

**СИММЕТРИЙНЫЙ И ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ КОД САМОСБОРКИ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НОВОГО АЛЮМОСИЛИКАТНОГО
ЦЕОЛИТА ISC-1 ИЗ ТЕМПЛАТИРОВАННЫХ СУПРАПОЛИЭДРИЧЕСКИХ
ПРЕКУРСОРОВ $t-plg$**

© 2019 г. В. Я. Шевченко^{1, *}, В. А. Блатов², Г. Д. Илюшин^{2, 3}

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова 2

²Международный научно-исследовательский центр по теоретическому материаловедению,
Самарский государственный технический университет,
Россия, 443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244

³Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника”,
Россия, 119333, Москва, Ленинский пр. 59

*e-mail: shevchenko@isc.nw.ru

Поступила в редакцию 01.11.2018 г.
После доработки 27.11.2018 г.
Принята к публикации 05.12.2018 г.

В 2008 г. В.Я. Шевченко и С.В. Кривовичев на основе концепции неорганического “гена” построили семейство цеолитов, связанных с паулингом и предсказали новый цеолит, который был назван ИХС-1 (ISC-1) (Институт химии силикатов-1) [1]. В [2] было дано детальное описание структуры и состава ИХС-1. Химическая формула нового цеолита ИХС-1 была определена $\text{Na}_{14}\text{K}_{24}\text{Al}_{38}\text{Si}_{202}\text{O}_{48} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В [3–5] представлено дальнейшее исследование принципов строения цеолитов и предсказан еще один неизвестный ранее цеолит ИХС-2 (ISC-2) (Институт химии силикатов-2) и условия его образования. С помощью компьютерных методов (пакет программ *TorosPro*) был осуществлен комбинаторно-топологический анализ кристаллической структуры нового алюмосиликатного цеолита ISC-1 с параметрами кубической ячейки $a = 25.039 \text{ \AA}$, $V = 15699 \text{ \AA}^3$; пр. гр. $Im\bar{3}m$ [6]. Топологический тип каркаса из связанных тетраэдров $T-(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4$ характеризуется набором полиэдрических тайлингов $t-grc$ (48 T-атомов), $t-pai$ (32 T-атома), $t-plg$ (30 T-атомов), $t-opr$ (16 T-атомов) и $t-oto$ (16 T-атомов). Методом полного разложения 3D атомной сетки на кластерные структуры для цеолитов установлен каркас-образующий прекурсор из 30 T-тетраэдров, соответствующий тайлу $t-plg$, содержащий органический темплат $\text{Me}_2\text{-DABCO}$ (N,N'-диметил-1,4-диазабикло[2.2.2]октан). Нанокластеры $t-plg$ с симметрией $g = \bar{3}m$ характеризуется 4-, 6-, 8-кольцами и гранным символом $[4^6 \cdot 6^2 \cdot 8^6]$. На-спейсеры статистически занимают соседние позиции в 8-кольце и между 4-кольцами соседних кластеров $t-plg$. Тип базовой 3D сетки, характеризующий положение центров тяжести кластеров $t-plg$, соответствует простой кубической сетке с КЧ = 6. Полностью реконструирован код самосборки 3D структуры из комплементарно связанных нанокластеров-прекурсоров: первичная цепь \rightarrow микрослой \rightarrow каркас. Удвоенное расстояние между центрами кластеров $t-plg$ соответствует вектору трансляции кубической ячейки $a = 25.039 \text{ \AA}$.

Ключевые слова: темплатированный кластер-прекурсор $t-plg$, самосборка кристаллической структуры, новый алюмосиликатный цеолит ISC-1

DOI: 10.1134/S0132665119020136

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–5] было проведено моделирование тетраэдрических структур цеолитов кубического ISC-1 и гексагонального ISC-2. Были определены параметры элементарных ячеек, пространственные группы симметрии и координаты каркас-образующих атомов. Для ISC-1 рассмотрены варианты заселения позиций атомов Na и K в тайлах – полиэдрических пустотах каркаса.

