

УДК 549.67

## ПОРИСТОСТЬ И ТОПОЛОГИЯ ЦЕОЛИТНЫХ СТРУКТУР

Г.В. Цицишвили, В.Г. Цицишвили

*Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили  
Тбилисского государственного университета им. И.Джавахишвили  
ул. Анны Политковской 5, Тбилиси 0186, Грузия, physorgchem@gmail.com*

*Рассмотрена взаимосвязь пористости цеолитных структур с их топологическими характеристиками – петлями конфигурации и координационными последовательностями. Показано, что высокая пористость характерна для топологически "сложных" структур, однако значительно большую роль играют координационные последовательности.*

### ВВЕДЕНИЕ

Многообразие структур цеолитов и цеолитоподобных материалов [1] приводит к определенным сложностям при их описании. Известно, что плотность решетки (FD, Framework Density) цеолитных структур, выраженная через количество Т-атомов, приходящихся на 1 нм<sup>3</sup>, может быть принята только в качестве простого критерия для отличия микропористых цеолитов от "плотных" силикатов, значение FD для которых, как правило, превышает 21 Т/нм<sup>3</sup>. Наибольшей плотностью среди цеолитных структур обладают CAS (FD=20,6) и бикитаит (BIK, FD=20,2) с "одномерными" каналами, несколько ниже плотность анальцима (ANA, FD=18,8) с иррегулярными каналами, в то время как широкопористые цеолиты с "трехмерными" каналами, например, фожазит (FAU) и цеолит типа А (LTA), характеризуются низкой плотностью: FD<sub>FAU</sub> = 12,7 и FD<sub>LTA</sub> = 12,9.

Являясь усредненной мерой пористости, FD не отражает деталей кристаллической структуры (размер "входных окон", размерность и ориентация каналов), информацию о которых несут топологические характеристики – петли конфигурации (LC, Loop Configuration) Т-атомов и их координационные последовательности (CS, Coordination Sequences). Целью данной работы было установить, как они связаны с пористостью структуры цеолитов.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Петля LC является простым графом, который показывает во сколько 3- или 4-членных колец вовлечен данный Т-атом цеолитной

структуры и как эти кольца связаны в пространстве. В известных к настоящему времени структурах цеолитов и цеолитоподобных материалов имеется 12 типов петель, еще 4 несвязанных графа могут характеризовать прерванные решетки, но в реальных структурах природных и синтетических цеолитов наиболее часто встречаются только 6 типов петель, расчет характеристических полиномов  $P_G = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_{n-1}x^{n-1} + x^n$  матриц смежности которых и представление их в виде векторов  $(a_0, a_1, a_2, \dots, a_{n-1}, 1)$  было проведено ранее [2]. Это позволило сравнить индексы "подобия" петель и их "сложность" так, как это осуществляется при количественной оценке структурного подобия органических молекул [3, 4], за тем исключением, что степень "самоподобия" во всех случаях подвергалась нормировке и было использовано понятие "скольжения" векторов низкой размерности вдоль "длинных" векторов, вполне допустимое для кристаллических цеолитных структур, в отличие от изолированных органических молекул.

Если для простоты ограничиться структурами, которые характеризуются только одной петлей конфигурации LC, то мы можем рассмотреть 5 графов, представленных в табл. 1, где также приведены соответствующие значения "сложности" ( $D = \lg k/SI$ , SI – индекс "подобия", k – число вершин графа; граф а – "цеолитный метан", рассматриваемый как простейшая эталонная структура с наименьшей "сложностью"  $D=0$ ).

**Табл. 1.** Петли конфигурации и их "сложность" [2]

	a	b	c	d	e
LC					
D	0	1.09	1.14	1.88	2.4

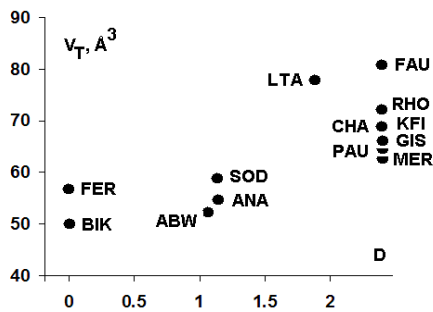


Рис. 1. Объем, занимаемый Т-атомом, в зависимости от "сложности" структуры

В качестве меры пористости, наряду с плотностью решетки, можно использовать  $V_T$  – средние объемы, занимаемые Т-атомом, которые вычисляются по объемам элементарных ячеек, известных из данных рентгенодифрактометрии [5]. На рис. 1 показаны такие средние объемы для цеолитов, структура которых описывается одной петлей конфигурации ЛС, отнесенные к ее "сложности"  $D$ .

