

Я.О. Шабловский

ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Гомельский государственный технический университет
просп. Октября, 48, Гомель, 246746, Белоруссия, E-mail: ya.shablowsky@yandex.ru

Предмет исследования – металл-органические каркасные соединения, часто называемые также металл-органическими координационными полимерами. Такие соединения представляют собой «кристаллические губки» – микропористые твёрдые фазы с исключительно высокой площадью доступной внутренней поверхности. Одним из выразительных проявлений специфичности структуры таких соединений является ретикулярно-химический парадокс – топологическая эквивалентность металл-органических каркасных соединений, радикально различающихся по своей химической природе.

Наличие в структуре металл-органических координационных полимеров кристаллического порядка обеспечивает высокую степень идентичности пор в сорбентах на основе таких соединений. Одновременно это накладывает жёсткие ограничения на геометрию полостей в каркасе структуры и на пространственную симметрию самой структуры. В работе выявлены закономерности структурообразования металл-органических координационных полимеров и дана количественная оценка частотности реализации возможных типов их пространственных структур. Ретикулярно-химический парадокс обусловлен тем, что конечность числа формально возможных фёдоровских групп «усугубляется» резко выраженной неравномерностью распределения вероятности реализации этих групп в кристаллических структурах.

Атомная конфигурация, формирующая полость каркаса, изоморфна выпуклому многограннику, симметрия которого допускает сопряжение с кристаллической решёткой. Оценены относительные вероятности реализации полостей различной геометрии в каркасных структурах. Найдены одиннадцать групп Гесселя, соответствующих возможным полостным многогранникам. При структурном дизайне сорбентов на основе металл-органических каркасных соединений целесообразно предусматривать такие топологические сочетания атомных комплексов и молекулярных линкеров, которые обеспечивают, во-первых, конфигурации полостей, соответствующие какой-либо из этих одиннадцати групп Гесселя, а во-вторых, формирование результирующей пространственной структуры центросимметричного типа.

Ключевые слова: полимерный сорбент, металл-органический координационный полимер, каркасная структура, структурный дизайн

ВВЕДЕНИЕ

Расширяющиеся потребности лабораторной и технологической практики требуют адекватного усовершенствования сорбционных материалов. «Традиционные» сорбенты позволяют решать многие практические задачи, в том числе путём создания гибридных материалов [1]. Однако сочетание достоинств сопряжено с соответствующим сочетанием недостатков, поэтому активный поиск новых эффективных сорбентов продолжается [2].

Среди предложенных в последнее время «нетрадиционных» сорбционных материалов особый интерес вызывают сорбенты, обладающие трёхмерной структурой. Такая

структура свойственна, в частности, кремнийорганическим сорбентам, уже доказавшим свою эффективность [3]. Ещё более перспективными трёхмерно-структурированными сорбентами по мнению многих исследователей являются металл-органические каркасные соединения (МОКС), часто называемые также металл-органическими координационными полимерами.

Такие сорбенты представляют собой «кристаллические губки» – микропористые твёрдые фазы с исключительно высокой площадью доступной внутренней поверхности [4]. По этому показателю, непосредственно определяющему эффективность сорбции, МОКС существенно

превосходят высокопористые угли и цеолиты [5]. Проводя такое сравнение, уместно также отметить, что наблюдаемое на опыте структурное многообразие цеолитов коррелирует с вариациями их химического состава [6], тогда как у металл-органических координационных полимеров имеет место ретикулярно-химический парадокс [7]: МОКС самой разной химической природы изоретикулярны, т.е. топологически эквивалентны. Другими словами, бесконечному композиционному разнообразию МОКС соответствует конечный и притом очень ограниченный набор типов структуры. Это нетривиальное обстоятельство свидетельствует о том, что закономерности формирования пространственной структуры металл-органических координационных полимеров имеют универсальный характер и не находятся в прямой зависимости от их химического состава.

Цель настоящей работы – выявление закономерностей структурообразования МОКС и выработка рекомендаций по осуществлению структурного дизайна сорбентов на их основе.

МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Структуры МОКС принято моделировать трёхмерными сетками (см., например, [8, 9]). Между тем, число теоретически возможных топологически различных сеток бесконечно, тогда как в практике структурно-химических исследований МОКС обнаруживается лишь очень малая их часть. Это резкое расхождение эксперимента и существующей теории, отмеченное в работе [10] и позднее истолкованное как ретикулярно-химический парадокс, побуждает пересмотреть традиционный способ формальной характеристики структур МОКС.

Обычно отправной точкой анализа таких структур служат свойства симметрии координационных комплексов. Однако какая-либо определённая координация атомов в металл-органических комплексах сама по себе не является залогом пористого строения и тем более не обеспечивает высокую степень идентичности пор. Названные ключевые признаки характерны именно для кристаллических фаз МОКС, на формирование которых координационная и

молекулярная симметрия влияют лишь косвенно.

Эти виды симметрии описываются группами Гесселя, в то время как кристаллические структуры описываются фёдоровскими группами – произведениями групп Гесселя на трансляционные группы Браве. Именно аппарат теории фёдоровских групп симметрии [11] является основным инструментом проводимого далее анализа возможных типов структуры МОКС. Для оценки частотности реализации этих структур нами были использованы топологические теоремы [12, р. 73–92] в сочетании с концепцией критического координационного числа [13], а также предложенный в работе [14] алгоритм анализа независимой области фёдоровской группы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нахождение рассматриваемых высокопористых фаз в кристаллическом состоянии означает, что их структуры с большим количеством полостей обладают трёхмерной трансляционной инвариантностью. Следовательно, атомная конфигурация, формирующая такую полость, изоморфна выпуклому многограннику \mathcal{P} , симметрия которого допускает сопряжение с кристаллической решёткой. Это сопряжение возможно в двух случаях:

- 1) многогранник \mathcal{P} обладает кристаллографической симметрией;
- 2) многогранник \mathcal{P} имеет октаэдрическую симметрию Ω , т.е. зеркальные или инверсионные оси симметрии восьмого порядка.

Высокая/низкая симметрия структуры означает соответственно высокую/низкую степень однородности структурных единиц. Структурные единицы МОКС заведомо разнородны, поскольку такие соединения образованы органическими молекулами, связывающими кластеры либо ионы металлов. Следовательно, полостной многогранник \mathcal{P} не может обладать ни трёхмерной, ни двумерной изометрией, так что из множества возможных каркасных полостей должны быть исключены многогранники тетраэдрического, кубического и октаэдрического типов,

призмы и антипризмы. Проведённый нами анализ оставшихся возможностей выявил 11 групп Гесселя полостных многогранников.

Относительные вероятности их реализации в каркасных структурах находятся в следующем соотношении:

$$mm2 : 3m : 4mm : \bar{6}m2 : \Omega : m : \bar{4}2m : mmm : 422 : 32 : \bar{3}m = 14 : 12 : 7 : 6 : 4 : 4 : 3 : 2 : 1 : 1 : 1. \quad (1)$$

Полостные многогранники иной симметрии в трёхмерно-периодических каркасных структурах невозможны. Это означает, что для эффективного синтеза МОКС необходимо предусматривать такие топологические сочетания атомных комплексов и молекулярных линкеров, которые обеспечивают формирование полостей с симметрией, соответствующей одной из вышеназванных одиннадцати групп. Пространственная структура получаемых при этом металл-органических координационных полимеров будет определяться трёхмерно-репликационной суперпозицией симметрии молекулярных линкеров, координационной симметрии атомных комплексов и симметрии полостных многогранников.

Результат вышеуказанной суперпозиции описывается соответствующей группой пространственной симметрии – фёдоровской группой. Фёдоровская группа есть дискретная группа движений (поворотов и переносов) трёхмерной трансляционно-инвариантной решётки. Наиболее очевидна полиэдрическая модель такой решётки – регулярное заполнение трёхмерного пространства правильными либо полуправильными многогранниками (полиэдрами). Эта модель воспроизводит симметрию фёдоровских групп $Fm\bar{3}m$, $Fd\bar{3}m$, $Pm\bar{3}m$, $Im\bar{3}m$, $P6_3/mmc$, $P6/mmm$, $P4/mmm$, $P4/mbm$, $I4_1/amd$ и $R\bar{3}m$. Альтернативная модель – сфероидальные структуры, обладающие симметрией шаровых упаковок, т.е. симметрией групп $Fm\bar{3}m$, $P6_3/mmc$, $P\bar{6}m2$, $P6_3mc$, $R\bar{3}m$, $P\bar{3}m1$ и $P3m1$.*) Такие структуры широко распространены благодаря

тому, что они соответствуют компактному (т.е. энергетически оптимальному) пространственному расположению структурных единиц. При этом особые преимущества создаёт наличие у кристаллической структуры центра симметрии, обеспечивающего чётность координационного числа, т.е. стабильное равновесие атомов за счёт антиравновесия межатомных сил.

