

ОБЗОРЫ

УДК 548.31

МЕТОДЫ ТОПОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА АТОМНЫХ СЕТОК

© 2009 В.А. Блатов*

*Самарский государственный университет**Статья поступила 24 ноября 2008 г.*

Дан краткий обзор современного уровня развития новых кристаллохимических методов, связанных с топологическим анализом атомных сеток. Рассмотрены терминология, используемая при описании атомных сеток, основные методы их классификации, специальные вопросы, такие как изучение взаимопроникающих сеток и тайлингов. Отмечено, что важнейшей задачей современной кристаллохимии является поиск закономерностей, которые управляют *глобальными* свойствами структуры (как геометрическими, так и топологическими), такими как топология атомной сетки, типы атомных и молекулярных упаковок, размер и архитектура пустот и каналов.

Ключевые слова: топология, топологический анализ атомных сеток, типы атомных упаковок, типы молекулярных упаковок, размеры пустот, размеры каналов, архитектура пустот, архитектура каналов.

В настоящее время в крупнейших кристаллохимических базах данных — CSD, ICSD, CrystMet — содержится информация о более чем 600 000 структур химических веществ. Этих данных должно быть вполне достаточно для того, чтобы вплотную заняться поиском кристаллохимических закономерностей как частного (в рамках отдельных групп и классов структур), так и общего характера. Следуя автору [1], можно сказать, что базы данных содержат множество ответов, однако чтобы получить их, нужно корректно сформулировать вопросы. Традиционная кристаллохимия, основные положения которой были сформулированы в 20—30-х годах прошлого века, становится недостаточной, когда речь идет об анализе пространственной организации трехмерно-периодических атомных сеток и упаковок в больших выборках химических соединений различного состава и стехиометрии. Быстро развивающиеся междисциплинарные области науки, смежные с кристаллохимией, такие как супрамолекулярная химия, нанохимия, инженерия и дизайн кристаллов, требуют развития новых методов и подходов в обработке кристаллографической информации и в поиске общих кристаллохимических закономерностей. Важными шагами в этом направлении являются: 1) переход от анализа локальных геометрических и топологических характеристик структуры, таких как межатомные расстояния, валентные углы, формы координационных полиэдров, типы координации лигандов, к рассмотрению глобальных характеристик всей системы химических связей в кристалле; 2) использование компьютерных алгоритмов и программ не только для визуализации структур, но и для их исчерпывающего анализа, что позволит в значительной степени исключить субъективизм в анализе и проводить поиск закономерностей строения в больших группах соединений.

Данный обзор посвящен одному из наиболее актуальных направлений современной кристаллохимии, в полной мере отвечающему указанным условиям, — изучению атомных сеток. Сформулированное в середине прошлого века в классических работах Уэллса [2, 3], оно достаточно долго оставалось в стороне от магистрального пути развития кристаллохимии, и лишь в последние 15—20 лет, в первую очередь благодаря усилиям О'Киффа [4], становится все бо-

* E-mail: blatov@ssu.samara.ru

лее и более популярным. Так, авторы структурных исследований при описании структуры все чаще и чаще указывают не только стандартные локальные геометрические характеристики, но и глобальную топологию всей системы химических связей (в первую очередь для *металл-органических каркасов**) или топологический тип упаковки структурных единиц (для молекулярных кристаллов). В последние годы появились специализированные базы данных по топологии атомных сеток [5—7] и компьютерные средства анализа [7, 8], которые позволяют автоматизировать весь процесс описания структуры.

Методы анализа атомных сеток рассмотрены в ряде обзоров [9—12] и книг [13, 14], однако в русскоязычной литературе эта тема практически не затрагивалась. Предлагаемый обзор в какой-то степени восполняет этот пробел.

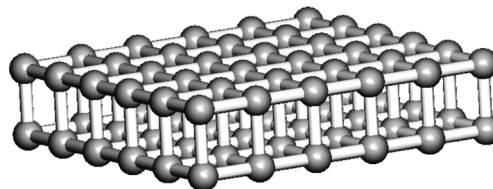
ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В этом разделе даются базовые понятия, которые используются в дальнейшем. Более подробную сводку определений, касающихся использования атомных сеток в кристаллохимии, можно найти в [15].