В целом, с ростом "сложности" структуры возрастает объем, занимаемый Т-атомом, однако для структур с одинаковыми петлями конфигурации пористость изменяется в довольно широких пределах и картина не имеет полной ясности. Так, "простейшие" структуры ВИК и FER фактически различаются только по объему элементарной ячейки ( $298$  и  $2028 \text{ \AA}^3$  соответственно), т.е. по  $n$  – числу Т-атомов в решетке  $[Al_xSi_{n-x}O_n]$  ( $n_{BIK} = 6$ ,  $n_{FER} = 36$ ). Геометрически невозможно представить, что это число может определять пористость, к тому же для структур "средней сложности" (содалит (SOD) и ANA) большая пористость характерна для имеющей меньший объем ячейки ( $700 \text{ \AA}^3$ ,  $n_{SOD} = 12$ ) структуры SOD, нежели для структуры ANA ( $2571 \text{ \AA}^3$ ,  $n_{ANA} = 48$ ). Для наиболее "сложных" структур максимальную пористость имеет FAU с весьма крупной ячейкой ( $15500 \text{ \AA}^3$ ,  $n_{FAU} = 192$ ), но паулингит, имеющий максимальную ячейку ( $43218 \text{ \AA}^3$ ,  $n_{PAU} = 672$ ), характеризуется сравнительно невысокой пористостью, хотя и превышающую таковую для топологически более "простых" структур.

В любом случае, нет возможности установить какую-либо корреляцию между числом Т-атомов в решетке и ее пористостью, а корреляция "пористость – сложность" имеет лишь качественный характер. Возможной причиной этого могут быть различия в координационных последовательностях, определяющих число Т-атомов в каждом последующем слое.

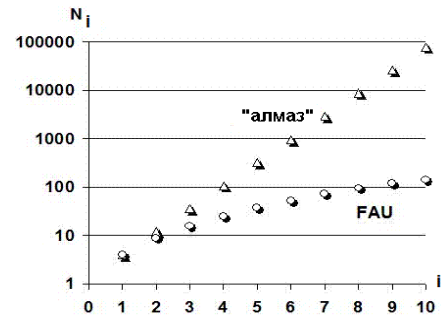


Рис. 2. Рост числа Т-атомов в  $i$ -м координационном слое для "алмаза" и фожазита

На рис. 2 показано, как это число возрастает для идеальной "плотной" тетраэдрической структуры ("алмаза") и типичного широкопористого цеолита – фожазита.

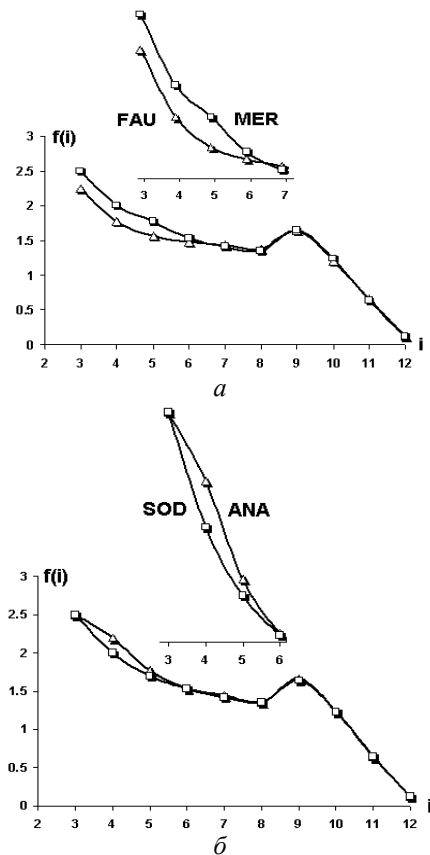


Рис. 3. Изменения фактора  $f(i)$  в структурах:  $a$  – фожазита и мерлиноита;  $b$  – содалита и анальцима

Наглядное графическое представление о координационных последовательностях CS в структурах цеолитов дает фактор  $f(i)$ , определяющий изменение числа Т-атомов  $N_i$  при переходе от  $i$ -го слоя к последующему слою  $i+1$ :  $N_{i+1} = f(i)N_i$  (для идеальной "плотной" структуры  $f(i) = 3$ ). На рис. 3а показаны изменения фактора  $f(i)$  для описываемых "сложным" графом цеолитных структур с наибольшей (FAU) и наименьшей (MER)

пористостью, а на рис. 3б –  $f(i)$  для структур с более "простыми" LC, имеющих невысокую, но различающуюся пористость.