Полиэдрические и сфероидальные модели кристаллических структур подразумевают их жёсткость. Вместе с тем, стабильная и компактная кристаллическая решётка также может быть динамичной, т.е. допускающей взаимную подстройку атомных комплексов.

Из геометрических соображений ясно, что для такой подстройки решётка должна обладать плоскостями скользящего отражения и/или винтовыми осями симметрии. Высокая симметрия подавляет динамичность, тогда как слишком низкая симметрия означает вырождение одного из ключевых факторов стабильности решётки. Моноклинно-симметричное сочетание $P2_1/c$ оптимально в силу одновременного наличия нижней непримитивной винтовой оси и перпендикулярной ей плоскости скользящего отражения. Моноклиная решётка окажется «достаточно динамичной» при наличии хотя бы одного из двух названных трансляционных элементов (группы $P2_1/m$, $P2/c$, $C2/c$) либо при непримитивности её ячейки (группа $C2/m$). В то же время, лишённая трансляционной симметрии примитивная моноклиная структура $P2/m$, наоборот, должна быть отнесена к разряду особо редких.

У симморфных фёдоровских групп вероятность реализации их симметрии в кристаллической структуре резко снижается при невозможности регулярного замощения пространства многогранником простой формы группы Гесселя, соответствующей

*) Здесь не рассматриваются шаровые упаковки с симметрией $R\bar{3}m$, т.к. у соответствующей кристаллической структуры период идентичности должен содержать по крайней мере 21 атомный слой. Это характерно для соединений, обладающих политипизмом

данной группе. Так, маловероятна кристаллизация структур $P222$, $F222$, $P422$, $Pmm2$, $P4mm$, $P6mm$, $P23$, $F23$, $P432$, $F432$, $P\bar{4}3m$ и $Pm\bar{3}$. Наиболее редко реализуется пространственная симметрия примитивных симморфных фёдоровских групп, для которых $g \neq g_0$, где g – группа Гесселя, соответствующая данной фёдоровской группе, g_0 – группа Гесселя простой формы группы g . А именно, в кристаллических структурах крайне маловероятна реализация пространственной симметрии Pm , $P2$, $P4$, $P\bar{4}$, $P2/m$ и $P4/m$.

Четыре симморфные фёдоровские группы средней категории вообще являются пустыми. Речь идет о гексагональных группах $P6$, $P622$, $P6/m$ и $P\bar{6}$.

Поворотная гексагональная ось 6 может проходить только через узел кристаллической решётки, т.е. через вершину планигона гексагонально-симметричной плоской сетки, перпендикулярной оси 6 . Вследствие этого ограничения узлы решётки, занимающие в такой сетке трансляционно-инвариантные положения, в отсутствие сопутствующей планальной симметрии оказываются антипараллельны. В этом легко убедиться, например, построением соответствующей сетки Кеплера (рис. 1).

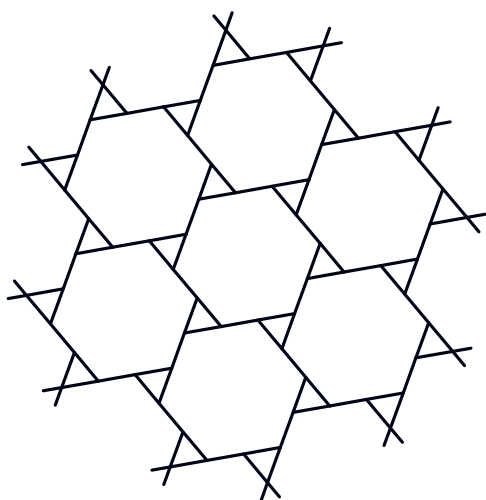


Рис. 1. Регулярное замощение плоскости, обладающее поворотной гексагональной симметрией

