевыми лигандами L реализуются одинарный каркас топологии **pts**, тогда как в структуре $\text{Zn}[\text{M}(\text{CN})_4]$ ($M = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) [88] содержатся два переплетающихся **pts** каркаса.

УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ СИНТЕЗА

Четыре комплекса $\text{Zn}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ [89] представляют собой яркий пример полиморфизма, обнаруженного в результате варьирования условий синтеза в соответствии со следующими уравнениями реакций:



Первая реакция приводит к образованию структуры $\alpha\text{-Zn}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$, построенной на основе шести взаимопроникающих каркасов с топологией сетки кварца (**qtz**), построенной из атомов $\text{Zn}(\text{II})$, связанных спейсерами $\{\text{NCAuCN}\}$. Остальные модификации (β , γ , δ) имеют аналогичную локальную топологию связывания строительных единиц, но топологические мотивы организации этих структур отличаются: $\beta\text{-Zn}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ состоит из четырех взаимопроникающих каркасов алмазной топологии (**dia**), $\gamma\text{-Zn}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ — из пяти взаимопроникающих каркасов топологии **dia**, $\delta\text{-Zn}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ — из трех взаимопроникающих каркасов топологии **mok**.

Очевидно, синтез каждой полиморфной модификации кристаллов $\text{Zn}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ чувствителен к выбору растворителя, концентрации компонентов, pH и вида противоионов X^- и Y^+ , входящих в состав реагентов, но не содержащихся в конечных кристаллических веществах. Так, замена ионов NO_3^- и $(\text{н-Bu})_4\text{N}^+$ (реакция 2) на ClO_4^- и K^+ (реакция 3) соответственно, при одинаковых условиях проведения синтеза (растворитель ацетонитрил, комнатная температура, атмосферное давление, быстрое выпадение кристаллов в осадок) приводит уже не к β -, а γ -модификации (т.е. увеличению количества взаимопроникающих каркасов). Синтез α -модификации

(реакция 1) не восприимчив к смене ионного состава компонентов, но чувствителен к замене растворителя: в среде метанола (вместо воды) происходит образование β -модификации (реакция 2). Авторы в [89] предполагают, что формированию различных систем взаимопроникающих каркасов топологии **qtz** и **dia** способствуют различия в характере водородных связей, образуемых водой и метанолом. Аналогичный эффект оказывает уменьшение pH среды, которое приводит к образованию структуры δ -модификации (реакция 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из изложенного следует, что возможность реализации взаимопроникновения в первую очередь определяется топологией каркаса, а именно размером, формой и взаимным расположением колец. Эта закономерность оказывает влияние на распределение каркасов по топологическим типам их базовых сеток — не все топологические типы, характерные для одиарных каркасов, реализуются во взаимопроникающих структурах. Однако существенное влияние на реализацию взаимопроникновения оказывают также химический состав используемых в синтезе компонентов и условия проведения синтеза. В определенных случаях топологические ограничения могут быть преодолены за счет увеличения размеров спейсерных групп, либо формирования малообъемных, но вытянутых и, следовательно, расширяющих сетку строительных единиц. В то же время присутствие объемных противоионов, клатратных (сольватных) молекул-гостей или координация объемных концевых лигандов снижают вероятность формирования взаимопроникающих ансамблей. В связи с этим становится возможным выработка определенной стратегии получения высокопористых каркасов с требуемой степенью взаимопроникновения.

