**Топология**

**Инструменты и методы**

Original crystal-structural information was selected from the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD, release 2020/2) [Belsky, A., Hellenbrandt, M., Karen, V.L., Luksch, P. New developments in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): accessibility in support of materials research and design. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 2002, B58, 364−369.] and Cambridge Structural Database (CSD, release 2021) [Groom, C.R., Bruno, I.J., Lightfoot, M.P., Ward, S.C. The Cambridge Structural Database. *Acta Cryst.* 2016, B72, 171-179.].

Были применены процедуры скрининга структурно-графических баз данных веществ методами геометрико-топологического анализа в рамках программного комплекса ToposPro (<http://topospro.com>) [Blatov, V.A., Shevchenko, A.P., Proserpio, D.M. Applied topological analysis of crystal structures with the program package. *Cryst. Growth Des*. 2014, 14, 3576−3586.]. We use bold three-letter symbols of the Reticular Chemistry Structure Resource nomenclature [For the three-letter nomenclature of polyhedral and nets see Reticular Chemistry Structure Resource, http://rcsr.anu.edu.au/, and O’Keeffe, M., Peskov, M.A., Ramsden, S.J., Yaghi, O.M. The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) database of, and symbols for, crystal nets. *Acc. Chem. Res.* 41, 2008, 1782–1789.] or *ToposPro* *N*D*k*-*n* symbols [Alexandrov, E.V., Blatov, V.A., Kochetkov, A.V., Proserpio, D.M. Underlying nets in three-periodic coordination polymers: topology, taxonomy and prediction from a computer-aided analysis of the Cambridge Structural Database*. CrystEngComm.* 2011, 13, 3947−3958.] to designate the topological types of the underlying nets. The topology of an underlying net is determined in an automated mode by comparison of a set of topological indices of the net with those for the reference nets from the ToposPro TTD collection. [Alexandrov, E.V., Shevchenko, A.P., Blatov, V.A. Topological databases: why do we need them for design of coordination polymers? *Cryst. Growth Des.* 2019, 19, 2604−2614.]

Критерии отбора структур для поиска топологических аналогов

С использованием разработанных ранее методов, а также программных средств, реализованных в пакете ToposPro рассматривались только соединения с полностью определенной структурой, без ошибок в составе и расстояниях. Межатомные связи в структуре соединений определяли методом Domains [Blatov, V.A. A method for topological analysis of rod packings. *Struct. Chem.* 2016, 27, 1605−1611.] по программе AutoCN. В расчет принимали только достаточно прочные межатомные взаимодействия, которым отвечали телесные углы граней атомных полиэдров Вороного-Дирихле Ω ≥ 5 от полного телесного угла 4π стерадиан.

При оценке топологии из рассмотрения были исключены структуры с большими параметрами элементарной ячейки, в частности мы не рассматривали политипы ZnS с параметром *c* больше 50Å.

Уровни определения топологии

Ранее были показаны многочисленные структурные аналогии и генетические связи между безводными простыми солями и более простыми по составу бинарными неорганическими соединениями [Blatov, V.A. Crystal structures of inorganic oxoacid salts perceived as cation arrays: a periodic-graph approach. *Struct. Bonding* 2011, 138, 31−66., Medrish, I.V., Eremin, R.A., Blatov, V.A. From simple to complex: design of inorganic crystal structures with topologically extended Zintl-Klemm concept. *J. Phys. Chem. Lett.,* 2020, 11, 8114–8120.]. В связи с этим анализ топологии проводился как для *полного* представления структур так и для *стандартного*. В полном представлении топология определяется для сетки, которая построена из всех атомов и всех валентных связей структуры. При стандартном представлении топология определяется для сетки атомов металлов и центров масс лигандов, которая построена на основе координационных связей металл-лиганд.

**Топологический анализ**

*Структура airs\_3\_SVSe*

В структуре можно выделить два 2D подслоя, образованные атомами V-S и V-Se. Подслои организованы аналогично друг другу: 1D 3-координированные ленты (похожи на «лестницу») из V(2),V(3)-S или V(1),V(4)-Se с топологией (4,4)(0,2), соединенными димерами S2 или Se2 в 2D 3,4-координированные подслои с топологией **bey** 3,4L83. Топология базовой сетки уникальна – для полной структуры 3,3,3,4,7,7-координированная сетка и 3,3,4,6,7-координированная сетка для упрощенной (стандартное представление).

