ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОХИМИИ И ТОПОЛОГИИ ЦЕОЛИТОВ И ИХ АНАЛОГОВ СО СМЕШАННЫМИ БЕРИЛЛОФОСФАТНЫМИ *ТТ*-КАРКАСАМИ

Кобелева Е.А.¹, Аксенов С.М.², Банару А.М.^{2,3}, Чернятьева А.П.^{2,4}, Кривовичев С.В.^{2,4}

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, Россия ²ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия, aks.crys@gmail.com ³МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия ⁴СПбГУ, Институт наук о Земле, Санкт-Петербург, Россия

Неорганические цеолиты и цеолитоподобные соединения обладают большим числом топологически различных типов тетраэдрических каркасов, для которых, за редким исключением, непременно должно выполняться два условия [Smith, 1988; Baerlocher et al., 2007]:

1. Все *Т*-катионы, формирующие каркас, должны иметь координационное число 4 (т.е. находиться в центре $TØ_4$ -тетраэдра);

2. Все анионные Ø-лиганды должны быть «мостиковыми», т.е. иметь координационное число 2.

Таким образом, соотношение *Т*: \emptyset должно быть 1:2, а общую формулу каркаса, состоящего из разносортных TO_4 -тетраэдров (при $\emptyset = O^{2-}$), можно записать в виде [Аксенов и др., 2020]:

$$m_1[T_1O_{4/2}]m_2[T_2O_{4/2}]\dots m_n[T_nO_{4/2}]$$
(1^a)

или

$$\left[(T_1)_{m_1} (T_2)_{m_2} \dots (T_n)_{m_n} O_{2\sum_{i=1}^n m} \right]^{(m_1 V_{T_1} + m_2 V_{T_2} + \dots + m_n V_{T_n}) - 4\sum_{i=1}^n m}, \tag{1^6}$$

где *T* – сорт тетраэдрического катиона; *V*_{*r*} – заряд катиона; *m* – формульный коэффициент.

В настоящее время Атлас неорганических цеолитных каркасов содержит информацию о 242 типах, которые были найдены в природных или синтетических соединениях [Baerlocher et al., 2007]. Кроме того, существуют также базы данных гипотетических цеолитных каркасов, в которых содержится информация суммарно более чем о 5 миллионах возможных топологических типах.

Благодаря современным компьютерным программам (в частности, ToposPro [Blatov et al., 2014]), которые базируются на автоматическом анализе топологических особенностей кристаллических структур, появилась возможность выявлять новые типы в уже известных соединениях, депонированных в банк данных неорганических структур ICSD. В этой связи нами были проанализированы структуры природных и синтетических бериллофосфатов, в которых присутствуют смешанные тетраэдрические *TT*-каркасы, образованные за счет конденсации BeO_4 - и PO_4 -тетраэдров [Hawthorne, Huminicki, 2002]. Для них формулу (1^a) можно переписать в виде:

$$x[\text{BeO}_{4/2}]y[\text{PO}_{4/2}] = [\text{Be}_{x}P_{v}O_{2(x+v)}]^{-2x+y}.$$
(2)

Исходя из заряда очевидно, что каркас будет нейтральным или отрицательно заряженным при отношении $x:y \ge 1:2$.

Поскольку объединение PO_4 -тетраэдров напрямую через общий мостиковый кислород происходит крайне редко (в силу избытка на нем положительного заряда >2.5 *в.е.*), то в большинстве бериллофосфатов число BO_4 -тетраэдров равно числу PO_4 -тетраэдров (x = y):

$$[\operatorname{Be}_{x}\operatorname{P}_{x}\operatorname{O}_{4x}]^{-x}.$$
(3)

