

벤젠이 흡착된 Cd^{2+} -Y(FAU) 제올라이트의 합성 및 구조연구

Synthesis and Structural Characterization of Benzene-sorbed Cd^{2+} -Y(FAU) Zeolite

문대준(Dae Jun Moon)¹ · 서정민(Jeong-Min Suh)² · 박종삼(Jong Sam Park)³ ·
최식영(Sik Young Choi)¹ · 임우택(Woo Taik Lim)^{1,*}

¹안동대학교 응용화학과

(Department of Applied Chemistry, Andong National University)

²부산대학교 바이오환경에너지학과

(Department of Bio-Environmental Energy, Pusan National University, Miryang)

³대구보건대학교 방사선과

(Department of Radiologic Technology, Daegu Health College)

요약 : Cd^{2+} 이온으로 교환된 제올라이트 Y 단결정은 294 K에서 $[\text{Na}_{75}[\text{Si}_{117}\text{Al}_{75}\text{O}_{384}]\text{-FAU}(\text{Na}_{75}\text{-Y}, \text{Si}/\text{Al} = 1.56)$ 에 0.05 M인 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (pH = 3.65) 수용액으로 교환하여 723 K에서 진공 탈수를 통해 준비하였고(crystal 1) 두 번째 결정은 첫 번째 결정과 같이 준비한 뒤 294 K에서 건조된 벤젠을 72시간 동안 노출시켜 준비했다(crystal 2). 이들의 구조는 싱크로트론 X-선을 이용하여 결정학적으로 확인하였고 $F_o > 4\sigma(F_o)$ 를 사용하여 최종 오차 인자를 각각 $R_1/wR_2 = 0.040/0.121$ 그리고 $0.052/0.168$ 로 정밀화하였다. Crystal 1 ($[\text{Cd}_{36}\text{H}_3[\text{Si}_{117}\text{Al}_{75}\text{O}_{384}]\text{-FAU}$)에서 Cd^{2+} 이온은 주로 site I과 site IIa에 점유되어 있었고, 이와 더불어 site I', II' 그리고 site IIb에도 Cd^{2+} 이온이 점유되어졌다. Crystal 2 ($[\text{Cd}_{35}(\text{C}_6\text{H}_6)_{24}\text{H}_5[\text{Si}_{117}\text{Al}_{75}\text{O}_{384}]\text{-FAU}$)에서 Cd^{2+} 이온은 다섯 개의 결정학적 자리에 점유되었다. 24개의 벤젠분자는 supercage 내부에서 두 개의 뚜렷한 자리에서 발견 되었다. 17개의 벤젠분자는 site IIa에 있는 Cd^{2+} 이온과 면상에서 서로 상호작용하였고 supercage 안에서 3회 회전축 상에서 발견되었다. 나머지 7개의 벤젠분자는 12-ring 면상에서 골격(framework) 산소들과 함께 약한 다수의 정전기적인 작용과 van der Waals 상호작용으로 안정화되어 있었다.

주요어 : 제올라이트 Y, Cd^{2+} 이온, 벤젠, 흡착

ABSTRACT : Two single crystals of fully dehydrated Cd^{2+} -exchanged zeolites Y were prepared by the exchange of $[\text{Na}_{75}[\text{Si}_{117}\text{Al}_{75}\text{O}_{384}]\text{-FAU} (\text{Na}_{75}\text{-Y}, \text{Si}/\text{Al} = 1.56)$ with aqueous 0.05 M $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (pH = 3.65) at 294 K, followed by vacuum dehydration at 723 K (crystal 1) and a second crystal, similarly prepared, was exposed to zeolitically dried benzene for 72 hours at 294 K and evacuated (crystal 2). Their structures were determined crystallographically using synchrotron X-rays and were refined to the final error indices using $F_o > 4\sigma(F_o)$ of $R_1/wR_2 = 0.040/0.121$ and $0.052/0.168$, respectively. In crystal 1 ($[\text{Cd}_{36}\text{H}_3[\text{Si}_{117}\text{Al}_{75}\text{O}_{384}]\text{-FAU}$), Cd^{2+} ions primarily occupy sites I and II, with additional Cd^{2+} ions at sites I', II', and a second site II. In crystal 2 ($[\text{Cd}_{35}(\text{C}_6\text{H}_6)_{24}\text{H}_5[\text{Si}_{117}\text{Al}_{75}\text{O}_{384}]\text{-FAU}$), Cd^{2+} ions occupy five crystallographic sites. The 24 benzene molecules are found at two distinct positions within the

*Corresponding author: +82-54-820-5454, E-mail: wtlim@anu.ac.kr

supercages. The 17 benzene molecules are found on the 3-fold axes in the supercages where each interacts facially with one of site IIa Cd^{2+} ions. The remaining 7 benzene molecules lie on the planes of the 12-rings where each is stabilized by multiple weak electrostatic and van der Waals interactions with framework oxygens.

Key words : Zeolite Y, Cd^{2+} ion, Benzene, Sorption

서 론

산업분야에서 널리 사용되고 있는 제올라이트는 촉매로서 크래킹(cracking), 이성질체화(isomerization) 및 탄화수소 합성과 다른 유기분자를 포함한 특정 고수율의 재배열 반응 등 각종 유기반응에 대해 많은 연구가 이루어졌다(Tanabe and Hoelderich, 1999; Sheldon *et al.*, 1998; Chon *et al.*, 1997). 제올라이트의 촉매 특징은 제올라이트의 종류에 따른 탈수된 구조 내 양이온의 위치 및 분포뿐만 아니라 제올라이트 골격(framework) 또는 양이온과 흡착 분자 간 상호작용에 의존된다. 따라서 faujasite 제올라이트(제올라이트 Y) 내 자일렌(Shamsuzzoha *et al.*, 2011a), 톨루엔(Shamsuzzoha *et al.*, 2011b), 메시틸렌(Shamsuzzoha *et al.*, 2011c; Choi *et al.*, 2002), 에틸렌(Jang *et al.*, 1997), 아세틸렌(Bae and Kim, 1998), 사이클로프로판(Choi *et al.*, 2000) 그리고 벤젠(Kim *et al.*, 1998; Yeom *et al.*, 1998; Shamsuzzoha *et al.*, 2011d)과 같은 탄화수소 분자 흡착에 대한 다양한 연구가 단결정 X-선 회절 기법으로 수행된 바 있었다.

$\text{Mn}_{37.5}\text{-Y}$ 의 흡착된 *o*-, *m*-, *p*-자일렌 분자가 supercage 안에서 발견되었고, site II에 Mn^{2+} 이온들과 함께 3회 회전축의 수직선상에서 방향족 고리 면과 6-ring이 평행하게 존재하고 있음을 확인하였다(Shamsuzzoha *et al.*, 2011a).