Цепочечные структуры с топологией (4,4)(0,2) достаточно редки, обнаружено около 20 представителей, среди которых MeOHal3 (Me = Nb, W, Hal = Cl, I), а также в структурах Me(DS) (Me = Na, K, Rb), относящихся к пространственной группе P21/m (№ 11), в которых атомы металлов и серы образуют ленты – «лестницы». Отметим, что среди тернарных соединений, образованных атомами серы, селена и металлов, обнаружена 3D структура SUSe [Solovyanskikh, V.K., Kuznetsov, N.T., Gracheva, N.V. The uranium-sulphur-selenium system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry,* 1989, 34, 900-902.]. Каждый атом урана связан с двумя цепями с топологией (4,4)(0,2) из атомов неметаллов.

Найдены единичные примеры слоистых структур с топологическим мотивом **bey** 3,4L83. Среди них Au2(SeO3)2(SeO4) [Wickleder, M.S., Buechner, O.,Wickleder, C., El Sheik, S., Brunklaus, G., Eckert, H. Au2(SeO3)2(SeO4): synthesis and characterization of a new noncentrosymmetric selenite-selenate. *Inorg. Chem*., 2004, 43, 5860-5864.] и InSe [Cenzual, K., Gelato, L.M., Penzo, M., Parthe, E. Inorganic structure types with revised space groups. I. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.,* 1991, 47, 433-439.], что демонстрирует структурную аналогию между безводными неорганическими солями с оксоанионами и их бинарными аналогами.

*Структура fes\_SMoSe*

Атомы S и Se связаны только с атомами молибдена, объединенными прочными связями в димеры Mo2. Топология базовой сетки структуры уникальна – 3,7-координированная сетка.

*Структура horizontal\_H\_SMoSe*

Атомы S и Se связаны только с атомами молибдена, объединенными слабыми связями в 1D ленты. С учетом слабых контактов Mo-Mo, топология базовой сетки этой структуры 3,3,10L3, без учета этих связей образуется 3,6-координированная сетка с топологическим мотивом **kgd**.

Топология **kgd** является самой распространенной из обнаруженных нами в объектах исследования. Около 700 слоистых структур предпочитают этот топологический мотив, в частности более ста структур MeS2 и Me(1)xMe(2)1-xS2 (Me = Hf, Nb, Pt, Sn, Ta, Ti, V, Zr, Cr), более 90% из них решены в пространственной группе P-3m1 (№ 164). Среди тернарных соединений отметим 13 структур SMeSe и SxMeSe2-x (Me = Hf, Pt, Sn, Ta, Ti, Zr, Cr), 2 структуры SMeTe (Me = Hf, Ti) и 13 структур SeMeTe и Se2-xMeTex (Me = Ti, Ni, Pd, Pt, Hf, Co), также имеющие тригональную симметрию и относящиеся к группе P-3m1 (№ 164).

*Структура horizontal\_T\_SVSe*

Особенностью структуры являются 1D зигзагообразные цепи, образованные непрочно связанными атомами ванадия, в следствии чего вся 2D структура приобретает зигзагообразное строение. Топология этой слоистой структуры уникальна – 3,3,5,8-координированная сетка (с учетом контактов V-V) или 3,3,5,6-координированная сетка (без учета контактов V-V).

*Tect\_1\_SMoSe*

Атомы S и Se связаны только с атомами молибдена. Атомы молибдена образуют 2D слой, характеризующийся топологическим мотивом **sql**. Общая топология базовой сетки структуры уникальна – это 4,8-координированная сетка. В тоже время следует отметить, что две связи Mo-Mo менее прочные и могут не учитываться, в этом случае атомы молибдена образуют цепи с топологией 2C1, а топология базовой сетки структуры в этом случае 4,6L44.

Среди неорганических соединений нет аналогов структур с топологическим мотивом 4,6L44. Около 80 структур с такой топологией базовой сетки обнаружены среди органических соединений, это координационные соединения в стандартном представлении и валентно-связанные MOF.

*Tect\_2\_SMoSe*

Как и в структуре *Tect\_1\_SMoSe* атомы S и Se связаны только с атомами молибдена, а атомы молибдена образуют 1D широкие цепи с топологией 4,5C2. Базовая сетка структуры имеет уникальную топологию 3,4,9,11-координированной сетки. Слабые связи Mo-Mo можно не учитывать, что отразиться на общей топологии структуры – 3,4,5,7-координированная сетка также с уникальной топологией.