Работа поддержана грантом Правительства РФ № 14.B25.31.0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wells A. F. // Acta Cryst. – 1954. – N 7. – P. 535.
2. Wells A. F. // Acta Cryst. – 1954. – N 7. – P. 842.
3. Wells A. F. // Acta Cryst. – 1954. – N 7. – P. 849.
4. Wells A. F. // Acta Cryst. – 1955. – N 8. – P. 32.
5. Wells A. F. // Acta Cryst. – 1969. – **B25**. – P. 1711.
6. Wells A. F. Three-dimensional nets and polyhedra. – New York: Wiley-Interscience, 1977.
7. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т.1-3. – М.: Мир, 1988.
8. Batten S. R., Robson R. // Angew. Chem., Int. Ed. – 1998. – **37**, N 11. – P. 1460.
9. Batten S. R. // CrystEngComm. 2001. – **3**, N 18. – P. 67.
10. Blatov V. A., Carlucci L., Ciani G., Proserpio D. M. // CrystEngComm. – 2004. – **6**. – P. 377.
11. Baburin I. A., Blatov V. A., Carlucci L. et al. // J. Solid State Chem. – 2005. – **178**. – P. 2452.
12. Koch E., Fischer W., Sowa H. // Acta Cryst. – 2006. – **A62**. – P. 152.
13. Baburin I. A., Blatov V. A., Carlucci L. et al. // Cryst. Growth Des. – 2008. – **8**, N 2. – P. 519.
14. Baburin I. A., Blatov V. A., Carlucci L. et al. // CrystEngComm. – 2008. – **10**, N 12. – P. 1822.
15. Batten S. R. Topology and interpenetration. In: Metal-Organic Frameworks: Design and Application. / Ed. L. R. MacGillivray. – Hoboken: John Wiley & Sons, 2010.
16. Alexandrov E. V., Blatov V. A., Kochetkov A. V., Proserpio D. M. // CrystEngComm. – 2011. – **13**, N 12. – P. 3947.
17. Batten S. R. Interpenetration. In: Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials. / Ed. J. W. Steed, P. A. Gale. – New York: John Wiley & Sons, 2012.
18. Zhang S.-Y., Zhang Z., Zaworotko M.J. // Chem. Commun. – 2013. – **49**. – P. 9700.
19. Jiang H.-L., Makal T.A., Zhou H.-C. // Coord. Chem. Rev. – 2013. – **257**, N 15-16. – P. 2232.
20. Kole G.K., Vittal J.J. // Chem. Soc. Rev. – 2013. – **42**, N 4. – P. 1755.
21. Park J.H., Lee W.R., Kim Y. et al. // Cryst. Growth Des. – 2014. – **14**, N 2. – P. 699.
22. Blatov V. A. // Acta Cryst. – 2006. – **A62**. – P. 356.
23. Blatov V. A., Proserpio D. M. Periodic-Graph Approaches in Crystal Structure Prediction. In: Modern Methods of Crystal Structure Prediction / Ed. A. R. Oganov. – Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
24. Радаев С.Ф., Мурадян Л.А., Малахова Л.Ф. и др. // Кристаллография. – 1989. – **34**, № 6 – С. 1400.
25. Li M., Li D., O’Keeffe M., Yaghi O.M. // Chem. Rev. – 2014. – **114**, N 2. – P. 1343.