В [6] осуществлен синтез алюмосиликатных цеолитов типа ISC-1 с узкой областью кристаллизации. При синтезе ISC-1 в качестве темплатов использованы $\text{Me}_2\text{-DABCO}$ (N,N'-диметил-1,4-диазабикло[2.2.2]октан), а также катионы Na и K. Замещение в реакционной смеси $\text{Me}_2\text{-DABCO}$ на тетраэтиламмоний (TEA) приводит к кристаллизации только цеолитов CHA (chabazite) + ERI (erionite). Уменьшение значения $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ от 26.7 до 13.3–20.0 приводит к совместной кристаллизации ISC-1 + PAU (paulingite) + PHI (phillipsite). Увеличение значения $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ до 33.3 сопровождается появлением рентгеноаморфной фазы. Установлено, что каркасная структура цеолита ISC-1 сохраняется не только после отжига, но и после перевода в протонированную форму.

В настоящей работе с помощью компьютерных методов (пакет программ ToposPro [7]) осуществлен комбинаторно-топологический анализ кристаллической структуры цеолита ISC-1. Установлен симметричный и топологический код процессов кластерной самосборки кристаллической структуры из темплатированных кластеров в виде: первичная цепь $S_3^1 \rightarrow$ микрослой $S_3^2 \rightarrow$ каркас S_3^3 .

Работа продолжает исследования [1–5, 8–15] в области моделирования процессов самоорганизации систем на супраполиэдрическом уровне и геометрического и топологического анализа кристаллических структур с применением современных компьютерных методов.

МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

Геометрико-топологический анализ цеолитов осуществлен с помощью комплекса программ ToposPro [7], позволяющего проводить многоцелевое исследование кристаллической структуры в автоматическом режиме, используя представление структур в виде “свернутых графов” (фактор-графов).

Алгоритм автоматизированного геометрического и топологического анализов с использованием пакета программ ToposPro включал следующие стадии: расчет матрицы смежности и выделение простейших полиэдрических структурных единиц с помощью программы AutoCN, расчет координационных последовательностей $\{N_k\}$ для всех независимых атомов осуществляли с помощью программы IsoTest, представление тетраэдрического каркаса в виде трехмерных 4-связных сеток из T-атомов (Al, Si) с удаленными атомами кислорода.

В результате трехмерные структуры были представлены в виде трехмерного неориентированного графа, в котором атомы отождествляются с вершинами графа, а межатомные связи – с его ребрами.

Использован новый метод компьютерного анализа цеолитов любой сложности, основанный на полном разложении трехмерного графа структуры (3D фактор-графа) на кластерные подструктуры в соответствии со следующими принципами. Структура образуется в результате самосборки из нанокластеров, в качестве которых могут выступать циклические или полиэдрические группировки T-тетраэдров. В трехмерной сетке цеолита циклическим группировкам соответствуют *кольца*, а полиэдрическим – *тайлы* (обобщенные полиэдры, которые могут содержать двухсвязанные вершины и криволинейные грани). Нанокластеры не имеют общих (разделенных) T-тетраэдров. Нанокластеры включают в себя все T-тетраэдры каркаса кристаллической структуры.

Таблица 1. Координационные последовательности атомов Si в тетраэдрическом каркасе ISC-1

| Атом | Координационные последовательности | | | | | | | | | |
|------|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|
| | N_1 | N_2 | N_3 | N_4 | N_5 | N_6 | N_7 | N_8 | N_9 | N_{10} |
| Si1 | 4 | 9 | 18 | 32 | 48 | 66 | 89 | 116 | 146 | 180 |
| Si2 | 4 | 9 | 18 | 31 | 47 | 68 | 91 | 116 | 147 | 182 |
| Si3 | 4 | 9 | 17 | 29 | 45 | 65 | 89 | 116 | 146 | 180 |

Таблица 2. Варианты кластерного представления каркасной структуры цеолита ISC-1. Кристаллографические позиции, соответствующие центрам пустот полиэдрических кластеров обозначены ZA1, ZA2, ZA3. Указан центральный атом полиэдрического кластера, число его оболочек (в первой скобке) и количество атомов в каждой оболочке (во второй скобке)

| Вариант 1 | Вариант 2 | |
|--|---|---|
| Кластер1 (0@30), 2c-позиция, $g = -3m$ | Кластер1 (0@12), 2f-позиция, $g = -4m2$ | Кластер2 (0@48), 2a-позиция, $g = m-3m$ |
| 6Si1 12Si2 12Si3 | 4Si1 8Si2 | 48Si3 |
| Всего 30 атомов | Всего 12 атомов | Всего 48 атомов |