Инверсионная гексагональная ось $\bar{6}$ тождественна зеркальной тригональной оси, поэтому при её наличии в трансляционно инвариантной решётке в центрах обоих треугольников основного ромба решётки должны возникать равноправные, но трансляционно не идентичные добавочные оси $\bar{6} \equiv 3/m$ [15]. Между тем, узлы решётки с такой симметрией из-за наличия поперечной зеркальной плоскости располагаются в параллельных плоских сетках, в которых при отсутствии сопутствующей планальной симметрии, во-первых, каждый ряд может содержать трансляционно-инвариантные узлы только одной ориентации, а во-вторых, тригональная ось может находиться только в межузловых положениях (рис. 2).

По вышеуказанным причинам гексагональные оси (как поворотные, так и инверсионные) могут присутствовать в кристаллических структурах только в сочетании с продольными плоскостями симметрии; в противном случае разбиение кристаллического пространства не обладает ячеечной транзитивностью. Пространственная симметрия $P6$, $P622$, $P6/m$ и $P\bar{6}$ в кристаллических структурах невозможна.

Таким образом, ретикулярно-химический парадокс обусловлен тем, что конечность числа формально возможных фёдоровских групп «усугубляется» резко выраженной неравномерностью распределения вероятности реализации этих групп в кристаллических структурах. Количественно указанная неравномерность проявляется следующим образом.

1. Для пространственных решёток сорбентов на основе МОКС наиболее характерны centrosymmetric структуры, указанные в таблице 1.

2. При нечётной координации в атомных комплексах следует ожидать образования ацентричных каркасных структур, обладающих тригонально-планальной симметрией. Оценка относительной частотности таких структур даёт соотношение

$$P3m1 : P\bar{6}m2 : P63mc = 32.3 : 10.2 : 1. \quad (2)$$

3. Если симметрия второй координационной сферы существенно отличается от

симметрии первой координационной сферы, то принципиально возможна кристаллизация редких структур, перечисленных в таблице 2. Поскольку реальный процесс формирования регулярной трёхмерной структуры сорбента

на основе МОКС не является кристаллизацией в строгом смысле, кристаллохимическая редкость пространственной структуры означает нестабильность соответствующей каркасной системы.