26. Krogh-Moe J. // Acta Cryst. – 1974. – **B30** – P. 747.
27. Krogh-Moe J. // Acta Cryst. – 1972. – **B28** – P. 168.
28. Penin N., Seguin L., Touboul M., Nowogrocki G. // J. Solid State Chem. – 2001. – **161**. – P. 205.
29. Klee W. E. // Cryst. Res. Technol. – 2004. – **39**, N 11. – P. 959.
30. Lord E. A., Mackay A. L., Ranganathan S. New Geometries for New Materials. – Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
31. Блатов В. А. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**. – С. 166.
32. O'Keeffe M., Peskov M. A., Ramsden S. J., Yaghi O. M. // Acc. Chem. Res. – 2008. – **41**, N 12. – P. 1782. <http://rcsr.anu.edu.au/>.
33. Delgado-Friedrichs O., O'Keeffe M. // J. Solid State Chem. – 2005. – **178**, N 8. – P. 2480.
34. Fisher W. // Z. Kristallogr. – 1971. – **133**. – S. 18.
35. Hyde S.T., Delgado-Friedrichs O., Ramsden S. J., Robins V. // Solid State Sci. – 2006. – **8**. – P. 740. <http://epinet.anu.edu.au>
36. Ramsden S. J., Robins V., Hyde S. T. // Acta Cryst. – 2009. – **A65**. – P. 81.
37. Blatov V. A., Delgado-Friedrichs O., O'Keeffe M., Proserpio D. M. // Acta Cryst. – 2007. – **A63**. – P. 418.
38. Carlucci L., Ciani G., Proserpio D. M. // Coord. Chem. Rev. – 2003. – **246**. – P. 247.
39. Shattock T.R., Vishweshwar P., Wang Z., Zaworotko M.J. // Cryst. Growth Des. – 2005. – **5**. – P. 2046.
40. Wu H., Yang J., Su Z.-M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 2011. – **133**. – P. 11406.
41. Fisher W., Koch E. // Acta Cryst. – 1976. – **A32**. – P. 225.
42. Koch E., Fischer W., Sowa H. // Acta Cryst. – 2006. – **A62**. – P. 152.
43. Alexandrov E. V., Blatov V. A., Proserpio D. M. // Acta Cryst. – 2012. – **A68**, N 4. – P. 484.
44. Forgan R. S., Sauvage J.-P., Stoddart J. F. // Chem. Rev. – 2011. – **111**, N 9. – P. 5434.
45. Chow Y.M., Britton D. // Acta Cryst. – 1974. – **B30**. – P. 1117.
46. Ferlay S., Koenig S., Hosseini M.W. et al. // Chem. Commun. – 2002. – N 3. – P. 218.
47. Chen L.-J., Wu X.-Y., Zhai Q.-G. et al. // Inorg. Chem. Commun. – 2007. – **10**. – P. 1457.
48. Peedikakkal A.M.P., Vittal J.J. // Cryst. Growth Des. – 2008. – **8**. – P. 375.
49. Davies R.P., Less R.J., Lickiss P.D. et al. // Inorg. Chem. – 2008. – **47**. – P. 9958.
50. Glover G., Gerasimchuk N., Biagioni R., Domasevitch K.V. // Inorg. Chem. – 2009. – **48**. – P. 2371.
51. Ryan P.E., Lescop C., Laliberte D. et al. // Inorg. Chem. – 2009. – **48**. – P. 2793.
52. Wang K.-B., Wang Y., Chen Y.-C. // Chin. J. Struct. Chem. – 2009. – **28**. – P. 590.
53. Wei P., Li X.-W., Robinson G.H. // Chem. Commun. – 1999. – N 14. – P. 1287.
54. Halper S.R., Cohen S.M. // Inorg. Chem. – 2005. – **44**. – P. 486.
55. Yang J., Liu J., Wang X. et al. // CrystEngComm. – 2013. – **15**. – P. 10435.
56. Delgado-Friedrichs O., O'Keeffe M., Yaghi O. M. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2007. – **9**, N 9. – P. 1035.
57. O'Keeffe M. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2010. – **12**, N 30. – P. 8580.
58. Shields L. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1985. – **81**, N 2. – P. 1.
59. Lee J. Y., Pan L., Kelly S.P. et al. // Adv. Mater. – 2005. – **17**. – P. 2703.
60. Park G., Kim H., Lee G.H. et al. // Bull. Korean Chem. Soc. – 2006. – **27**. – P. 443.
61. Adak S., Daemen L.L., Hartl M. et al. // J. Solid State Chem. – 2011. – **184**, N 11. – P. 2854.
62. Hoskins B.F., Robson R., Scarlett N.V.Y. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1994. – **18**. – P. 2025.
63. Lefebvre J., Chartrand D., Leznoff D.B. // Polyhedron. – 2007. – **26**. – P. 2189.
64. Niu T., Lu J., Wang X. et al. // Inorg. Chem. – 1998. – **37**. – P. 5324.
65. Yunlu K., Hock N., Fischer R.D. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. – 1985. – **24**. – P. 879.
66. Behrens U., Brimah A.K., Soliman T.M. et al. // Organometallics. – 1992. – **11**. – P. 1718.
67. Peng S.-M., Liaw D.-S. // Inorg. Chim. Acta. – 1986. – **113**. – P. L11.
68. Cui C.-P., Lin P., Du W.-X. // Inorg. Chem. Commun. – 2001. – **4**. – P. 444.
69. Qin Y.-Y., Zhang J., Li Z.-J. et al. // Chem. Commun. – 2008. – **22**. – P. 2532.
70. Takashima Y., Bonneau C., Furukawa S. et al. // Chem. Commun. – 2010. – **46**. – P. 4142.
71. Yang H., Li L., Wu J. et al. // Chem.-Eur. J. – 2009. – **15**. – P. 4049.
72. Zhou H., Strates K.C., Munoz M.A. et al. // Chem. Mater. – 2007. – **19**. – P. 2238.
73. Galet A., Munoz M.C., Gaspar A.B., Real J.A. // Inorg. Chem. – 2005. – **44**. – P. 8749.
74. Bu X., Gier T.E., Stucky G.D. // Acta Cryst. – 1996. – **C52**. – P. 14.
75. Thiele G., Grossmann J., Purzer A.W. // Z. Naturforsch. – 1986. – **B41**. – S. 1346.
76. Kitazawa T., Nishikiori S.-I., Kuroda R., Iwamoto T.J. // Chem. Soc., Dalton Trans. – 1994. – N 7. – P. 1029.
77. Kitazawa T. // J. Mater. Chem. – 1998. – **8**. – P. 671.

78. *Hoskins B.F., Robson R.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1990. – **112**. – P. 1546.
79. *Williams D., Pleune B., Leinenweber K., Kouvetakis J.* // *J. Solid State Chem.* – 2001. – **159**. – P. 244.
80. *Goodwin A.L., Kepert C.J.* // *Phys. Rev. Phys.* – 2005. – **B71**. – P. 140301.
81. *Williams D., Pleune B., Leinenweber K., Kouvetakis J.* // *J. Solid State Chem.* – 2001. – **159**. – P. 244.
82. *Kareis C.M., Lapidus S.H., Stephens P.W., Miller J.S.* // *Inorg. Chem.* – 2012. – **51**, N 10. – P. 3046.
83. *Жданов Г.С.* // Док. акад. наук СССР. – 1941. – **31**. – С. 352.
84. *Yuge H., Iwamoto T.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1993. – **18**. – P. 2841
85. *Li S., Tang K., Zhang F.-L.* // *Acta Cryst.* – 2010. – **E66**. – P. M108.
86. *Pu X., Jiang X., Wei Y., Li Y., Yang P.* // *Acta Cryst.* – 2005. – **61**. – P. M1393.
87. *Pickardt J., Staub B.* // *Z. Naturforsch.* – 1995. – **B50**. – S. 1517.
88. *Hua Y.A., Qin L.R., Hu Z. et al.* // *CrystEngComm.* – 2010. – **12**. – P. 1382.
89. *Katz M. J., Ramnial T., Yu H.-Z., Leznoff D. B.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2008. – **130**, N 32. – P. 10662.