Последние два принципа эквивалентны условию, что каждый Т-тетраэдр принадлежит одному и только одному нанокластеру. При поиске нанокластеров-прекурсоров, формирующих каркас цеолита, вначале определяют все независимые кольца и тайлы. Нанокластер включают в набор, если он не имеет общих Т-тетраэдров с эквивалентными нанокластерами, а также с нанокластерами, уже имеющимися в наборе (условие 2). Расширение набора продолжают до тех пор, пока он не будет включать все независимые Т-тетраэдры каркаса.

В табл. 1 приведены значения координационных последовательностей, по которым классифицируется тип каркасной структуры.

В табл. 2 приведены варианты кластерного представления каркасной структуры цеолита.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В результате *полного разложения* тетраэдрического каркаса с 240 тетраэдрами в элементарной ячейке на тайлы, его структура может быть представлена в виде ансамбля, состоящего из пяти *геометрически различных* типов нанокластеров, содержащих от 16 до 48 Т-тетраэдров (линейные размеры нанокластеров от 12 до 18 Å соответственно). Нанокластеры *t-grc* (48 Т-атомов), *t-pau* (32 Т-атома), *t-plg* (30 Т-атомов), *t-opr* (16 Т-атомов) и *t-oto* (16 Т-атомов) представляют собой топологически различные локальные области тетраэдрического Т-каркаса и однозначно определяют топологические особенности строения каркаса. Компьютерный анализ показывает, что каркас может быть однозначно разложен на кластеры *t-plg* симметрии $g = -3m$ с центрами в позициях 8c. В элементарной ячейке находятся восемь кластеров *t-plg*, содержащих суммарно 8×30 Т-тетраэдров, т.е. 240 Т-тетраэдров, что соответствует полному составу ячейки.

Самосборка кристаллической структуры. Использованный метод моделирования кристаллической структуры основан на определении иерархической последователь-

ности ее самосборки в кристаллографическом пространстве [8, 9]. На первом уровне самоорганизации системы определяется механизм формирования первичной цепи структуры из нанокластеров 0-уровня, сформированных на темплатной стадии химической эволюции системы, далее – механизм самосборки из цепи микрослоя (2-ой уровень) и затем из микрослоя – трехмерного микрокаркаса структуры (3-й уровень).

Кристаллографические данные ISC-1. Параметры кубической ячейки (ISC-1) $a = 25.039 \text{ \AA}$, $V = 15699 \text{ \AA}^3$; пр. гр. $Im\bar{3}m$ (229) [6]. Пространственная группа характеризуется элементами с точечной симметрией: $g = m - 3m$ (2a), $4/mmm$ (6b), $-3m$ (8c), $-4m2$ (12d), $4mm$ (12e), $3m$ (16f) и др.

Нанокластер-прекурсор. Каркас-образующий нанокластер-прекурсор $t-plg$ из 30 Т-тетраэдров характеризуется 4Т-, 6Т-, 8Т-кольцами на поверхности (гранный символ кластера [$4^6 \cdot 6^2 \cdot 8^6$]), и содержит внутри органический темплат Me_2 -DABCO и на поверхности атомы Na (рис. 1). Na-спейсеры статистически занимают соседние позиции в 8-кольце и между 4-кольцами соседних кластеров (рис. 2). Нанокластер $t-plg$ характеризуется точечной симметрией $g = \bar{3}m$. Центр нанокластера в элементарной ячейке находится в позиции 8c. Тип базовой 3D сетки, характеризующий положение центров тяжести кластеров $t-plg$, соответствует простой кубической сетке с КЧ = 6.

Первичная цепь. Самосборка первичных цепей из кластеров $t-plg$ происходит в направлении [100] (рис. 2). Число связей Т–О–Т между кластерами равно шести. На этой стадии самосборки между кластерами $t-plg$ локализуются два атома-спейсера Na1 и Na2. Удвоенное расстояние между центрами кластеров $t-plg$ соответствует вектору трансляции кубической ячейки $a = 25.039 \text{ \AA}$.