Граф — множество вершин (точек), на котором задана *топология* в виде множества упорядоченных пар вершин; каждая такая пара соответствует *ребру* графа. В химии вершины графа соответствуют атомам, а ребра — связям между ними. Подчеркнем, что понятием топологии в химии часто пользуются чересчур широко, не вкладывая в него четкого смысла. Между тем при рассмотрении любой молекулярной структуры (в том числе бесконечной — кристалла) топология означает фактически совокупность всех связей.

Сетка — особый вид бесконечного графа, являющегося *простым* (т.е. без петель, кратных и ориентированных ребер) и *связным* (т.е. любая пара вершин в таком графе соединена цепью ребер), вершины графа называются *узлами* сетки. Две сетки являются *изоморфными*, если существует взаимно однозначное соответствие между множествами их узлов и ребер. Симметрию сетки описывает ее *группа автоморфизмов*, которая перечисляет все возможные перестановки узлов, при которых получаются изоморфные сетки. Сетка является *периодической*, если ее группа автоморфизмов содержит подгруппу, изоморфную группе трансляций. *Вложение* сетки есть определенный способ размещения ее узлов в пространстве. Вложение сетки содержит *коллизии*, если в нем есть совпадающие вершины и/или пересекающиеся ребра. *Размерность* сетки определяется размерностью Евклидова пространства, в которое сетку можно вложить без коллизий. Подчеркнем, что размерность сетки не обязательно совпадает с ее периодичностью: например, трехмерная сетка может быть двухпериодической, как в случае двухэтажных слоистых атомных группировок (рис. 1). Кроме того, симметрия вложения может быть ниже (но никогда не выше) симметрии сетки. Например, группа автоморфизмов сетки, отвечающей низкосимметричной полиморфной модификации вещества, также описывает и симметрию высокосимметричной фазы. Более того, существуют *некристаллографические* периодические сетки [17], максимальная симметрия которых не может быть описана кристаллографической группой, так как любое вложение такой сетки в Евклидово пространство обладает более низкой симметрией. Сетка называется *унинодальной* (*би-, три-, ..., полинодальной*), если все ее узлы симметрически

Рис. 1. Трехмерная двухпериодическая сетка, отвечающая упаковке равных шаров (4,4)Ia (в терминологии [16])



* Английский эквивалент — metal-organic framework (MOF) обозначает трехмерно-периодические *координационные полимеры*, т.е. вещества, в которых полимеризация происходит за счет образования координационных связей металл—лиганд. Термин не следует путать с устоявшимся в органической химии термином *металлоорганические соединения* (английский эквивалент *organometallic compounds*).

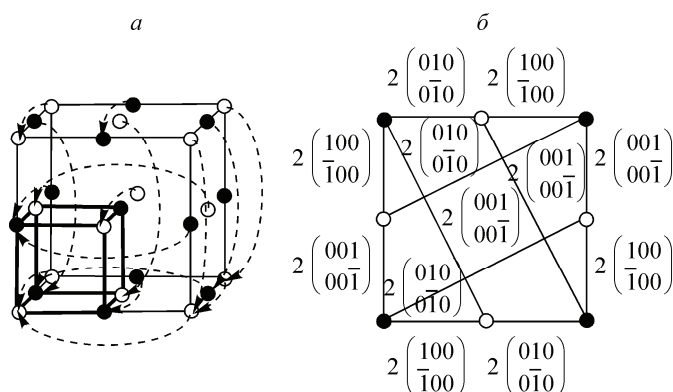


Рис. 2. (а) Фрагмент сетки NaCl (ребра сетки не показаны). Стрелками указано направление замыкания ребер, связывающих трансляционно-эквивалентные узлы. Выделен объем, содержащий вершины фактор-графа; (б) фактор-граф NaCl. Кратность каждого ребра СГ равна 2. Метки указывают, какие трансляционно-эквивалентные узлы связаны с данным узлом

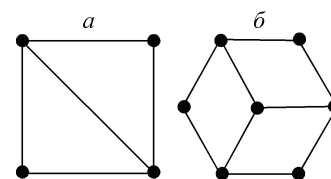


Рис. 3. (а) Два треугольных кольца, образующие в сумме четырехугольный контур, не являющийся кольцом. (б) Шестиугольное кольцо, не являющееся сильным, состоящее из трех четырехугольных сильных колец

эквивалентны (или есть два, три, ..., много неэквивалентных узлов). Если, в свою очередь, все ребра сетки симметрически эквивалентны, сетка является *реберно-транзитивной*. Сетка называется *n-координированной*, если степень каждого ее узла (его координационное число) равна n . *Взаимопроницающие сетки* имеют независимые топологии (отсутствуют ребра между узлами разных сеток), при этом они не могут быть пространственно разделены в любом вложении.