Соединения с таким соотношением Be:P=1:1 характеризуются преимущественно известными топологическими типами каркасов [Baerlocher et al., 2007]. К ним относятся, в частности: $|A_{4}^{+}(H_{2}O)_{n}|[Be_{4}P_{4}O_{16}]$ -**ABW** (A = H, Li, K, Cs, Tl, NH₄), $|K_{5,49}Na_{8}(H_{2}O)_{28,5}[[Be_{14}P_{14}O_{56}]$ -**AFS**, $|K_{7}Na_{7}(H_{2}O)_{20}|[Be_{14}P_{14}O_{56}]$ -**BPH**, $|Na_{96-2x}Mg_{x}|[Be_{96}P_{96}O_{384}]$ -**FAU**, $|Li_{16}(HPO_{4})_{2}(H_{2}O)_{2}|[Be_{12}P_{12}O_{48}]$ -**LOS**, $|(NH_{4})_{16}(H_{2}O)_{2}|[(Be_{16}P_{16}O_{64}]$ -**MER**, $|Li_{8}X_{2}|[Be_{6}P_{6}O_{24}]$ -**SOD** (X = Cl, Br); $|A_{24-2x}B^{2+}_{x}(H_{2}O)_{n}|[Be_{24}P_{24}O_{96}]$ -**RHO** (A = Li, Na, K, Rb, Tl; B = Ca), а также минералы типтопит-**CAN** и нахасапаит-**RHO**. Кроме того, подобное соотношение числа BO₄-тетраэдров к числу PO₄-тетраэдров (x = y) также отмечается в соединениях с общей формулой $|M^{2+}|[Be_{2}P_{2}O_{8}]$ (M = Ca, Sr), которые характеризуются каркасом парацельзианового **pcl** типа. Структура минерала бериллонита $|Na_{12}|[Be_{12}P_{12}O_{48}]$ [Giuseppetti, Tadini, 1973] и его синтетического аналога $|Ag_{12}|[Be_{12}P_{12}O_{48}]$ [Hammond et al., 1998] характеризуется смешанным *TT*-каркасом (рис. 1), а топологические особенности отражены в следующем наборе натуральных тайлингов: $[6^{3}][6^{5}][4^{2}.6^{8}]$.



Рис. 1. Общий вид кристаллической структуры соединений с общей формулой |*A*⁺|[Be₁₂P₁₂O₄₈] (A = Na, Ag), характеризующихся бериллонитовым типом смешанного *TT*-каркаса (слева) и соответствующая катионная сетка (справа)



Рис. 2. Общий вид кристаллических структур и топологические особенности бериллофосфатов, содержащих РО₄-тетраэдры, объединенные через общую кислородную вершину

В бериллофосфатах с отношением y > x реализуется соединение PO₄-тетраэдров через общую кислородную вершину. Используя (2), число таких «мостиковых» кислородов можно найти следующим образом:

$$\left[\operatorname{Be}_{x}\operatorname{P}_{y}\operatorname{O}_{2(x+y)}\right]^{-2x+y} = \left[\operatorname{Be}_{x}\operatorname{P}_{x}\operatorname{O}_{4x}^{\operatorname{Be}^{-}}\right]\left[\operatorname{P}_{y-x}\operatorname{O}_{2(y-x)}^{\operatorname{P}^{-}\operatorname{P}}\right] = \left[\operatorname{Be}_{x}\operatorname{P}_{y}\operatorname{O}_{4x}^{\operatorname{Be}^{-}\operatorname{P}}\operatorname{O}_{2(y-x)}^{\operatorname{P}^{-}\operatorname{P}}\right]^{-2x+y}.$$
(4)



Рис. 3. Общий вид кристаллической структуры вейнебенеита (слева) и соответствующая катионная сетка (справа)

Примеры таких каркасов встречены в структурах представителей семейства с общей формулой $|A_4^+|[Be_8P_{12}O_{20}] (A = Rb, NH_4)$ [Averbuch-Pouchot et al., 1977; Averbuch-Pouchot, Durif, 1993], а также $[Be_4P_8O_{24}] (P2_1/n)$ [Averbuch-Pouchot et al., 1977] и $[Be_8P_{16}O_{48}](C222_1)$ [Schultz, Liebau, 1981] (рис. 2).