Самосборка микрослоя. Образование микрослоя S_3^2 происходит при комплементарном связывании кластеров из соседних первичных цепей (рис. 3). Расстояние между центрами кластеров $t-plg$ из соседних соответствует вектору трансляции кубической ячейки $b/2 = 25.039 \text{ \AA}/2$.

Самосборка микрокаркаса. Микрокаркас структуры S_3^3 формируется при связывании двух микрослоев (рис. 4). Удвоенное расстояние между центрами кластеров $t-plg$ из соседних слоев соответствует вектору трансляции кубической ячейки $c = 25.039 \text{ \AA}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом полного разложения 3D атомной сетки на кластерные структуры установлен новый тип каркас-образующего нанокластера-прекурсор из 30 Т-тетраэдров, содержащего внутри органический темплат Me_2 -DABCO.

Проведено моделирование каркасных тетраэдрических структур цеолитов кубического ИХС-1 и гексагонального ИХС-2. Были установлены параметры элементарных ячеек, пространственные группы симметрии и координаты каркас-образующих атомов. Авторами работы [6] в 2018 г. осуществлен синтез алюмосиликатного цеолита ИХС-1, который они называют PST29.

Полное соответствие структурно-химических данных означает, что название этого цеолита должно сохраниться за впервые опубликованным. Можно надеяться на скорый возможный синтез и цеолита ИХС-2.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ № 16-12-00105) и Федерального агентства научных организаций (ФАНО соглашение № 007-ГЗ/Ч3363/26).