Для кристаллохимии, разумеется, важны периодические сетки, и в первую очередь, трех-периодические. В дальнейшем под термином *сетка* мы будем понимать именно такие сетки.

Фактор-граф сетки — конечный граф, вершины и ребра которого соответствуют наборам трансляционно эквивалентных узлов и ребер сетки. Фактор-граф описывает исходную сетку с точностью до изоморфизма. Он может иметь кратные ребра (если ребра, инцидентные данному узлу A сетки, связывают трансляционно эквивалентные узлы B) и петли (если кроме того $B = A$). В этих случаях ребра и петли должны быть соответствующим образом помечены (рис. 2). Фактор-граф имеет важнейшее значение для компьютерного представления сеток, так как в отличие от сетки он конечен и может быть сохранен в машинной памяти.

Топологический индекс сетки — набор чисел, характеризующий топологию сетки. Наиболее строгим индексом является *матрица смежности (инцидентности)* — квадратная матрица M , строки и столбцы которой соответствуют узлам фактор-графа сетки, а каждый элемент M_{ij} указывает, имеется или нет ребро между узлами i и j . Матрица смежности описывает сетку (и ее фактор-граф) с точностью до изоморфизма. Другие три индекса, приведенные ниже, характеризуют топологию с той или иной точностью, однако гораздо более удобны для сравнения двух сеток, чем матрицы смежности. *Координационная последовательность* $\{N_k\}$ — набор чисел N_1, N_2, \dots узлов в первой, второй и т.д. координационных сферах данного узла сетки. *Расширенный символ Шлефли* (другое название — *точечный символ*) содержит информацию о количестве кратчайших *контуров* (замкнутых циклов ребер), сходящихся в каждом угле (паре ребер) каждого неэквивалентного узла сетки. *Вершинный символ* содержит аналогичную информацию, но для *колец* (контуров, которые не могут быть представлены суммой двух контуров меньшего размера, рис. 3, а). Хотя указанная тройка индексов и не определяет топологию сетки однозначно, ее оказывается достаточно, чтобы различить все известные топологии сеток.

ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ АТОМНЫХ СЕТОК

Атомные сетки, имеющие одинаковую топологию (одинаковые наборы индексов), образуют один *топологический тип*. Разумеется, одна сетка может иметь бесконечное количество вложений, в том числе и различающихся симметрией; пространственная группа любого вложе-

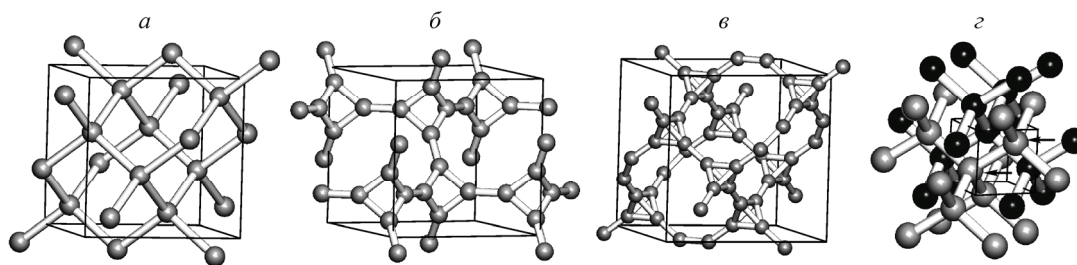


Рис. 4. Алмазные сетки: (а) одинарная (**dia**); (б) декорированная (**dia-f**); (в) аугментированная (**dia-a**); (г) взаимопроникающие (**dia-c**), в элементарной ячейке находятся только два атома одной из сеток (показаны стрелками)

ния будет подгруппой группы автоморфизмов сетки [17]. Поэтому топологический тип может включать в себя несколько структурных типов. Известно несколько номенклатур топологических типов.