Mn^{2+} 으로 교환된 제올라이트 Y 내 톨루엔 또는 메시틸렌을 흡착한 다른 유기 흡착 복합체 구조에서도 톨루엔 또는 메시틸렌 분자의 방향족 고리가 site II에 있는 Mn^{2+} 이온과 함께 3회 회전축 상에서 발견되었다(Shamsuzzoha *et al.*, 2011b; Shamsuzzoha *et al.*, 2011c). $\text{Mn}_{37.5}\text{-Y}$ 내 메시틸렌 분자의 경우에는 뒤틀린 형태의 방향족 고리들이 관찰된 바 있다.

탈수된 $[\text{Mn}_{46}[\text{Si}_{100}\text{Al}_{92}\text{O}_{384}]\text{-FAU}]$ 의 에틸렌 흡착 복합체 구조에서는 두 구조에서 모두 46개의 Mn^{2+} 이온이 두 개의 결정학적 자리인 I과 II에 분포하고 있었다. 흡착 복합체 구조에서는 단위세포 당 30개의 에틸렌 분자가 발견되었고, 이들은 각각

Mn^{2+} 이온과 상호작용을 형성하고 있다(Jang *et al.*, 1997).

전이금속으로 이온교환 된 제올라이트 X에 건조된 아세틸렌(*l*) 또는 사이클로프로판(*g*)으로 흡착하여 합성된 $[\text{Mn}_{46}(\text{C}_2\text{H}_2)_{30}][\text{Si}_{100}\text{Al}_{92}\text{O}_{384}]\text{-FAU}$ (Bae and Kim, 1998)와 $[\text{Cd}_{46}(\text{C}_3\text{H}_6)_4][\text{Si}_{100}\text{Al}_{92}\text{O}_{384}]\text{-FAU}$ (Choi *et al.*, 2000)의 구조에서는 단위세포당 30개의 아세틸렌 분자와 30개의 사이클로프로판 분자가 site II에 있는 양이온과 상호작용을 하고 있었다.

Cd^{2+} 또는 Ca^{2+} 이온으로 교환된 제올라이트 X 내 벤젠으로 흡착된 구조인 $[\text{Cd}_{46}(\text{C}_6\text{H}_6)_{43}][\text{Si}_{100}\text{Al}_{92}\text{O}_{384}]\text{-FAU}$ ($\text{Si}/\text{Al} = 1.09$)(Kim *et al.*, 1998)와 $[\text{Ca}_{46}(\text{C}_6\text{H}_6)_{28}][\text{Si}_{100}\text{Al}_{92}\text{O}_{384}]\text{-FAU}$ ($\text{Si}/\text{Al} = 1.09$)(Yeom *et al.*, 1998)의 구조에서는 단결정 X-선 회절 기법으로 분석하여 보고한 바 있다. 이들 구조에서 벤젠 분자는 supercage 내부에 두 개의 뚜렷한 자리(site II 근처와 12-ring 면상 한가운데)에서 발견되었다.

$[\text{Mn}_{37.5}(\text{C}_6\text{H}_6)_{24}][\text{Si}_{117}\text{Al}_{75}\text{O}_{384}]\text{-FAU}$ ($\text{Si}/\text{Al} = 1.56$)(Shamsuzzoha *et al.*, 2011d)의 구조에서는 위 언급된 연구(Kim *et al.*, 1998; Yeom *et al.*, 1998)와 유사하게 벤젠 분자가 supercage 내 site II 근처와 supercage 내 12-ring 면상 한가운데인 두 개의 뚜렷한 자리에서 확인되었다.

본 연구에서는 Cd^{2+} 이온으로 교환된 제올라이트 Y(FAU, $\text{Si}/\text{Al} = 1.56$)를 제조하고(crystal 1), 이러한 제올라이트 Y에 벤젠을 흡착하여(crystal 2) 결정학적 연구를 수행함으로써 제올라이트 Y 내 Cd^{2+} 이온 및 벤젠 분자의 위치를 확인하고, Cd^{2+} 이온 또는 제올라이트 골격과 벤젠 분자간의 상호작용에 대한 연구를 하고자 한다.

실험 방법

Cd^{2+} 이온으로 교환된 제올라이트 Y(Cd-Y)

본 연구에 사용된 약 0.2 mm 크기 무색의 제올라이트 Y 단결정, $[\text{Na}_{75}[\text{Si}_{117}\text{Al}_{75}\text{O}_{384}]\text{-FAU}]$ ($\text{Na}_{75}\text{-Y}$, $\text{Si}/\text{Al} = 1.56$)은 본 연구실에서 합성되었다(Lim *et*

Table 1. Summary of Experimental and Crystallographic Data

	crystal 1	crystal 2
Crystal cross-section (mm)	0.20	0.20
Ion exchange with Cd ²⁺ T (K), t (h)	294, 72	294, 72
Dehydration T (K), P (Pa)	723, 1 × 10 ⁴	723, 1 × 10 ⁴
Sorption T (K), t (h)	-	294, 72
Evacuation T (K), t (h)	-	294, 6
Crystal color	Dark brown	Black
Data collection T (K)	100(1)	100(1)
Space group, Z	<i>Fd</i> $\bar{3}$ <i>m</i> , 1	<i>Fd</i> $\bar{3}$ <i>m</i> , 1
X-ray source	Pohang Light Source (PLS) (Beamline 2D SMC)	
Detector	ADSC Quantum 210	
Detector to crystal distance, mm	63	63
Wavelength (Å)	0.70000	0.70000
Unit cell constant, a (Å)	24.777(1)	24.712(1)
2θ range in data collection (deg)	59.02	66.91
Total reflections harvested	79,583	87,697
No. of unique reflections, <i>m</i>	1,095	1,427
No. of reflections with <i>F</i> _o > 4σ(<i>F</i> _o)	1,083	1,401
No. of variables, <i>s</i>	53	56
Data/parameter ratio, <i>m/s</i>	20.7	25.5
Weighting parameters, <i>a/b</i>	0.030/317.5	0.081/153.1
<i>R</i> _{int} ^a	0.0138	0.0048
<i>R</i> _{sigma} ^b	0.0119	0.0081
Final error indices		
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>F</i> _o > 4σ(<i>F</i> _o)) ^c	0.040/0.121	0.052/0.168
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (all intensities) ^d	0.044/0.122	0.056/0.181
Goodness-of-fit ^e	1.34	1.30

^a*R*_{int} = Σ|*F*_o²-*F*_c²(mean)|/Σ[*F*_o²]; *R*_{int} is calculated from the merging of equivalent data for internal agreement for all reflections.

^b*R*_{sigma} = Σ[σ(*F*_o²)]/Σ[*F*_o²]; ^c*R*₁ = Σ|*F*_o-|*F*_c||/Σ*F*_o and *wR*₂ = [Σ*w*(*F*_o²-*F*_c²)²/Σ*w*(*F*_o²)^{1/2}]; *R*₁ and *wR*₂ are calculated using only the reflections for which *F*_o > 4σ(*F*_o). ^d*R*₁ and *wR*₂ are calculated using all unique reflections measured. ^eGoodness-of-fit = [Σ*w*(*F*_o²-*F*_c²)²/(*m-s*)]^{1/2}, where *m* is the number of unique reflections and *s* is the number of variables.

al., 2010a).