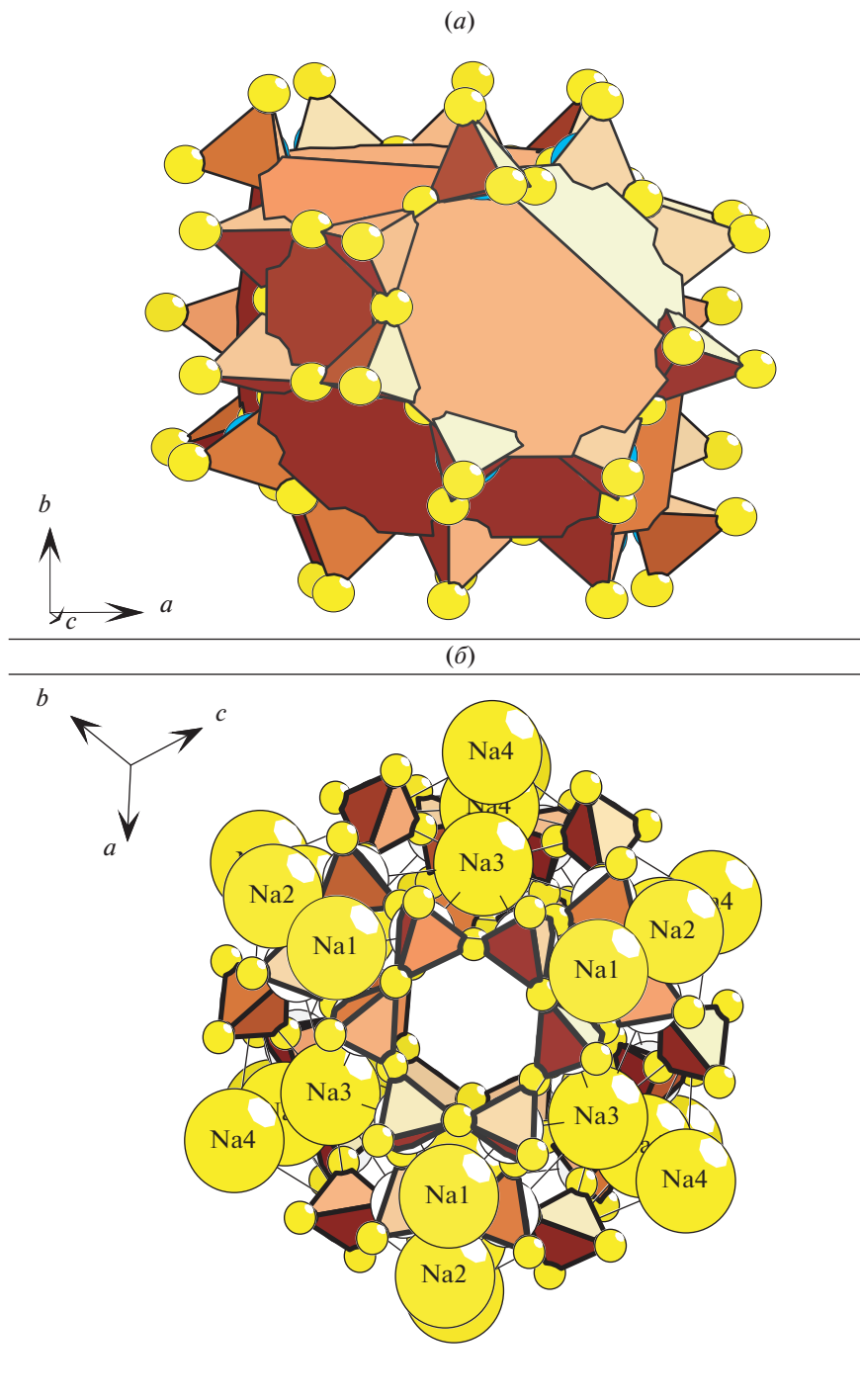


Рис. 1. Нанокластер-прекурсор из 30 T-тетраэдров с 4T-, 6T-, 8T-кольцами на поверхности в виде тайла (a) и связанных тетраэдров и атомов Na, расположенных в 8- и 4-кольцах.

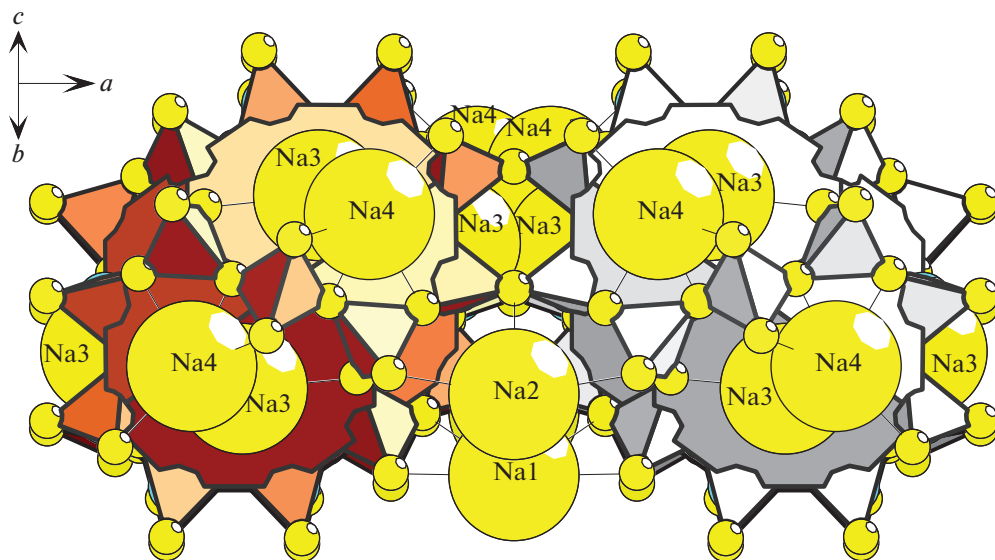


Рис. 2. Самосборка первичных цепей из кластеров Т30.