Трехбуквенные символы впервые использованы для обозначения топологически различных каркасов цеолитов [18], например, каркас содалита обозначается SOD. О'Кифф с сотр. [19] расширил указанную классификацию, используя дополнительные суффиксы, обозначающие топологические типы, производные от данного типа. Основными способами генерации новых сеток являются *декорирование* (замена узлов исходной сетки на кластеры), *аугментация* (частный случай декорирования, когда форма кластера совпадает с формой координационного полиэдра узла) и *расширение*, при котором ребра исходной сетки заменяют на цепочки ребер. Символы О'Киффа записываются строчными жирными буквами, например **dia**, **dia-a**, **dia-f**, **dia-g**, **dia-c**, где **dia** обозначает топологический тип алмазной сетки, суффиксы **a** и **c** — аугментированную сетку и систему из двух взаимопроникающих сеток соответственно, суффиксы **f** и **g** — различные варианты декорирования (рис. 4).

Символы Фишера [20] используются для обозначения упаковок эквивалентных шаров, соответствующих вложениям унинодальной сетки, в которых все ребра имеют одинаковую длину. Символ имеет вид $k/m/fn$, где k — степень узла сетки; m — размер кратчайшего контура; f — буква, обозначающая сингонию наиболее симметричного вложения сетки; n — порядковый номер сетки в списке всех неизоморфных сеток с данным набором $k/m/f$. Например, символ Фишера для алмазной сетки записывается как $4/6/c1$. В настоящее время известно более 1000 топологических типов, отвечающих упаковкам эквивалентных шаров.

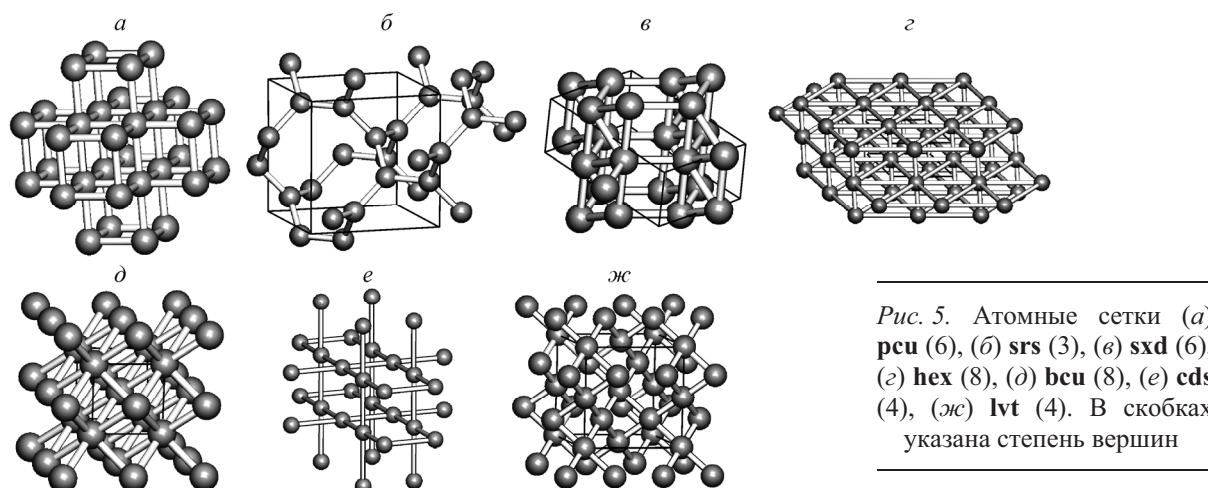
Топологический тип характеризует глобальную топологию сетки и позволяет провести исчерпывающую классификацию атомных сеток независимо от их состава и природы связей между атомами. Отметим, что визуализация сетки позволяет корректно приписать ей топологический тип только в случае простых топологий с низкой координацией узлов и малым количеством независимых узлов, ребер, контуров и циклов. В общем случае требуется использование специализированных программ Gavrog Systre* [8] и TOPOS** [7]. Gavrog Systre использует для сравнения сеток наиболее точный топологический индекс — матрицу смежности факторграфа сетки — и базу данных RCSR***, содержащую информацию о более чем 1600 топологических типов. Наиболее полная коллекция топологических типов — более 66 000 представителей, включая базу RCSR, — собрана в системе многоцелевого кристаллохимического анализа TOPOS, в котором идентификация типа проводится на основе комплекса из трех индексов (координационных последовательностей, точечных и вершинных символов).