**Анализ структур Nm(1)xMeyNm(2)z (Nm = S, Se, Te)**

Используя методы и алгоритмы программного комплекса ToposPro, был осуществлен скрининг и последующий анализ тернарных структур Nm(1)xMeyNm(2)z (Nm = S, Se, Te). Сразу отметим, что **kgd** – единственный, совпадающий с объектами исследования, топологический мотив, обнаруженный в этих структурах.

Выделено 180 соединений, содержащих атомы серы, селена и металлов. Принимая во внимание, что объекты исследования имеют слоистое строение, более детально остановимся на пятидесяти 2D структурах SxMeySez. Во всех структурах наблюдаются статистические разупорядочения в расположении атомов неметаллов. Атомы металлов представлены 17 элементами, в основном d-элементы начала периода и постпереходные. Приведем наиболее распространенные в порядке уменьшения частоты встречаемости: Sb, Ta, Ga, Mo, Sn. Интересно отметить, что встречаются соединения со всеми d-элементами IV, V и VI групп ПС, кроме ванадия. По соотношению x:y:z можно выделить две наиболее многочисленные группы: 25 структур (50%) имеют состав SMeSe и SxMeSe2-x (Me = Hf, Mo, Nb, Pd, Pt, Re, Sn, Ta, Ti, W, Zr) и 12 соединений, где в качестве атомов металлов присутствуют только Bi и Sb, Me2(SSe)3. Симметрия слоистых SxMeySez структур достаточно разнообразна – 50 структур распределяются по 11 пространственным группам, и , кроме кубической, относятся ко всем системам. 36 структур (72%) решены в трех пространственных группах: P-3m1 (№ 164), Pnma (№ 62) и P63/mmc (№ 194). Как было отмечено выше, топологический анализ выявил 13 структур с топологическим мотивом базовой сетки **kgd**, большинство из которых решены в пространственной группе P-3m1 (№ 164).

Скрининг базы данных показал наличие 75 соединений состава SxMeyTez, из которых 19 имеют слоистое строение. Из 2D структур две имеют топологию **kgd**, это, относящиеся к пространственной группе P-3m1 (№ 164), SHfTe [Hodul, D.T., Stacy, A.M. Anomalies in the properties of Hf(S2-xTex)1-y and Hf(Se2-xTex)1-y near themetal-insulator transition. *J. Solid State Chem*., 1984, 54, 438-446.] и STiTe [Rimmington, H.P.B., Balchin, A.A. The growth by iodine vapour transport techniques and the crystal structures of layer compounds in the series TiSxSe2-x, TiSxTe2-x, TiSexTe2-x. *J. Cryst. Growth,* 1974, 21, 171-181.]. Отметим, что металлы в этих соединениях относятся к d-элементам начала ряда.

Проанализировав 212 соединений состава SexMeyTez, были выделены 84 2D структуры. В качестве металлов выступают атомы 19 элементов, в состав 43% соединений входят атомы железа, в остальных содержатся атомы d-элементов начала ряда (IV,V, VI групп), а также VIII группы и постпереходные. Топологический мотив **kgd** предпочитают 13 структур (см. выше).

**Выводы:**

Анализ базовых сеток исследуемых объектов показал, что за исключением структуры *horizontal\_H\_SMoSe* с топологией **kgd**, в остальных структурах наблюдаются новые уникальные топологические мотивы.

Не обнаружено тернарных структур Nm(1)xVyNm(2)z (Nm = S, Se, Te). Отдельно отметим, что соединения SxMeySez, отсутствующие для ванадия, выявлены для остальных d-элементов IV, V и VI группы. Отсутствие соединений ванадия в ряду Nm(1)xVyNm(2)z (Nm = S, Se, Te) можно считать некоторым «провалом» в подобных тернарных структурах.

Образование структур Nm(1)xMeyNm(2)z (Nm = S, Se, Te) характерно для атомов d-элементов начала ряда и VIII группы, а также для постпереходных элементов.

За немногими исключениями большинство решены в пространственной группе P-3m1 (№ 164).

Для 2D структур Nm(1)xMeyNm(2)z (Nm = S, Se, Te) с топологией **kgd** в 100% наблюдается статистическое разупорядочение в расположении атомов неметаллов. В целом в 2D соединениях Nm(1)xMeyNm(2)z (Nm = S, Se, Te) разупорядочение в расположении атомов неметаллов встречается в более чем в 90% структур.