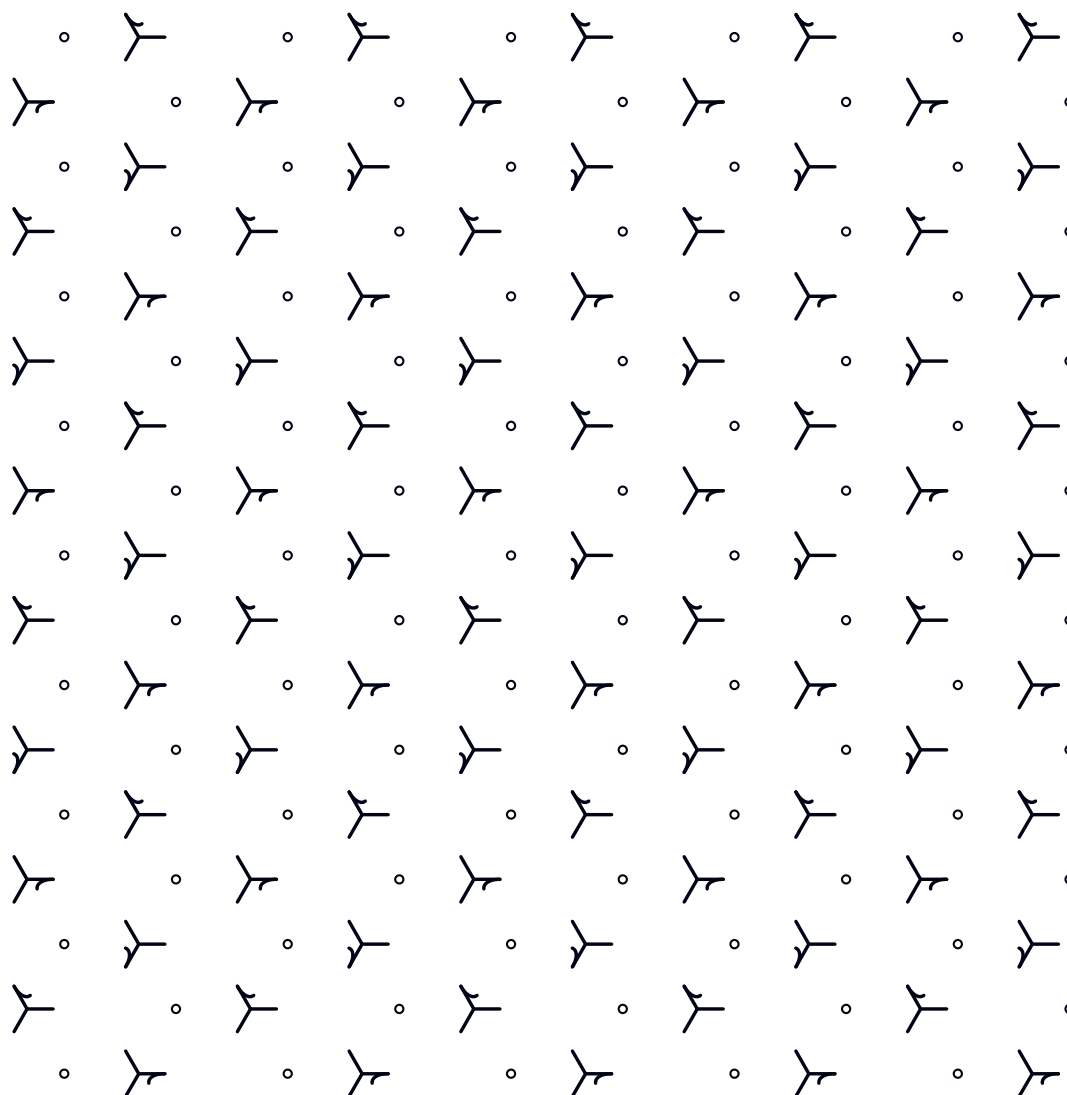


Рис. 2. Расположение узлов в тригонально-симметричной плоской сетке

Таблица 1. Соотношения вероятностей кристаллизации наиболее распространённых структур

| Группа Гесселя | Вероятные пространственные структуры |
|----------------|--|
| $2/m$ | $P2_1/c : C2/c = 5.9 : 1$ |
| $\bar{3}m$ | $R\bar{3}m : P\bar{3}m1 = 1.3 : 1$ |
| $4/mmm$ | $I4_1/amd : P4/mmm : P4/mbm = 2 : 1 : 1$ |
| $6/mmm$ | $P6_3/mmc : P6/mmm = 3.04 : 1$ |
| $m\bar{3}m$ | $Fm\bar{3}m : Pm\bar{3}m : Im\bar{3}m : Fd\bar{3}m = 8.44 : 6 : 2 : 1$ |