Теоретически количество возможных топологий сеток бесконечно, однако в структурах кристаллов реализуется лишь ограниченное их число. Важнейшей задачей является определение наиболее часто встречающихся топологических типов и удовлетворительное объяснение их

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

** <http://www.topos.ssu.samara.ru>

*** Reticular Chemistry Structure Resource, <http://rcsr.anu.edu.au/>



преимущественной реализации. В последние годы в этом направлении достигнут существенный прогресс. На основе анализа около 4000 кристаллических структур найдено, что в валентно-связанных металлорганических и взаимопроникающих неорганических каркасах наиболее часто встречаются сетки **dia**, **pcu** и **srs** [21—23], в одинарных сетках, образованных за счет водородных связей, лидеры похожи: **dia**, **pcu**, **sxd**, **hex** [24] и **pcu**, **bcu**, **hex**, **dia** [25], а во взаимопроникающих сетках на основе водородных связей превалируют сетки **dia**, **cds**, **lvt** [26] и **pcu**, **dia**, **cds** [27]. Обращает на себя внимание роль алмазной (**dia**) и примитивной кубической (**pcu**) сеток, которые часто встречаются практически во всех изученных выборках. Таким образом, природа выбирает одни и те же топологические мотивы (рис. 5) в структурах разной природы, причем все они соответствуют упаковкам эквивалентных шаров.

Однако до сих пор нет исчерпывающего ответа на вопрос, почему одни топологии часто встречаются в кристаллах, в то время как огромное количество других возможных топологий никогда не реализуются в атомных сетках. О'Кифф с сотр. [22] предположили, что наиболее значимые для кристаллохимии сетки должны быть топологически наиболее простыми, в частности, иметь минимальное количество неэквивалентных узлов и ребер. Действительно, все упомянутые выше сетки униодальные и большинство из них (за исключением **cds**, **hex** и **sxd**) являются реберно-транзитивными. Однако многие другие униодальные и/или реберно-транзитивные сетки встречаются редко, поэтому указанный признак является, по крайней мере, недостаточным. В связи с этим не менее важен противоположный вопрос: почему многие сетки очень редко реализуются в кристаллах? Чтобы ответить на него, необходимо расширить список рассматриваемых сеток за счет сеток, генерированных математическими методами, как *ab initio*, так и отталкиваясь от сеток, обнаруженных в кристаллах. Наиболее крупной работой по генерации сеток *ab initio* является проект EPINET* [10], в котором трехпериодические сетки получены проецированием на трехмерное Евклидово пространство разбиений двумерных гиперболических поверхностей безотносительно к структуре кристаллов. Поэтому, изучая встречаемость сеток EPINET в природе, можно понять, насколько случайным является реализация топологических мотивов. Обширная информация по встречаемости сеток (включая сетки EPINET) содержится в коллекции топологических типов ТТО**. Несмотря на то что в ней собраны не все известные структуры с трехпериодическими сетками, имеющиеся данные более чем по 3500 структурам позволяют с уверенностью говорить о том, что распределение сеток по топологическим типам не случайно. В частности, из 14 532 сеток EPINET в структурах пока обнаружено не более 200. Большое количество новых топологических типов получено в виде подсеток уже известных сеток. Так, в [28] с использованием специально разработанной процедуры генерации было получено 5278 новых униодальных сеток; ряд из них уже обнаружен

* Euclidean Patterns in Non-Euclidean Tilings, <http://epinet.anu.edu.au/>

** Topological Types Observed, <http://www.topos.ssu.samara.ru>.

в структурах кристаллов. Другим ярким примером генерации сеток, родственных сеткам, обнаруженным в структуре кристаллов, является Атлас перспективных цеолитных каркасов*. В этом случае вложения генерированных сеток отвечают геометрическим критериям, характерным для структуры цеолитов.

Задача объяснения частоты встречаемости топологических типов является ключевой в современной кристаллохимии. Выявив факторы, влияющие на реализацию тех или иных структурных мотивов, можно будет осуществлять направленный синтез и дизайн кристаллов с нужными свойствами [22].

ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИЕ СЕТКИ

Особый интерес представляют взаимопроникающие сетки, являющиеся ярким примером механического объединения химически не связанных группировок атомов. По аналогии с органическими молекулярными объединениями — *катенанами* — эти структуры называют также *поликатенанами*. Несмотря на то что первые примеры таких структур были описаны давно [29], их систематическое изучение началось только в середине 1990-х годов. [30]. В последние пять лет, благодаря развитию компьютерных методов анализа, проведено исчерпывающее исследование всей имеющейся кристаллоструктурной информации и найдено более 700 примеров взаимопроникновения трехпериодичных сеток, построенных на основе валентных или водородных связей в структуре органических, неорганических соединений и координационных полимеров [21, 23, 26, 27]. Максимальное количество взаимопроникающих сеток (18) найдено в структуре аддукта бензол-1,3,5-трикарбоновой кислоты и 1,2-бис(4-пиридил)этана [31], однако более чем в 60 % случаев реализуется самый простой вариант переплетения двух сеток. В подавляющем большинстве примеров взаимопроникающие сетки связаны между собой элементами симметрии пространственной группы кристалла; случаи *неэквивалентного взаимопроникновения* (несколько химически одинаковых, но кристаллографически неэквивалентных сеток) и *гетеровзаимопроникновения* (сетки химически различны) единичны. Топологические типы взаимопроникающих сеток существенно менее разнообразны, чем типы единичных сеток, это указывает на то, что далеко не все атомные сетки способны образовывать переплетающиеся конструкции.

Теория взаимопроникающих сеток находится в стадии разработки. Многие свойства взаимопроникающих мотивов могут быть выведены из соотношений группа-подгруппа пространственных групп, так как группа симметрии одной сетки является подгруппой пространственной группы симметрии структуры кристалла [20]. Некоторые особенности взаимопроникновения парадоксальны с точки зрения традиционной кристаллохимии; например, в элементарной ячейке может не содержаться ни одного атома из данной сетки (см. рис. 4, *з*). Ряд кристаллографических понятий, характерных для взаимопроникающих сеток, включая методы их классификации, приведены в [21, 23], в [20] дана топологическая систематика взаимопроникающих упаковок эквивалентных шаров.

ТАЙЛИНГИ

Концепция тайлинга является совсем новой для кристаллохимии — сама задача построения тайлингов для кристаллохимически значимых сеток была поставлена 5 лет назад [19]. *Тайлом* называется обобщенный полиэдр, в котором вершина может быть инцидентна не только трем и более вершинам (как в обычном полиэдре), но и двум вершинам (рис. 6, *а*). Тайлы не обязательно выпуклы и могут иметь криволинейные грани, однако важнейшим их свойством является способность заполнять пространство, образуя нормальное (грань к грани) разбиение — *тайлинг* (см. рис. 6, *б*). Фактически тайл представляет собой замкнутую сумму контуров узлов (т.е. такое их объединение, при котором каждое ребро принадлежит двум контурам), причем контуры не имеют общих внутренних точек. Совокупность вершин и ребер тайлинга

* <http://www.hypotheticalzeolites.net>.

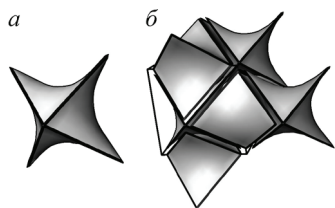
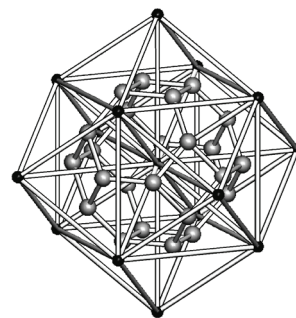


Рис. 6 (слева). (а) Тайл и (б) натуральный тайлинг объемно-центрированной сетки (bcc)

Рис. 7 (справа). Атомная сетка (серые шары) и дуальная сетка (черные шары) в структуре содалита (sod)