В случае, если (x > y), т.е. число PO₄-тетраэдров меньше числа BeO₄-тетраэдров, тогда происходит конденсация последних через общие вершины. При этом, в отличие от P–O–P связи, где «мостиковый» кислород характеризуется избытком заряда, в случае Be–O–Be «мостиковый» кислород характеризуется дефицитом заряда и должен быть дополнительно протонирован с образованием гидроксильной группы (или же представлен другим анионом по аналогии, например, со структурами каркасных бериллоборатов, где Beq₄-тетраэдры объединяются через общие атомы фтора). Тогда (2) следует записать в виде:

$$\left[\operatorname{Be}_{x}\operatorname{P}_{y}\operatorname{O}_{2(x+y)}\right]^{-2x+y} = \left[\operatorname{Be}_{y}\operatorname{P}_{y}\operatorname{O}_{4y}^{\operatorname{Be}-}\right]\left[\operatorname{Be}_{x-y}\emptyset_{2(x-y)}^{\operatorname{Be}-\operatorname{Be}}\right] = \left[\operatorname{Be}_{x}\operatorname{P}_{y}\operatorname{O}_{4y}^{\operatorname{Be}-\operatorname{P}}\emptyset_{2(x-y)}^{\operatorname{Be}-\operatorname{Be}}\right]^{2x-3y+2V_{\emptyset}(x-y)}.$$
(5)

Если Ø – монозарядный лиганд (например, OH⁻), тогда (5) можно упростить:

$$\left[\mathrm{Be}_{x}\mathrm{P}_{y}\mathrm{O}_{4y}^{\mathrm{Be-}} (\mathrm{OH})_{2(x-y)}^{\mathrm{Be-Be}}\right]^{-y},\tag{6}$$

что отчетливо демонстрирует, что заряд смешанного каркаса не зависит от количества атомов бериллия. Примером соединения с таким типом каркаса служит минерал вейнебенеит $|Ca_4(H_2O)_{16}|[Be_{12}P_8O_{32}(OH)_8]$ -WEI [Walter, 1992] (рис. 3).

Таким образом, нами были проанализированы структуры бериллофосфатов и охарактеризованы их топологические особенности, что позволит дополнить атлас цеолитных каркасов новыми типами.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 20-77-10065.

ЛИТЕРАТУРА

- Аксенов С.М., Ямнова Н.А., Боровикова Е.Ю., Стефанович С.Ю., Дейнеко Д.В., Димитрова О.В., Гурбанова О.А., Хиксон А.Е., Кривовичев С.В. Топологические особенности борофосфатов со смешанными каркасами: синтез, кристаллическая структура первого борофосфата алюминия и лития Li₃{Al₂[BP₄O₁₆]}·2H₂O и сравнительная кристаллохимия // ЖСХ. 2020. Т. 62. С. 1856–1881.
- Averbuch-Pouchot M.T., Durif A. Preparation chimique et etude structurale d'un nouveau triphosphate: Be₂RbP₃O₁₀ // C. r. Acad. Sci. Ser. II. 1993. V. 316. P. 609–614.
- Averbuch-Pouchot M.T., Durif A., Coing-Boyat J., Guitel J.C. Phosphoberyllate d'ammonium // Acta Cryst. B. 1977. V. 33. P. 203–205.
- Averbuch-Pouchot M.T., Durif A., Tordjman I. Structure cristalline du polyphosphate de beryllium: Be(PO₃)₂ (II) // Acta Cryst. B. 1977. V. 33. P. 3462–3463.
- 5. Baerlocher Ch., McCusker L.B. Database of Zeolite Structures. www.iza-structure.org/databases/

77

- 6. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 3576–3586.
- Giuseppetti G., Tadini C. Refinement of the crystal structure of beryllonite, NaBePO₄ // Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt. 1973. V. 20. P. 1–12.
- Hammond R.P., Barbier J., Gallardo C. Crystal structures and crystal chemistry of AgXPO₄ (X = Be, Zn) // J. Solid State Chem. 1998. V. 141. P. 177–185.
- Hawthorne F.C., Huminicki D.M.C. The crystal chemistry of beryllium // Rev. Mineral. Geochem. 2002. V. 50. P. 333–403.
- Schultz E., Liebau F. Crystal structure of beryllium phosphate BeP₂O₆ III a derivate of silica K (Keatite) // Z. Krist. 1981. V. 154. P. 115–126.
- Smith J.V. Topochemistry of zeolites and related materials. 1. Topology and geometry // Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 149–182.
- 12. Walter F. Weinebeneite, CaBe₃(PO₄)₂(OH)₂·4(H₂O), a new mineral species: mineral data and crystal structure // Eur. J. Mineral. 1992. V. 4. P. 1275–1283.