수화된 Cd²⁺ 이온으로 교환된 제올라이트 Y를 합성하기 위해 사용한 이온교환 방법은 배치(batch)법(static ion-exchange method)을 사용하였다. 25 ml conical tube에 Na₇₅-Y 단결정 0.01 g을 넣고, Cd(NO₃)₂ 시약(Aldrich, 99.999%)과 증류수를 사용하여 0.05 M의 Cd(NO₃)₂ 수용액(pH 3.65)을 제조하여 20 ml를 Na₇₅-Y 단결정 0.01 g이 들어 있는 25 ml conical tube에 넣어준 뒤 Shaking incubator를 이용하여 실온에서 36시간 동

안 교반 시켰다. 교반 뒤 0.05 M의 Cd(NO₃)₂ 수용액을 상기 동일한 양 동일한 조건 하에 한차례 더 교반 하였다. 이온교환 과정을 마친 생성물은 충분한 양의 증류수를 사용하여 5회간 세척하였고, 오븐을 사용하여 323 K에서 24시간 동안 건조과정을 거쳤다. 일련의 과정을 거친 수화된 결정의 색은 옅은 갈색을 나타내었다.

Table 2. Steps of Structure Determination and Refinement

Step	Occupancy ^a at							R_1	wR_2
	Cd(I)	Cd(I')	Cd(II')	Cd(IIa)	Cd(IIb)	C(1)	C(2)		
	crystal 1, [Cd₃₅H₆][Si₁₁₇Al₇₅O₃₈₄]-FAU								
1 ^b								0.533	0.842
2 ^c	8.4(4)							0.415	0.806
3 ^c	14.6(2)			15.8(2)				0.104	0.264
4 ^c	14.7(2)		2.5(2)	15.0(2)				0.089	0.230
5 ^c	14.5(1)		2.4(2)	13.0(3)	2.7(3)			0.072	0.190
6 ^c	14.5(1)	2.6(2)	2.7(1)	13.2(2)	2.6(2)			0.054	0.139
7 ^d	14.5(1)	2.8(1)	2.7(2)	13.7(5)	2.3(4)			0.040	0.121
	crystal 2, [Cd₃₅(C₆H₆)₂₊₄H₆][Si₁₁₇Al₇₅O₃₈₄]-FAU								
1 ^b								0.581	0.903
2 ^c	2.6(10)							0.526	0.883
3 ^c	8.5(5)			11.9(7)				0.298	0.734
4 ^c	10.7(2)	1.5(3)		14.1(3)				0.149	0.583
5 ^c	15.2(1)	1.3(2)	1.1(2)	17.3(2)				0.070	0.218
6 ^c	15.2(1)	1.5(2)	1.0(2)	15.9(2)	1.5(2)			0.066	0.211
7 ^c	15.3(1)	1.5(2)	1.0(2)	10.9(12)	6.3(12)	67(5)		0.063	0.195
8 ^c	15.1(1)	1.3(1)	0.7(1)	9.5(12)	7.8(12)	124(6)	39(3)	0.059	0.181
9 ^{d,e}	15.1(1)	1.3(1)	0.7(1)	17.1(1)	0.8(2)	102(6)	42(4)	0.052	0.169
10 ^f	15	1.5	1	17	1	102	42	0.052	0.169
11 ^g	15	1.5	1	17	1	102	42	0.052	0.168

^aThe occupancy is given as the number of ions or molecules per unit cell at each position. ^bOnly the zeolite framework positions were included in the initial structure model; all were refined anisotropically. ^cIsotropic temperature factors were used for all Cd²⁺ positions. ^dAll Cd²⁺ positions were refined anisotropically. ^eThe occupancies of Cd(IIa) and C(1) were constrained to the ratio 1:6. ^fAll atoms were fixed. ^gHydrogen atoms of Benzene were simulated.

Table 3. Positional, Thermal, and Occupancy Parameters (crystal 1)

atom	Wyckoff position	Cation site	x	y	z	U_{11}^b or U_{iso}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	Occupancy ^c		
												fixed	varied	
crystal 1, [Cd₆₀H₆₁][Si₁₁₇Al₇₅O₃₈₄]-FAU^d														
Si ₁ Al	192(i)		-5415(3)	12263(3)	3564(3)	140(4)	111(4)	115(4)	-18(3)	0	-3(3)	192		
O(1)	96(h)		-10809(10)	0	10809(10)	210(10)	224(17)	210(10)	-48(9)	26(13)	-48(9)	96		
O(2)	96(g)		-298(10)	-298(10)	14416(14)	203(10)	203(10)	183(16)	1(9)	1(9)	49(13)	96		
O(3)	96(g)		-3234(14)	6371(14)	6371(14)	195(16)	174(9)	174(9)	28(12)	17(9)	17(9)	96		
O(4)	96(g)		8098(10)	8098(10)	31499(15)	176(10)	176(10)	306(19)	29(10)	29(10)	69(13)	96		
Cd(I)	16(c)	I	0	0	0	140(3)	140(3)	140(3)	23(2)	23(2)	23(2)		14.5(1)	
Cd(I')	32(e)	I'	6384(39)	6384(39)	6384(39)	570(47)	570(47)	570(47)	199(43)	199(43)	199(43)		2.8(1)	
Cd(II')	32(e)	II'	19955(54)	19955(54)	19955(54)	348(53)	348(53)	348(53)	168(53)	168(53)	168(53)		2.7(2)	
Cd(IIa)	32(e)	II	22033(12)	22033(12)	22033(12)	148(12)	148(12)	148(12)	29(10)	29(10)	29(10)		13.7(5)	
Cd(IIb)	32(e)	II	23616(173)	23616(173)	23616(173)	365(99)	365(99)	365(99)	150(107)	150(107)	150(107)		2.3(4)	
												Σ Cd²⁺ = 36.0(3)		

^aPositional × 10⁵ and thermal parameters × 10⁴ are given. Numbers in parentheses are the esds in the units of the least significant figure given for the corresponding parameter.
^bThe anisotropic temperature factor is $\exp[-2\pi^2 a^2(U_{11}h^2 + U_{22}k^2 + U_{33}l^2 + 2U_{12}hk + 2U_{13}hl + 2U_{23}kl)]$. ^cThe occupancy is given as the number of atoms or ions per unit cell. ^dThis is the composition determined crystallographically by counting Cd²⁺ ions. The composition may be (is only about one esd from being) Cd_{37.5}-Y. H⁺ ions from the Cd²⁺ exchange solution (pH = 3.65) or the final washing step may have exchanged into the zeolite.