образует сетку, таким образом, понятия тайлинга и сетки тесно связаны. Хотя любому тайлингу соответствует сетка, обратное, вообще говоря, неверно — не всякая сетка допускает тайлинг хотя бы в одном из своих возможных вложений. С другой стороны, если тайлингу всегда соответствует одна сетка, то сетке может соответствовать много тайлингов. Важнейшим из них является *натуральный тайлинг*, который в соответствии с [32] определяется по следующим правилам: 1) симметрия тайлинга должна совпадать с симметрией соответствующей ему сетки; 2) гранями тайла являются *сильные кольца*, т.е. кольца, не являющиеся суммой колец меньшего размера (см. рис. 3, б); 3) все остальные сильные кольца сетки имеют пересечения друг с другом (общие внутренние точки); 4) если в соответствии с правилами 1—3 в сетке можно выбрать несколько тайлингов, из них строят один тайлинг путем объединения тайлов друг с другом. Таким образом, натуральный тайлинг для сетки всегда единственный (если сетке вообще можно сопоставить тайлинг). Поиск натурального тайлинга весьма нетривиальная задача, однако в настоящее время имеется алгоритм и его реализация в рамках комплекса TOPOS [7], позволяющие строить тайлинги для сколь угодно сложных сеток.

Следующие свойства натуральных тайлингов определяют их значение для кристаллохимии [32]:

1) Натуральный тайлинг содержит все "топологические" пустоты сетки, т.е. ограниченные "окнами" (кольцами из связанных атомов) объемы пространства независимо от их геометрической формы и размера. Для каждого конкретного вложения сетки можно решить, какие пустоты являются значимыми с геометрической точки зрения (например, могут вмещать атомы или молекулы данного размера), но полный список пустот всегда жестко задан и исчерпывающе описывается тайлингом.

2) Грани тайлов задают полный набор "окон", соответствующих каналам между пустотами.

3) Тайлинги могут предоставлять дополнительные возможности для классификации атомных сеток; наличие одинаковых тайлов в сравниваемых структурах может свидетельствовать о структурном сходстве.

4) Изучение способов объединения тайлов может быть полезно для дизайна кристаллов и для выработки возможных стратегий синтеза пористых веществ.

5) Каждому тайлингу может быть сопоставлена дуальная сетка, вершины которой соответствуют центрам тайлов, а ребра — "окнам" (рис. 7). Так как исходная и дуальная сетки являются взаимопроникающими, это свойство тайлинга может оказаться полезным при исследовании поликатенации. Кроме того, дуальная сетка соответствует системе пустот и каналов и может, в частности, описывать карту миграции ионов в твердых электролитах [33].

До последнего времени приложения тайлингов в кристаллохимии рассматривались только на примерах простых высокосимметричных сеток [19]. Однако после разработки соответствующего программного обеспечения [7] уже построены натуральные тайлинги для всех известных топологических типов природных и синтетических цеолитов, информация по которым содержится в Атласе цеолитных каркасов*. Очевидно, что применение концепции тайлинга должно быть весьма плодотворно при анализе "пустого" пространства в кристаллах.