Как видно из этих рисунков, изменения фактора  $f(i)$  качественно носят общий характер – с удалением от центрального T-атома он сперва уменьшается, для слоя  $i=9$  снова возрастает, после чего настолько резко уменьшается, что при  $i > 12$  решетка практически перестает включать в себя новые T-атомы, не участвующие в образующих "входные окна" трех- или четырехчленных колец.

Таким образом, существенные различия в  $f(i)$  и пористости цеолитов проявляются в ближайших к центральному T-атому слоях (для "сложных" структур FAU и MER вплоть до слоя  $i=6$ , для более "простых" структур SOD и ANA – в слоях 3 и 4), и нивелируются после определенного слоя, более далекого для "сложных" структур. Эти особенности и специфичность по отношению к типу решетки не связаны с размерами элементарной ячейки, поскольку для решеток  $[Al_xSi_{n-x}O_n]$  с небольшим числом T-атомов ( $n < 32$ ) различия в пористости и второй максимум  $f(i=9)$  наблюдаются для кластеров, включающих несколько элементарных ячеек, в то время как размеры микропор FAU ( $n=192$ ) полностью определяются в пределах объема элементарной ячейки. Разумеется, картина становится намного более сложной для структур, топология которых описывается двумя или большим числом петель конфигурации и несколькими координационными последовательностями. Возможные подходы к решению первого вопроса рассмотрены в работе [2], но "сложность" подобных структур не

имеет большого значения для пористости. Практический интерес имеют структуры с несколькими CS, в частности – наиболее широко применяемый цеолит, клиноптилолит, относящийся к типу HEU, структура которого описывается пятью координационными последовательностями. Графики  $f(i)$  этих последовательностей имеют рассмотренный выше универсальный характер, для четырех из них максимум также наблюдается для слоя  $i=9$ , для одной он выражен не столь резко и соответствует слою  $i=8$ . Если принять, что каждая CS вносит равный вклад в пористость решетки, то для клиноптилолита получается та же картина, что и для широкопористых цеолитов.

В итоге можно отметить, что высокая пористость характерна для топологически "сложных" структур, однако координационные последовательности играют значительно большую роль.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Meier W.M., Olson D.H., Baerlocher Ch. Atlas of Zeolite Structure Types. – New York: Elsevier, 1996. – 230 p.
2. Tsitsishvili V. Similarity of zeolite micropore structures // Bull. Georg Nat. Acad. Sci. – 2007. – V. 175, N 1. – P. 52–56.
3. Берц С., Херндон У. Искусственный интеллект: применение в химии / под ред. Т. Пирса, Б. Хони. – Москва: Мир, 1988. – 199 с.
4. Lekishvili G.N. On the characterization of molecular stereostructure: 1. Cis-trans isomerism // J. Chem. Inf. Comput. Sci. – 1997. – V. 37, N 4. – P. 924–928.
5. Mortier W.J. Compilation of Extra Framework Sites in Zeolites. – London: Butterworth Scientific, 1982. – 67 p.

Поступила 08.04.2011, принята 06.06.2011

## Пористість та топологія цеолітних структур

Г.В.Цицишвілі, В.Г.Цицишвілі

Інститут фізичної та органічної хімії ім. П.Г. Мелікішвілі Тбіліського державного університету ім. І. Джавахішвілі вул. Анни Політковської 5, Тбілісі 0186, Грузія, physorgchem@gmail.com

Розглянуто взаємозв'язок пористості цеолітних структур з їхніми топологічними характеристиками – петлями конфігурації та координаційними послідовностями. Показано, що висока пористість характерна для топологічно "складних" структур, однак набагато більшу роль відіграють координаційні послідовності.

## Porosity and Topology of Zeolite Structures

G. Tsitsishvili, V. Tsitsishvili

Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry, Javakhishvili Tbilisi State University  
5 Anna Politkovskaia Street, Tbilisi 0186, Georgia, physorgchem@gmail.com

The interrelations between porosity of zeolite structures and their topological measures have been considered. High porosity has been shown to be characteristic of topologically "complicated" structures; nevertheless, coordination sequences are found to be much more significant.