Table 4. Positional, Thermal, and Occupancy Parameters (crystal 2)

atom	Wyckoff position	Cation site	x	y	z	U_{11}^b or U_{iso}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	Occupancy ^c		
												fixed	varied	
crystal 2, $[\text{Cd}_{0.5}(\text{C}_6\text{H}_6)_2\cdot\text{H}_6k_1][\text{Si}_{117}\text{Al}_{175}\text{O}_{384}]\cdot\text{FAU}^d$														
Si ₁ Al	192(<i>i</i>)		-5400(3)	12275(3)	3552(3)	136(3)	115(3)	121(3)	-17(2)	-2(2)	-3(2)	192		
O(1)	96(<i>h</i>)		-10896(8)	0	10896(8)	195(7)	229(13)	195(7)	-57(7)	14(10)	-57(7)	96		
O(2)	96(<i>g</i>)		-337(9)	-337(9)	14544(12)	200(8)	200(8)	193(12)	6(7)	6(7)	42(9)	96		
O(3)	96(<i>g</i>)		-3289(11)	6336(8)	6336(8)	184(11)	155(7)	155(7)	-3(8)	14(6)	14(6)	96		
O(4)	96(<i>g</i>)		8103(9)	8103(9)	31624(13)	193(8)	193(8)	257(13)	17(7)	17(7)	50(10)	96		
Cd(I)	16(<i>c</i>)	I	0	0	0	137(2)	137(2)	137(2)	19(1)	19(1)	19(1)	15.1(1)		
Cd(II')	32(<i>e</i>)	II'	6217(57)	6217(57)	6217(57)	486(42)	486(42)	486(42)	146(53)	146(53)	146(53)	1.3(1)		
Cd(II')	32(<i>e</i>)	II'	19863(133)	19863(133)	19863(133)	794(150)	794(150)	794(150)	615(173)	615(173)	615(173)	0.7(1)		
Cd(IIa)	32(<i>e</i>)	II	23254(2)	23254(2)	23254(2)	152(3)	152(3)	152(3)	27(2)	27(2)	27(2)	17.1(1)		
Cd(IIb)	32(<i>e</i>)	II	24946(90)	24946(90)	24946(90)	770(140)	770(140)	770(140)	-248(114)	-248(114)	-248(114)	0.8(2)		
C(1)	96(<i>g</i>)		25500(92)	29496(104)	33452(95)	1570(4)	-	-	-	-	-	102	102(6)	
C(2)	96(<i>g</i>)		23013(94)	23013(94)	45393(144)	1004(92)	-	-	-	-	-	42	42(2)	
H(1) ^e	96(<i>g</i>)		22839	29496	36113	1885	-	-	-	-	-	102		
H(2) ^f	96(<i>g</i>)		22098	22098	41859	1205	-	-	-	-	-	42		
												$\Sigma \text{Cd}^{2+} = 35.0(1)$		

^aPositional $\times 10^5$ and thermal parameters $\times 10^4$ are given. Numbers in parentheses are the esds in the units of the least significant figure given for the corresponding parameter.
^bThe anisotropic temperature factor is $\text{exp}[-2\pi^2 a^2(U_{11}h^2 + U_{22}k^2 + U_{33}l^2 + 2U_{12}hk + 2U_{13}hl + 2U_{23}kl)]$.
^cThe occupancy is given as the number of atoms or ions per unit cell. ^dThis is the composition determined crystallographically by counting Cd²⁺ ions. The composition may be (is only about one esd from being) Cd_{37.5}Y. H⁺ ions from the Cd²⁺-exchange solution (pH = 3.65) or the final washing step may have exchanged into the zeolite. ^eThese hydrogen coordinates were calculated for C(1). ^fCalculated hydrogen coordinates for C(2).

Cd-Y 완전 탈수과정

Cd²⁺ 이온으로 교환된 제올라이트 Y 결정들 중 겉모양이 팔면체로 뚜렷하고 깨끗한 결정(약 0.2 mm, 옅은 갈색) 하나를 fine pyrex capillary 안에 고정시킨 후 결정이 들어있는 capillary를 진공라인에 도입하여 1×10^{-4} Pa 진공도, 723 K 온도에서 48시간 동안 탈수과정을 거쳤다. 이 후 실온까지 온도를 낮춘 후 결정이 들어있는 capillary 내 진공을 유지한 채 torch를 사용하여 측정 가능한 크기로 봉하여 잘라내었다. 일련의 과정을 거친 수화된 결정의 색은 어두운 갈색을 나타내었다.

Cd-Y 내 벤젠 흡착

유사한 크기의 두 번째 결정은 상기 같은 조건으로 제조하였고, 건조된 벤젠(Aldrich, $\geq 99.9\%$)을 실온에서 3일 동안 탈수된 Cd-Y 단결정에 노출시켰다. 최종 생성물은 6시간 동안 1×10^{-3} Pa 압력으로 진공라인 안에 있는 벤젠 용매를 배기시키는 일련의 과정을 통해 합성되었다. 탈수된 결정상태를 유지한 채 torch를 사용하여 봉하여 잘라내었다. 결정의 색은 검은색을 띠었다.

X-선 회절

두 단결정 시료의 회절 데이터는 싱크로트론 X-선(포항가속기연구소 2D 빔라인)을 사용하여 액체 질소를 이용 100(1) K 조건에서 수집하였다. Preliminary cell 상수와 orientation matrix는 프레임 당 1초 노출시간과 5°의 scan 간격으로 360° 범위(1축 회전) 72프레임 수집하였다. HKL3000sm 프로그램을 사용하여 기본 scale 파일을 얻었고(Minor *et al.*, 2006), Reflection은 DENZO 프로그램의 자동화 indexing 과정에 의하여 성공적으로 index하였다(Minor *et al.*, 2006). 불필요한 데이터들은 Lorentz와 polarization 효과에 의해 보정하였다. XPREP 프로그램(Bruker-AXS, 2001)에 의해 $Fd\bar{3}m$ 공간군을 결정하였으며 실험조건과 결정학적 조건은 Table 1에 자세하게 언급하였다.

구조해석 및 정밀화(Refinement)