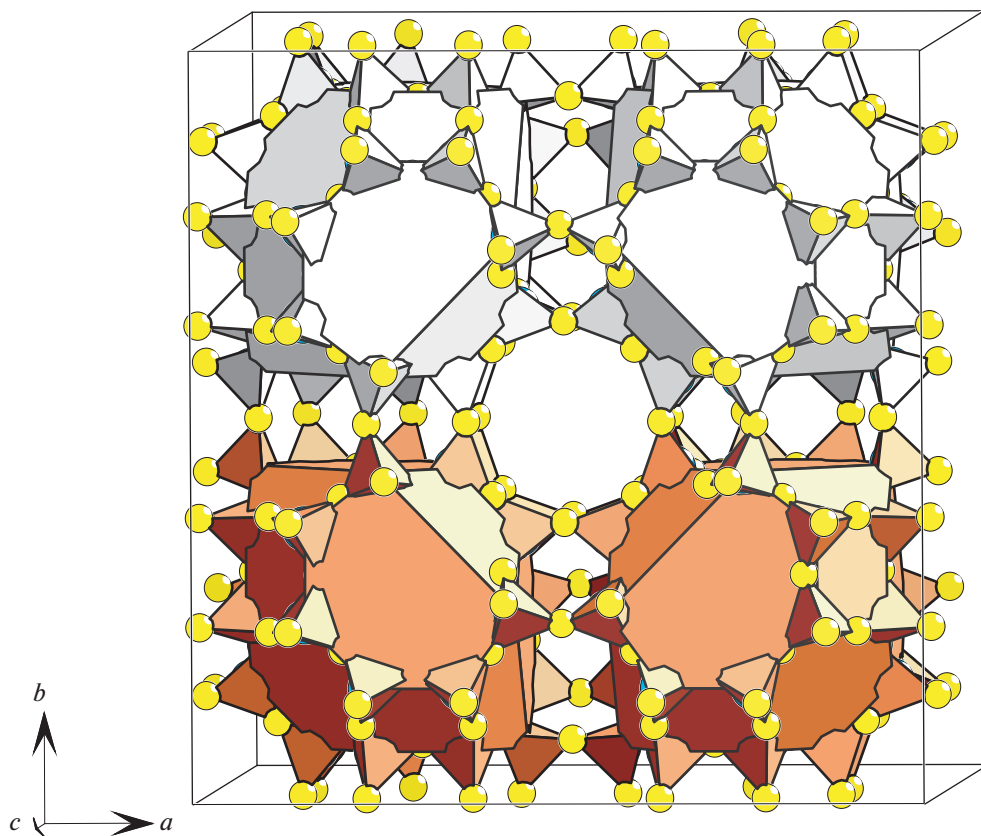


Рис. 3. Самосборка микрослоя первичных цепей.