* <http://www.iza-structure.org/databases/>.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кристаллохимический анализ по-прежнему в основном представляет собой анализ *локальных геометрических* свойств кристаллических структур, таких как длины межатомных связей, валентные углы и т.д. В этом смысле кристаллохимия остается в значительной степени *стереохимией*. Поиск истинно кристаллохимических закономерностей, которые управляют *глобальными* свойствами структуры (как геометрическими, так и топологическими), такими как топология атомной сетки, типы атомных и молекулярных упаковок, размер и архитектура пустот и каналов, требует новых теоретических подходов, компьютерных алгоритмов и программ. Трансформация кристаллохимии в кристаллохимию началась 15—20 лет назад, но уже привела к созданию междисциплинарных областей науки, в которых становится возможным создание кристаллических структур заданного типа. Описанные выше подходы и методы анализа являются теоретическим фундаментом этого процесса, что обуславливает их значимость для современной кристаллохимии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Motherwell W.D.S.* // Cryst. Rev. – 2008. – **14**, N 2. – P. 97 – 116.
2. *Wells A.F.* // Acta Crystallogr. – 1954. – **7**. – P. 535 – 544.
3. *Wells A.F.* Three-dimensional nets and polyhedra. – N. Y.: Wiley-Interscience, 1977.
4. *O'Keeffe M., Hyde B.G.* Crystal Structures. I. Patterns and Symmetry. – Washington, DC: Mineralogical Society of America, 1996.
5. *O'Keeffe M., Peskov M.A., Ramsden S.J., Yaghi O.M.* // Acc. Chem. Res. – 2008. – ASAP article, DOI: 10.1021/ar800124u.
6. *Ramsden S.J., Robins V., Hyde S.T.* // Acta Crystallogr. – 2009. – **A65**. – P. 81 – 108.
7. *Blatov V.A.* // IUCr Compcomm. Newsletter. – 2006. – **7**. – P. 4 – 38.
8. *Delgado-Friedrichs O., O'Keeffe M.* // Acta Crystallogr. – 2003. – **A59**. – P. 351 – 360.
9. *Delgado-Friedrichs O., Foster M.D., O'Keeffe M. et al.* // J. Solid State Chem. – 2005. – **178**. – P. 2533 – 2554.
10. *Hyde S.T., Delgado-Friedrichs O., Ramsden S.J., Robins V.* // Solid State Sci. – 2006. – **8**. – P. 740 – 752.
11. *Carlucci L., Ciani G., Proserpio D.M.* // Coord. Chem. Rev. – 2003. – **246**. – P. 247 – 289.
12. *Carlucci L., Ciani G., Proserpio D.M.* // In: Making Crystals by Design. Methods, Techniques and Applications / Ed. D. Braga and F. Grepioni. – Darmstadt: Wiley, 2007. – P. 58 – 85.
13. *Öhrström L., Larsson K.* Molecule-Based Materials: The Structural Network Approach. – Amsterdam: Elsevier, 2005.
14. *Lord E.A., Mackay A.L., Ranganathan S.* New geometries for new materials. – Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
15. *Delgado-Friedrichs O., O'Keeffe M.* // J. Solid State Chem. – 2005. – **178**. – P. 2480 – 2485.
16. *Koch E., Fischer W.* // Z. Kristallogr. – 1978. – **148**. – S. 107 – 152.
17. *Klee W.E.* // Cryst. Res. Technol. – 2004. – **39**. – P. 959 – 968.
18. *Bärlocher C., Meier W.M., Olson D.H.* Atlas of Zeolite Framework Types. – L.: Elsevier, 2001.
19. *Delgado-Friedrichs O., O'Keeffe M., Yaghi O.M.* // Acta Crystallogr. – 2003. – **A59**. – P. 22 – 27.
20. *Koch E., Fischer W., Sowa H.* // Ibid. – 2006. – **A62**. – P. 152 – 167.
21. *Blatov V.A., Carlucci L., Ciani G., Proserpio D.M.* // CrystEngComm. – 2004. – **6**. – P. 378 – 395.
22. *Ockwig N.W., Delgado-Friedrichs O., O'Keeffe M., Yaghi O.M.* // Acc. Chem. Res. – 2005. – **38**. – P. 176 – 182.
23. *Baburin I.A., Blatov V.A., Carlucci L. et al.* // J. Solid State Chem. – 2005. – **178**, N 8. – P. 2452 – 2474.
24. *Baburin I.A., Blatov V.A.* // Acta Crystallogr. – 2007. – **B63**, N 5. – P. 791 – 802.
25. *Baburin I.A.* // Z. Kristallogr. – 2008. – **223**, N 6. – S. 371 – 381.
26. *Baburin I.A., Blatov V.A., Carlucci L. et al.* // Cryst. Growth Des. – 2008. – **8**, N 2. – P. 519 – 539.
27. *Baburin I.A., Blatov V.A., Carlucci L. et al.* // CrystEngComm. – 2008. – **10**, N 10. – P. 1822 – 1838.
28. *Blatov V.A.* // Acta Crystallogr. – 2007. – **A63**. – P. 329 – 343.
29. *Wells A.F.* // Ibid. – 1954. – **7**. – P. 849 – 853.
30. *Batten S.R., Robson R.* // Angew. Chem. Int. Ed. – 1998. – **37**. – P. 1460 – 1494.
31. *Shattock T.R., Vishweshwar P., Wang Z., Zaworotko M.J.* // Cryst. Growth Des. – 2005. – **5**. – P. 2046.
32. *Blatov V.A., Delgado-Friedrichs O., O'Keeffe M., Proserpio D.M.* // Acta Crystallogr. – 2007. – **A63**. – P. 418 – 425.
33. *Blatov V.A., Ilyushin G.D., Blatova O.A. et al.* // Ibid. – 2006. – **B62**, N 6. – P. 1010 – 1018.