Full-matrix least-squares 정밀화(SHELXL2014)(Sheldrick, 2008)는 Lim의 연구에 의한 탈수된

Table 5. Selected Interatomic Distances (Å) and Angles (deg)^a

	crystal 1	crystal 2
(Si,Al)-O(1)	1.6420(17)	1.6526(14)
(Si,Al)-O(2)	1.6756(14)	1.6744(13)
(Si,Al)-O(3)	1.7049(17)	1.7029(14)
(Si,Al)-O(4)	1.6296(10)	1.6312(9)
Mean (Si,Al)-O	1.663	1.665
Cd(I)-O(3)	2.372(3)	2.359(3)
Cd(I')-O(3)	2.383(10)	2.350(14)
Cd(II')-O(2)	2.321(8)	2.313(20)
Cd(IIa)-O(2)	2.207(4)	2.272(3)
Cd(IIb)-O(2)	2.35(3)	2.575(21)
O(1)-(Si,Al)-O(2)	112.25(13)	112.23(11)
O(1)-(Si,Al)-O(3)	106.83(15)	106.77(12)
O(1)-(Si,Al)-O(4)	113.03(17)	110.99(14)
O(2)-(Si,Al)-O(3)	105.41(16)	106.95(13)
O(2)-(Si,Al)-O(4)	107.10(18)	107.45(15)
O(3)-(Si,Al)-O(4)	112.02(17)	112.44(14)
(Si,Al)-O(1)-(Si,Al)	130.27(23)	128.39(18)
(Si,Al)-O(2)-(Si,Al)	139.71(23)	138.22(19)
(Si,Al)-O(3)-(Si,Al)	126.74(21)	127.05(17)
(Si,Al)-O(4)-(Si,Al)	161.0(3)	158.62(23)
O(3)-Cd(I)-O(3)	89.61(12)	90.97(9)
	90.39(12)	180.00(18)
O(3)-Cd(I')-O(3)	89.9(5)	92.4(7)
O(2)-Cd(II')-O(2)	110.4(5)	108.7(14)
O(2)-Cd(IIa)-O(2)	119.51(4)	112.21(7)
O(2)-Cd(IIb)-O(2)	108.1(18)	97.23(13)

^aThe numbers in parentheses are the esds in the units of the least significant digit given for the corresponding parameter.

[Ti₇₅][Si₁₁₇Al₇₅O₃₈₄]-FAU 내 [(Si,Al), O(1), O(2), O(3) 및 O(4)]의 골격원자 파라미터들을 사용하여 각 시료의 데이터들을 정밀화하였다(Lim *et al.*, 2010b). 초기 정밀화에서 이방성의 열적 파라미터(Uaniso)를 적용한 crystal 1과 crystal 2는 각각 $R_1/wR_2 = 0.53/0.84$ 그리고 $0.58/0.90$ 로 높은 오차 값으로 수렴되었다. 이 후 새로운 원자위치에 대한

Table 6. Selected Interatomic Distances (Å) and Angles (deg) involving sorbed benzene molecules (crystal 2)^a

벤젠(1)	
C(1)-C(1)	1.49(5)
C(1)-H(1)	0.930
C(1)-C(1)-C(1)	120.00(1)
벤젠(2)	
C(2)-C(2)	1.34(4)
C(2)-H(2)	0.930
C(2)-C(2)-C(2)	118.2(13)
벤젠(1)-Cd(IIa)	
Cd(IIa)-C(1)	3.00(24)
Cd(IIa)-center ^b	2.67
벤젠(1)-Framework	
C(1)-O(1)	3.824(24)
C(1)-O(2)	3.52(3)
C(1)-O(4)	3.80(3)
H(1)-O(1)	3.154
H(1)-O(2)	3.514
H(1)-O(4)	3.617
벤젠(2)-Framework	
C(2)-O(1)	3.84(3)
C(2)-O(4)	4.02(3)
H(2)-O(1)	3.217
H(2)-O(4)	3.114
벤젠(1)-벤젠(2)	
C(1)-C(2)	1.369(23)
H(1)-H(2)	3.116/2.322

^aThe numbers in parentheses are the esds in the units of the least significant digit given for the corresponding parameter.

^bCenter of C₆H₆.

정밀화는 연속적으로 Difference Fourier electron density map을 이용하여 수행하였다(Table 2).

초기 weight 값을 고정하였고 최종 weight 값은 $w = 1/[s^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ 식을 사용하였으며, 여기서, $P = [\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2]/3$ 이고 정밀화된 a와

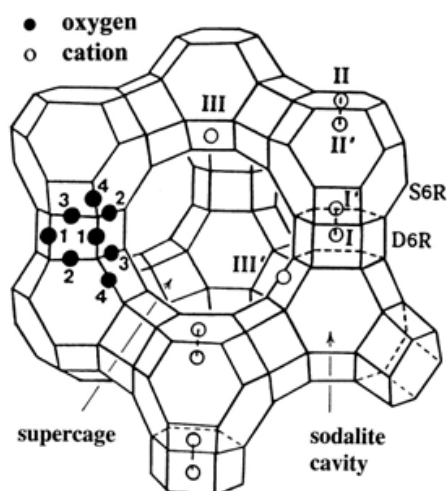


Fig. 1. Stylized drawing of the framework structure of zeolite Y. Near the center of the each line segment is an oxygen atom. The nonequivalent oxygen atoms are indicated by the numbers 1 to 4. There is no evidence in this work of any ordering of the silicon and aluminum atoms among the tetrahedral positions, although it is expected that Loewenstein's rule (Loewenstein, 1954) would be obeyed. Extraframework cation positions are labeled with Roman numerals.

b 파라미터는 Table 1에 정리하였다. Cd²⁺, O²⁻, C 그리고 (Si,Al)^{1.80+}의 원자 산란 인자를 사용하였다 (Doyle and Turner, 1968; Ibers and Hamilton, 1974a). 모든 산란인자는 비정상 분산에 의한 보정된 값을 사용하였다(Cromer, 1965; Ibers and Hamilton, 1974b). 최종 오차 인자 값은 Table 1에 정리되었다. 구조 파라미터들은 Table 3과 4에, 그리고 원자간 거리와 결합각은 Table 5와 6에 정리하였다.

연구 결과

제올라이트 Y 골격과 교환가능한 양이온 자리

제올라이트 Y(FAU)의 골격 구조는 double 6-ring (D6R, hexagonal prism), 소달라이트(sodalite) 동공(cubooctahedron), 그리고 supercage로 구성된다(Fig. 1). 각 단위세포는 8개의 supercage, 8개의 소달라이트 동공, 16개의 D6R, 16개의 12-ring 그리고 32개의 6-ring(S6R)을 가지고 있다.

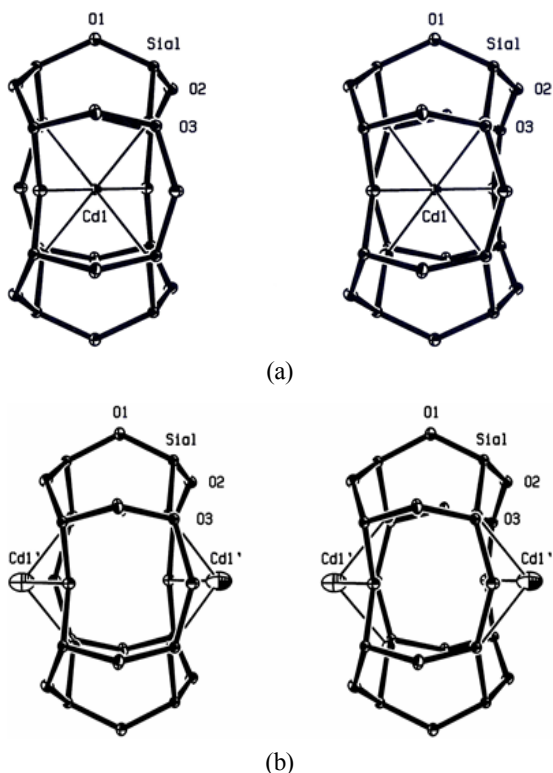


Fig. 2. Stereoviews of the double 6-rings (D6Rs) in crystals 1 and 2. Of the 16 D6Rs per unit cell, 14.5 and 15.1, respectively, are occupied by Cd(I) ions as shown in (a). The remaining D6Rs hold 2.8 and 1.3 Cd(I') ions, respectively, as shown in (b). The zeolite Y framework is drawn with heavy bonds. The coordination of Cd²⁺ ions to oxygens of the zeolite framework is indicated by light bonds. Ellipsoids of 25% probability are shown.