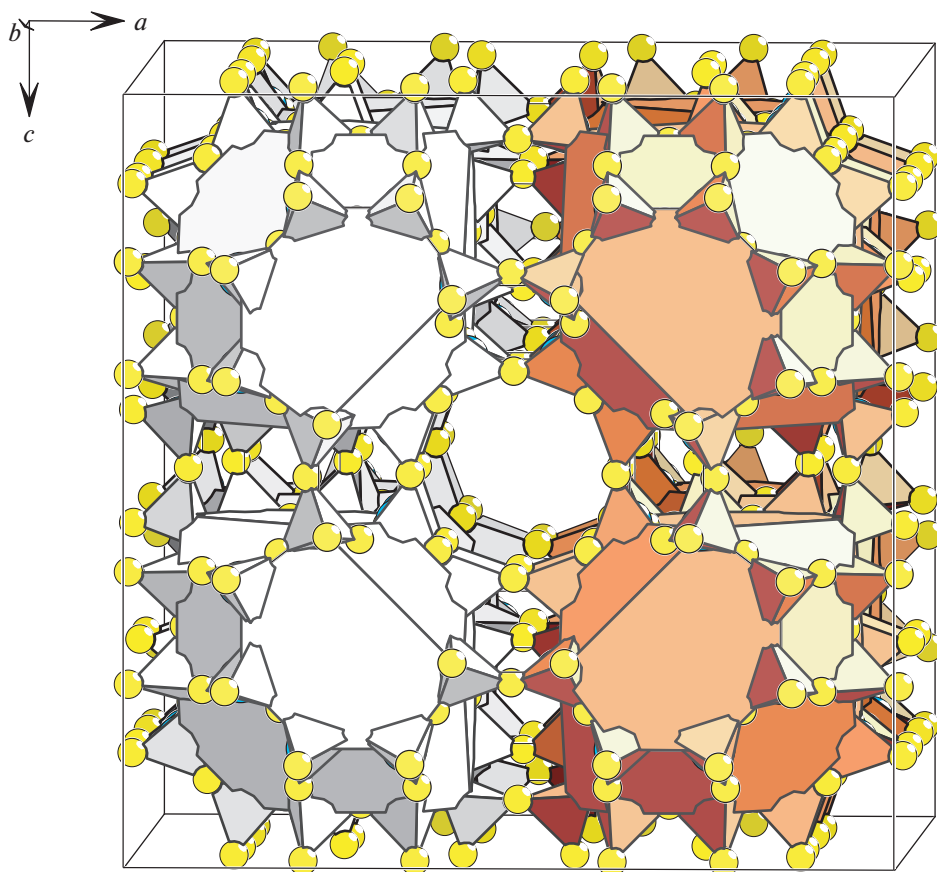


Рис. 4. Самосборка каркаса из микрослоев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shevchenko V.Y., Krivovichev S.V. Where are genes in paulingite? Mathematical principles of formation of inorganic materials on the atomic level // Struct. Chem. 2008. 19. P. 571–577.
2. Blatov V.A., Ilyushin G.D., Lapshin A.E., Golubeva O.Y. Structure and chemical composition of the new zeolite ISC-1 from the data of nanocluster modeling // Glass Phys. Chem. 2010. 36. P. 663–672.
3. Шевченко В.Я., Блатов В.А., Илюшин Г.Д. Комбинаторно-топологическое моделирование кластерной самосборки кристаллических структур цеолитов семейства *GME*, *AFX*, *AFT* и *ISC-2* // Физика и химия стекла. 2015. Т. 41. № 5. С. 443–452.
4. Илюшин Г.Д., Блатов В.А. Комбинаторно-топологическое моделирование кластерной самосборки кристаллических структур цеолитов // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 4. С. 505–518.
5. Шевченко В.Я., Голов А.А., Блатов В.А., Илюшин Г.Д. Комбинаторно-топологическое моделирование кластерной самосборки кристаллических структур цеолитов: компьютеризированный поиск молекулярных темплатов для нового цеолита ISC-2 // Известия Академии наук. Серия химическая. 2016. № 1. С. 29–39.
6. Hwajun Lee, Jiho Shin, Wanuk Choi, Hyun June Choi, Taimin Yang, Xiaodong Zou, and Suk Bong Hong. PST-29: A missing member of the rho family of embedded isorecticular zeolites. // Chemistry of Materials. 2018. 30(19). P. 6619–6623.

7. *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. № 7. P. 3576–3585. <http://topos-pro.com/>.
8. *Илюшин Г.Д.* Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. М.: Едиториал УРСС, 2003. 376 с.
9. *Ilyushin G.D.* Theory of cluster self-organization of crystal-forming systems. Geometrical-topological modeling of nanocluster precursors with a hierarchical structure // Struct. Chem. 2012. V. 20. № 6. P. 975–1043.
10. *Pankova A.A., Blatov V.A., Ilyushin G.D., Proserpio D.M.* γ -Brass polyhedral core in intermetall ISC: the nanocluster model // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 22. P. 13094–13107.
11. *Шевченко В.Я., Блатов В.А., Илюшин Г.Д.* Симметричный и топологический код (программа) кластерной самосборки икосаэдрических структур семейства NaZn_{13} -сF112 и TRB_{66} -сF1944 // Физика и химия стекла. 2015. V. 41. № 4. P. 341–351.
12. *Шевченко В.Я., Блатов В.А., Илюшин Г.Д.* Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах: симметричный и топологический код кластерной самосборки 2D-слоистой икосаэдрической структуры $\text{Sc}_{18}\text{B}_{238}$ (*Pbam*, *oP514*) // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. № 3. С. 313–322.
13. *Шевченко В.Я., Блатов В.А., Илюшин Г.Д.* Симметричный и топологический код кластерной самосборки кристаллической структуры ϵ - $\text{Mg}_{23}\text{Al}_{30}$ из нанокластеров K63 (1@12@50) // Физика и химия стекла. 2018. Т. 43.
14. *Blatov V.A., Ilyushin G.D., Proserpio D.M.* Nanocluster model of intermetallic compounds with giant unit cells: β , β' - Mg_2Al_3 polymorphs // Inorg. Chem., 2010. V. 49. № 4. P. 1811–1818.
15. *Shevchenko V.Ya., Blatov V.A., Ilyushin G.D.* Intermetallic compounds of the NaCd_2 family perceived as assemblies of nanoclusters // Struct. Chem. 2009. V. 20. № 6. P. 975–982.