Таблица 2. Соотношения вероятностей кристаллизации редких структур

| Группа Гесселя | Вероятные пространственные структуры |
|----------------|---|
| 2 | $P2_1 : C2 = 8,41 : 1$ |
| m | $Cc : Pc : Cm = 20,88 : 7,82 : 1$ |
| 222 | $P2_12_12_1 : P2_12_12 : C222_1 : P222_1 = 744,33 : 26,33 : 9,67 : 1$ |
| $mm2$ | $Pna2_1 : Pca2_1 : Fdd2 : Cmc2_1 : C2cb : Iba2 : Pmc2_1 : Pmn2_1 : Pba2 : Pnn2 =$ $= 60 : 27,5 : 13,5 : 6 : 3,5 : 3 : 1,2 : 1,2 : 1 : 1$ |
| mmm | $Pbca : Pnma : Pbcn : Pccn : Cmca : Cmcn : Pbcm : Pbam : Pnmm : Pcca =$ $= 137,08 : 41,67 : 27,17 : 12,67 : 4,5 : 3 : 1,5 : 1,5 : 1,5 : 1$ |
| 3 | $R3 : P3_12 : P3 = 28,5 : 26,5 : 1$ |
| $\bar{3}$ | $R\bar{3} : P\bar{3} = 5,07 : 1$ |
| 32 | $P3_1221 : R32 : P3_12I2 = 19 : 1,5 : 1$ |
| $3m$ | $R3c : P3c1 : P3Ic = 40 : 2 : 1$ |
| $\bar{3}m$ | $R\bar{3}c : P\bar{3}c1 : P\bar{3}Ic = 5 : 1 : 1$ |
| 4 | $P4_13 : I4_1 : I4 : P4_2 = 16,8 : 3 : 2,2 : 1$ |
| $\bar{4}2m$ | $P\bar{4}2_1c : I\bar{4}2d : P\bar{4}2_1m : I\bar{4}2m : P\bar{4}b2 : P\bar{4}n2 = 18 : 4,67 : 3,33 : 3 : 1 : 1$ |
| 422 | $P4_132_12 : P4_22_12 : P4_1322 = 55,33 : 3 : 1$ |
| $4/m$ | $I4_1/a : P4_2/n : I4/m : P4/n = 25 : 15,25 : 3 : 1$ |
| $4mm$ | $I4_1cd : P4_2bc : I4_1md : P4nc : P4cc : P4_2cm : P4_2mc : P4_2nm : I4cm =$ $= 12 : 5 : 4 : 4 : 1 : 1 : 1 : 1 : 1$ |
| $4/mmm$ | $I4_1acd : P4_2/mnm : P4/nnc : P4/ncc : P4_2/nbc : P4/mcc : P4_2/mbc : P4_2/nmm :$ $: P4/mnc : P4_2/nmc : P4/nbm : P4/nmm : P4_2/mmc : P4_2/mcm : P4_2/ncm : I4/mmm =$ $= 16 : 5 : 3 : 3 : 3 : 2 : 2 : 2 : 2 : 2 : 1 : 1 : 1 : 1 : 1$ |
| 6 | $P6_3 : P6_2 = 14 : 3$ |
| 622 | $P6_322 : P6_222 = 1,5 : 1$ |
| $\bar{6}m2$ | $P\bar{6}2c : P\bar{6}c2 : P\bar{6}2m = 2 : 1 : 1$ |
| $6/mmm$ | $P6/mcc : P6_3/mcm = 1 : 1$ |
| $m\bar{3}$ | $Pa3 : Ia3 : Im3 : Pn3 : Fm3 : Fd3 = 19 : 3 : 2 : 1 : 1 : 1$ |
| $\bar{4}3m$ | $I\bar{4}3m : P\bar{4}3n : F\bar{4}3c : I\bar{4}3d = 2,33 : 1,33 : 1,33 : 1$ |
| $m\bar{3}m$ | $Pn3n : Pm3n : Pn3m : Ia3d = 2 : 1 : 1 : 1$ |

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высокая степень идентичности пор в сорбентах на основе МОКС обеспечивается наличием в их структуре кристаллического (трёхмерно-периодического) порядка, накладывающего жёсткие ограничения на геометрию полостей её каркаса и на пространственную симметрию самой структуры.

При структурном дизайне МОКС необходимо предусматривать такие топологические сочетания атомных комплексов и молекулярных линкеров, которые обеспечивают, во-первых, конфигурации полостей,

соответствующие одной из одиннадцати групп Гесселя в соотношении (1), а во-вторых, формирование результирующей пространственной структуры одного из centrosymmetricheskikh типов, указанных в таблице 1. Помимо них, возможны ацентричные каркасные структуры, обладающие тригонально-планальной симметрией {соотношение (2)}. Кристаллохимическая редкость пространственной структуры (таблица 2) указывает на нестабильность соответствующей каркасной системы.

Формування пористої структури сорбентів на основі метал-органічних каркасних сполук

Я.О. Шабловський

Гомельський державний технічний університет
просп. Жовтня, 48, Гомель, 246746, Білорусь, ya.shablowsky@yandex.ru

Предмет дослідження – метал-органічні каркасні сполуки, що часто називаються також метал-органічними координаційними полімерами. Такі сполуки є «кристалічними губками», тобто мікропористими твердими фазами з винятково високою площею доступної внутрішньої поверхні. Одним з виразних проявлень специфічності структури таких сполук є ретикулярно-хімічний парадокс – топологічна еквівалентність метал-органічних каркасних сполук, що радикально різняться за своєю хімічною природою.