제올라이트 Y 골격의 음전하와 균형을 이루는 교환가능한 양이온들은 Fig. 1에 로마숫자로 나타낸 자리들에 항상 부분적 또는 모두 점유되어 있다. 양이온 자리인 I, I', II', II 그리고 III에 최대 점유될 수 있는 개수는 각각 16, 32, 32, 32개 그리고 48개이다. $Fd\bar{3}m$ 공간군을 가진 제올라이트 Y 내 site III'는 192개의 자리를 가진다(Zhu *et al.*, 1999; Bekkum *et al.*, 2001).

Crystal 1, $[Cd_{36}H_3][Si_{117}Al_{75}O_{384}]$ -FAU

단위세포 당 36.0(3) Cd²⁺ 이온은 다섯 개의 결정학적 자리인 site I, I', II' 그리고 IIa, IIb에 분포

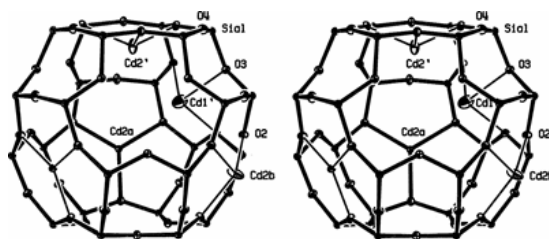


Fig. 3. Stereoview of a representative sodalite cavity in crystal 1. See the caption to Fig. 2 for other details.

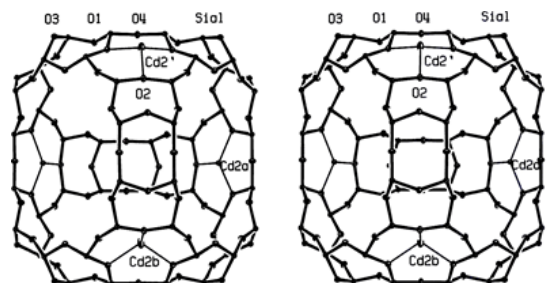


Fig. 4. Stereoview of a representative supercage in crystal 1. See the caption to Fig. 2 for other details.

되었다(Figs. 2-4).

Cd(I)인 단위세포 당 14.5(1) Cd²⁺ 이온은 site I(D6R 중앙, Fig. 2(a))에 점유되었다. 이것은 D6R의 6개 골격산소와 2.372(3) Å의 결합거리를 가지며, 문헌에 나타나 있는 이온반경의 합, 0.97 + 1.32 = 2.29 Å(Robert, 1980/1990) 보다 약간 먼 거리(0.082 Å)이다. O(3)-Cd(I)-O(3) 결합각은 89.61(12)° 그리고 90.39(12)°(Table 5)로서, 거의 완벽한 8면체(octahedral)를 이루고 있다(Fig. 2(a)).

Cd(I') 위치에 2.8(1)개의 Cd²⁺ 이온은 3개의 O(3) 면으로부터 소달라이트 안쪽으로 1.38 Å의 거리로 오목하게 들어가 있으며, O(3)-Cd(I')-O(3) 각은 89.9(5)°로 삼각평면(120°)으로부터 멀리 떨어져 있다(Figs. 2(b), 3).

단위세포 당 2.7(2)개의 Cd²⁺ 이온은 site II'(소달라이트 내 S6R 맞은편 위치, Cd(II')), Fig. 3)에 점유되었다. 이들은 S6R의 세 개의 골격산소, O(2)와 거의 삼방정계의 형태로 2.321(8) Å의 결합거리를 가지고 있었다.

Cd(IIa)와 Cd(IIb)(Site II, supercage 내 S6R 맞은편 위치)에서 13.7(5)개 그리고 2.3(4)개의 Cd²⁺ 이온들이 발견되었다(Figs. 3, 4). 이들 이온들은 세 개의 골격산소 O(2)들에 의해 만들어지는 평면

Table 7. Displacements of Atoms (Å) from 6-Ring Planes

	atom	site	crystal 1	crystal 2
			displacement	
at O(3) ^a	Cd(I)	I	-1.38	-1.34
	Cd(I')	I'	1.38	1.30
at O(2) ^b	Cd(II')	II'	-0.74	-0.80
	Cd(II) or Cd(IIa)	II	0.15	0.65
	Cd(IIb)	II	0.77	1.29

^aSite I' is near the plane of one 6-ring of a D6R; displacements into the sodalite unit are given as positive. A negative deviation indicates that the atom lies within a D6R. ^bSite II is in the supercage; displacements from its 6-rings are given as positive. A negative deviation indicates that the atom is at site II' and lies within a sodalite cavity.

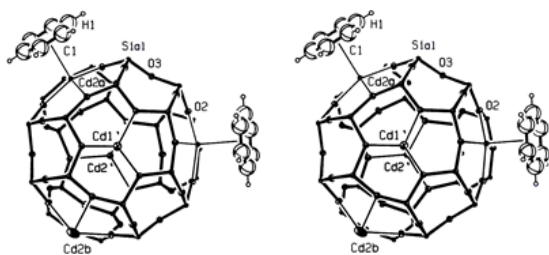


Fig. 5. Stereoview of a sodalite cavity in crystal 2 containing Benzene (C6H6). See the caption to Fig. 2 for other details.

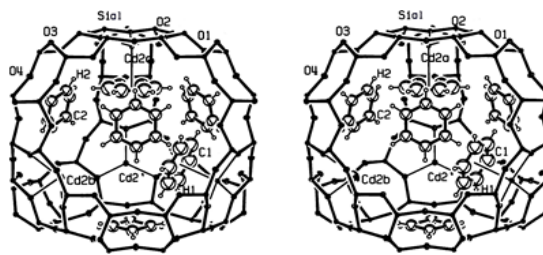


Fig. 6. Stereoview of a supercage in crystal 2 containing Benzene (C6H6). See the captions to Fig. 2 for other details.

으로부터 0.15 Å과 0.77 Å만큼 supercage 안쪽으로 치우친 위치에서 발견되었다. 해당 Cd²⁺-O(2) 결합길이는 각각 2.207(4) Å과 2.35(3) Å이었다. O(2)-Cd(IIa)-O(2) 결합각은 119.51(4)°로 삼각평면을 이루고 있었다. O(2)-Cd(IIb)-O(2)각은 108.1(18)°로, 삼각평면(120°)과는 확연하게 다르다.

Crystal 2,
[Cd₃₅(C₆H₆)₂₄H₅][Si₁₁₇Al₇₅O₃₈₄]-FAU

Crystal 2는 crystal 1과 마찬가지로 단위세포 당 35.0 Cd²⁺ 이온들이 다섯 개의 결정학적 자리에서 발견되었다.

Site I에서는 15.1(1)개의 Cd²⁺ 이온이 발견되었다. Cd(I')인 site I' 위치에서는 1.3(1)개의 Cd²⁺ 이온이 발견되었고, Cd(II')인 site II'에서는 0.7(1) Cd²⁺ 이온이 발견되었다. Site II인 Cd(IIa)와 Cd(IIb)에서 각각 17.1(1)개와 0.8(2)개의 Cd²⁺ 이온이 발견되었다.

15.1(1)개의 Cd²⁺ 이온(Cd(I))은 site I (16개의

양이온 교환가능 자리)에 거의 가득 채우고 있다 (Fig. 2(a)). 이들은 D6R의 여섯 개의 O(3) 골격산소와 2.359(3) Å의 거리로 결합하면서 팔면체 형태를 이루고 있다. 이는 문헌상에서 알려진 Cd²⁺와 O²⁻의 이온반경의 합, 0.97 + 1.32 = 2.29 Å보다 약간 먼 거리(0.069 Å)를 나타내고 있는 것이다 (Robert., 1980/1990). 이러한 양이온들의 위치는 6-ring 면으로부터 D6R 안쪽으로 1.34 Å 정도 치우친 곳임을 알 수 있다(Table 7).

1.3(1)개의 Cd²⁺ 이온(Cd(I'))은 세 개의 골격산소 O(3)와 2.350(14) Å의 결합거리를 가지고 있었다. 이것은 문헌상 알려진 이온반경의 합인 2.29 Å보다 약간 먼 결합거리를 가지고 있음을 의미한다 (Robert, 1980/1990).

17.1(1)개와 0.8(2)개의 Cd(IIa)와 Cd(IIb) 이온은 site II에서 발견되었고, 세 개의 골격산소 O(2)와 연결되어 각각 2.272(3) Å과 2.575(21) Å의 결합길이를 가지고 있다.

벤젠 분자는 결정학적으로 두 종류의 자리에서 각각 벤젠(1)(supercage 안쪽 깊숙한 3회 회전축

Table 8. Comparison of Structures of Benzene Sorption Complexes of Cd²⁺, Ca²⁺, Mn²⁺-exchanged Zeolites (FAU)^a

	Distance ^b	Occupancies at sites					Cation-O(2) (Å)	Ref
					II			
		I	I'	II'	IIa	IIb		
Cd ₄₆ (C ₆ H ₆) ₄₃ -X ^c	0.60	11	6	2	27	2.224(10)	Kim <i>et al.</i> (1998)	
Ca ₄₆ (C ₆ H ₆) ₂₈ -X ^c	0.55	16	-	-	8	2.318(7)	Yeom <i>et al.</i> (1998)	
Mn _{37.5} (C ₆ H ₆) ₂₄ -Y ^c	0.62	13.5	4	2	18	2.205(5)	Samsuzzoha <i>et al.</i> (2011)	
Cd ₃₅ (C ₆ H ₆) ₂₄ H ₅ -Y ^c	0.65	15.1	1.3	0.7	17.1	0.8	2.272(3)	This work

^aThe numbers in parentheses are the estimated standard deviations in the units of the least significant digit given for the corresponding parameter. ^bThe ion or atom extends the distance into the supercage. ^cFully dehydrated.

상)과 벤젠(2)(supercage와 supercage 사이의 12-ring 면상)로서 두 개의 흡착 자리를 가지고 있다.

벤젠(1)인 단위세포 당 17개의 벤젠 분자(102개 탄소 원자)는 방향족 고리 면이 6-ring 면과 평행하게 17개의 Cd²⁺ 이온(Cd(IIa))과 결합되어 있었다(Cd(IIa)와 벤젠분자 중심과의 거리 = 2.67 Å) (Table 6, Figs. 5, 6). 벤젠(1)은 상대적으로 높은 열적 움직임을 가지고 있는 반면 기하학적으로 이상적으로 존재하고 있다(C(1)-C(1) = 1.49(5) Å; C(1)-C(1)-C(1) = 120.00(1)°)(Table 6).

벤젠(2)인 단위세포 당 7개의 벤젠 분자(42개의 탄소 원자)는 12-ring 면 중심에 위치한다. 벤젠(2)는 3의 대칭을 가지므로 결정학적으로 12-ring 면의 단일 위치에 존재할 수 있음을 알 수 있다(C(2)-C(2) = 1.34(4) Å, C(2)-C(2)-C(2) = 118.2(13)°).

토의 및 결론

Crystal 1과 2에서 Na₇₅-Y는 pH = 3.65 조건에서 Cd²⁺ 이온으로 이온교환하여 완전히 탈수한 결과 단위세포 당 36.0(3)개와 35.0(1)개의 Cd²⁺ 이온이 발견되었다. 이는 esd (estimated standard deviations) 범위 내에서 보면 Cd_{37.5}-Y로서 완벽히 Cd²⁺ 이온으로 이온교환 되었다고 말할 수 있다. 그러나 이온교환 용액의 낮은 pH를 고려하면 제올라이트 골격 내 H⁺ 이온이 점유되었을 가능성이 존재하므로 이를 고려한 각 시료들의 단위세포 당 조성은 Cd₃₆H₃-Y(crystal 1)와 Cd₃₅(C₆H₆)₂₄H₅-Y(crystal 2)이다.

탈수된 Cd²⁺ 이온으로 교환된 제올라이트 Y의

단결정 구조분석결과 단위세포당 다섯 종류의 자리에서 Cd²⁺ 이온들이 발견되었다(Table 3과 4). 이는 다른 연구에서와 같이 낮은 pH(pH = 3.65)의 Cd²⁺ 이온교환 용액을 사용했을 때의 결과와 유사함을 알 수 있었다(Moon *et al.*, 2016). Cd_{36.5}H₂-Y (Si/Al = 1.56)의 구조분석에서는 Cd²⁺ 이온은 site I, I', II', IIa 그리고 IIb에서 각각 14.59, 2.81, 2.75, 13.7개 그리고 2.6개로 분포되었다(Moon *et al.*, 2016). 그러나 Cd₄₆-X(Si/Al = 1.09)의 경우 Cd²⁺ 이온은 site I에 16개, site II에 30개로 단지 2개의 다른 자리에서만 발견되었다(Kwon *et al.*, 1996).