Наявність в структурі метал-органічного координаційного полімера кристалічного порядку забезпечує високу ідентичність пор в сорбентах на основі таких сполук. Одночасно це накладає жорсткі обмеження на геометрію порожнин в каркасі структури і на просторову симетрію самої структури. У роботі виявлені закономірності структуроутворення метал-органічних координаційних полімерів, що дозволило дати кількісну оцінку частотності реалізації можливих типів їх просторових структур. Ретикулярно-хімічний парадокс обумовлений тим, що обмеженість числа формально можливих федоровських груп «поширюється» різко вираженою нерівномірністю розподілу вірогідності реалізації цих груп в кристалічних структурах.

Атомна конфігурація, що формує порожнину каркаса, ізоморфна опуклому багатограннику, симетрія якого допускає сполучення з кристалічною ґраткою. Знайдено одинадцять груп Гесселя, що відповідають можливим порожнинним багатогранникам, оцінена відносна вірогідність реалізації порожнин різної геометрії в каркасних структурах. При структурному дизайні сорбентів на основі метал-органічних каркасних сполук доцільно передбачати такі топологічні поєднання атомних комплексів і молекулярних лінкерів, які забезпечують, по-перше, конфігурації порожнин, що відповідають якій-небудь з цих одинадцяти груп Гесселя, а по-друге, формування результуючої просторової структури центросиметричного типу.

Ключові слова: полімерний сорбент, метал-органічний координаційний полімер, каркасна структура, структурний дизайн

Forming porous structure of sorbents based on metal-organic frameworks

Ya.O. Shablowsky

Gomel State Technical University
48 October Av., Gomel, 246746, Belarus, ya.shablowsky@yandex.ru

The paper deals with a relatively new type of three-dimensional sorbents that are called metal-organic frameworks. The chemical compounds of this kind can be regarded as crystal sponges since they are microporous solid phases with exclusively large area of accessible internal surface. The most expressive manifestation of the peculiarity of the metal-organic frameworks is the topological equivalence of the metal-organic frameworks with principally different chemical nature. This phenomenon is sometimes called an isoreticular paradox.

Such sorbents possess an exclusive identity of pores which is provided by the crystalline order in their structures. In its turn the crystalline order of the structure imposes severe restrictions on the geometry and topology of cavities in the structure frame and on the spatial symmetry of the structure itself. Revealing the characteristic features of structure forming in metal-organic coordination polymers enabled to estimate the relative frequencies of possible spatial structures of metal-organic frameworks. The isoreticular paradox originates from the finite number of formally possible Fedorov groups being aggravated by the sharply uneven distribution of the probabilities of these groups in real crystal structures.

An atomic configuration of a frame cavity is isomorphic to a concave polyhedron. The symmetry of such polyhedra is to comply with the crystal lattice. We have found eleven Hessel groups that correspond to possible cavity polyhedral and estimated the relative probabilities of cavity configurations in the frame structures. The structural design of framework sorbents should provide the topologic combinations of atomic complexes and molecular linkers providing the cavity configurations of the above mentioned eleven types and forming the centrosymmetric spatial structure.

Keywords: polymer sorbent, metal-organic framework, 3-dimensional structure, structural design

ЛИТЕРАТУРА

1. Тагаев И.А., Турсунова С.У., Андрийко Л.С. Изучение и подбор исходных материалов как возможных источников для получения сорбентов // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. – 2018. – Т. 9, № 4. – С. 432–441.
2. Гринь С.В., Сторчак З.А., Левчик В.М. и др. Титаносиликатные композитные микромезопористые материалы TS-1/MCM-41 // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. – 2010. – Т. 1, № 4. – С. 415–422.
3. Пожидайев Ю.Н. Кремнийсодержащие сорбционные материалы: синтез, свойства, применение // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. – 2014. – № 4(9). – С. 7–37.
4. Rowsell J., Yaghi O.M. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2004. – V. 73, N 1–2. – P. 3–14.
5. Бутова В.В., Солдатов М.А., Гуда А.А., Ломаченко К.А. Металл-органические каркасные структуры: строение, свойства, методы синтеза и анализа // *Успехи химии*. – 2016. – Т. 85, № 3. – С. 280–307.
6. Цицишвили Г.В., Цицишвили В.Г. Пористость и топология цеолитных структур // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. – 2011. – Т. 2, № 3. – С. 340–342.
7. Yaghi O.M., Kalmutzki M.J., Diercks C.S. *Introduction to Reticular Chemistry: Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks*. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2019. – 536 p.
8. Eddaoudi M., Moler D.B., Li H. et al. Modular chemistry: secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks // *Accounts of Chemical Research*. – 2001. – V. 34, N 4. – P. 319–330.
9. O’Keeffe M., Yaghi O.M. Topological analysis of metal–organic frameworks with polytopic linkers and/or multiple building units and the minimal transitivity principle // *Chem. Rev.* – 2014. – V. 114, N 2. – P. 1343–1370.
10. Baburin I.A., Blatov V.A., Carlucci L. et al. Interpenetrating metal-organic and inorganic 3D networks: A computer-aided systematic investigation. Part II. Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2005. – V. 178, N 8. – P. 2452–2474.
11. Mak T., Zhou G.-D. *Crystallography in modern chemistry*. – New York: Wiley-Interscience, 1997. – 1323 p.
12. Sunada T. *Topological Crystallography*. – Tokyo: Springer, 2013. – 226 p.
13. Банару А.М. Критическое координационное число в гомомолекулярных кристаллах // *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*. – 2009. – Т. 50, № 2. – С. 100–103.
14. Лорд Э.Э., Банару А.М. Число порождающих элементов пространственной группы кристалла // *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*. – 2012. – Т. 53, № 2. – С. 81–91.
15. Белов Н.В. Очерки по структурной кристаллографии и федоровским группам симметрии. – Москва: Наука, 1986. – 278 с.

REFERENCES

1. Tagaev I.A., Tursunova S.U., Andriyko L.S. Investigation and selection of initial materials as possible sources for obtaining sorbents. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2018. **9**(4): 432. [in Russian].
2. Gryn S.V., Storchak Z.A., Levchik V.M., Alekseev S.A., Yaremov P.S., Ilyin V.G. Titanosilicate Micro/Mesoporous TS-1/MCM-41 Composites. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2010. **1**(4): 415. [in Russian].
3. Pozhidaev Yu.N. Silicon-containing sorption materials: synthesis, properties and application. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya*. 2014. **4**(9): 7. [in Russian].
4. Rowsell J., Yaghi O.M. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2004. **73**(1–2): 3.
5. Butova V.V., Soldatov M.A., Guda A.A., Lomachenko K.A. Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization. *Russ. Chem. Rev.* 2016. **85**(3): 280. [in Russian].
6. Tsitsishvili G., Tsitsishvili V. Porosity and Topology of Zeolite Structures. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2011. **2**(3): 340. [in Russian].
7. Yaghi O.M., Kalmutzki M.J., Diercks C.S. *Introduction to Reticular Chemistry: Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks*. (Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2019).
8. Eddaoudi M., Moler D.B., Li H., Chen B., Reineke T.M., O’Keeffe M., Yaghi O.M. Modular chemistry: secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks. *Accounts of Chemical Research*. 2001. **34**(4): 319.
9. O’Keeffe M., Yaghi O.M. Topological analysis of metal–organic frameworks with polytopic linkers and/or multiple building units and the minimal transitivity principle. *Chem. Rev.* 2014. **114**(2): 1343.

10. Baburin I.A., Blatov V.A., Carlucci L., Ciani G., Proserpio D.M. Interpenetrating metal-organic and inorganic 3D networks: A computer-aided systematic investigation. Part II. Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Journal of Solid State Chemistry*. 2005. **178**(8): 2452.
11. Mak T., Zhou G.-D. *Crystallography in modern chemistry*. (New York: Wiley-Interscience, 1997).
12. Sunada T. *Topological Crystallography*. (Tokyo: Springer, 2013).
13. Banaru A.M. The critical coordination number in homomolecular crystals. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2: Khimiya*. 2009. **50**(2): 100. [in Russian].
14. Lord E.A., Banaru A.M. The number of generating elements in a spatial group of a crystal. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2: Khimiya*. 2012. **53**(2): 81. [in Russian].
15. Belov N.V. *Notes on structural crystallography and fedorov symmetry groups*. (Moscow: Nauka, 1986). [in Russian].

Получена 22.04.2019, принята 21.05.2019