벤젠 분자와 결합을 이루고 있는 Cd²⁺ 이온(site IIa)은 탈수된 Cd₃₆H₃-Y(crystal 1)의 구조와 비교했을 때 세 개의 골격산소 O(2)로부터 supercage 내부로 대략 0.50 Å 더 치우쳐서 존재하였다. Crystal 2에 있어서 supercage 안쪽으로 Cd²⁺ 이온의 이동은 벤젠 흡착 시 탈수된 Cd₃₆H₃-Y(crystal 1) 구조에서 Cd(IIa)-O(2) 결합거리가 2.207(4) Å에서 2.272(3) Å(crystal 2)으로 증가된 사실로 알 수 있다(Table 5). O(2)-Cd(IIa)-O(2) 결합각은 crystal 1에서 119.51°이었으나 crystal 2에서 112.21(7)°로 작아졌다. 이는 Cd²⁺ 이온(CdIIa)이 벤젠(1)과 상호작용하기 때문에 나타난 현상이다. 6-ring 면에 있는 O(2)로부터 Cd²⁺ 이온의 이격된 정도는 대략 0.65 Å이며, Cd₄₆-X (Kim *et al.*, 1998) (0.60 Å), Ca₄₆-X(Yeom *et al.*, 1998)(0.55 Å), Mn_{37.5}-Y(Shamsuzzoha *et al.*, 2011d)(0.62 Å)의 벤젠 흡착 복합체에서 보다 멀리 떨어져 있음을 알 수 있었다(Table 8).

벤젠(1)에서 $C_6H_6(g)$ 내 C-C 결합거리는 1.397(1) Å이었다. 벤젠 흡착 복합체 내 결합은 Cd^{2+} 이온과 영속적인 전기적 사극자모멘트(quadrupole moment) 그리고 벤젠 분자의 π 전자밀도 간 정전기적인 상호작용 때문에 나타난 것이다. 벤젠(1)의 수소(C(1)으로부터 계산된 좌표)와 골격산소 간 거리인 H(1)-O(1)는 3.154 Å으로 매우 약한 정전기적 상호작용을 하고 있었다.

벤젠(2) 분자는 여섯 개의 O(1) 골격산소와 여섯 개의 O(2) 골격산소로 구성되는 supercage의 12-ring 면상에 존재하고 있었다. 12개의 산소원자는 창 내 벤젠 분자를 위한 알맞은 환경을 조성하는데 이것은 아마도 van der Waals 힘에 의해 안정화되었기 때문일 것이다. 이상적인 벤젠(2) 위치와 동일 평면상에 있는 수소(C(2)으로부터 계산된 좌표)는 O(4)와 O(1)원자 사이로 향해있었다(Fig. 6). 벤젠(2) 분자는 벤젠 분자의 기하학적인 형태와 거의 일치하였다(Stoicheff, 1954).

벤젠(1)의 C(1)과 벤젠(2)의 C(2)간 거리는 3.41(5) Å이고 해당 수소간 거리 H(1)-H(2)는 2.322 Å이었다. 이들 거리는 supercage 안에서 벤젠 분자들이 서로 클러스터(cluster)가 형성될 수 있는 가능성을 보여주고 있었다.

사 사

이 과제는 2014년도 부산대학교 교수 국외장기 파견지원비에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- Bae, M. N. and Kim, Y. (1998) Crystal Structure of an Acetylene Sorption Complex of Dehydrated Fully Mn(II)-Exchanged Zeolite X. Bulletin of the Korean Chemical Society, 19, 1095-1098.
- Bruker-AXS (ver. 6.12), XPREP, Program for the Automatic Space Group Determination, Bruker AXS Inc., Madison, WI (2001).
- Bekkum, H. V., Flanigen, E. M., Jacobs, P. A., and Jansen, J. C. (2001) Introduction to Zeolite Science and Practice. Elsevier, 44p.
- Chon, H., Ihm, S.-K., and Uh, Y. S. (1997) Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, Amsterdam, 105, 811p.
- Choi, E. Y., Kim, Y., and Seff, K. (2002) Crystal Structure of a Mesitylene Sorption Complex of Dehydrated Fully Ca^{2+} -Exchanged Zeolite X. Sorbed Mesitylene Appears to be Significantly Nonplanar. Journal of Physical Chemistry B, 106, 5827-5832.
- Choi, E. Y., Kim, Y., Han, Y. W., and Seff, K. (2000) Structure of a cyclopropane sorption complex of dehydrated fully Mn^{2+} -exchanged zeolite X. Microporous and Mesoporous Materials, 40, 247-255.
- Cromer, D. T. (1965) Anomalous dispersion corrections computed from self-consistent field relativistic Dirac-Slater wave functions. Acta Crystallographica, 18, 17-23.
- Doyle, P. A. and Turner, P. S. (1968) Relativistic Hartree-Fock X-ray and electron scattering factors. Acta Crystallographica A, 24, 390-397.
- Ibers, J. A. and Hamilton, W. C. (1974a) International Tables for X-ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, IV, 71-98.
- Ibers, J. A. and Hamilton, W. C. (1974b) International Tables for X-ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, IV, 148-150.
- Jang, S. B., Jeong, M. S., Kim, Y., and Seff, K. (1997) Crystal Structures of Dehydrated Fully Mn^{2+} -Exchanged Zeolite X and of Its Ethylene Sorption Complex. Journal of Physical Chemistry B, 101, 9041-9045.
- Kim, Y., Yeom, Y. H., Choi, E. Y., Kim, A. N., and Han, Y. W. (1998) Crystal Structure of a Benzene Sorption Complex of Dehydrated Fully Cd^{2+} -Exchanged Zeolite X. Bulletin of the Korean Chemical Society, 19, 1222-1226.
- Kwon, J. H., Jang, S. B., Kim, Y., and Seff, K. (1996) Two Anhydrous Zeolite X Crystal Structures, $Cd_{46}Si_{100}Al_{92}O_{384}$ and $Cd_{24.5}Tl_{43}Si_{100}Al_{92}O_{384}$. Journal of Physical Chemistry, 100, 13720-13724.
- Lim, W. T., Seo, S. M., Okubo, T., and Park, M. (2010a) Crystallinity of large single crystals of FAU-type zeolites with a wide range of Si/Al ratios. Journal of Porous Materials, 18, 305-317.
- Lim, W. T., Seo, S. M., Wang, L., Lu, G. Q., and Seff, K. (2010b) Single-crystal structures of highly NH_4^+ -exchanged, fully deaminated, and fully Tl^+ -exchanged zeolite Y (FAU, Si/Al = 1.56), all fully dehydrated. Microporous and Mesoporous Materials, 129, 11-21.
- Loewenstein, W. (1954) The distribution of a aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates. American Mineralogist, 39, 92-96.
- Minor, W., Cymborowski, M., Otwinowski, Z., and Chruszcz, M. (2006) HKL-3000: the integration of

- data reduction and structure solution - from diffraction images to an initial model in minutes. *Acta Crystallographica Section D*, 62, 859-866.
- Moon, D. J., Lim, W. T., and Seff, K. (2016) Structures of the Subnanometer Clusters of Cadmium Sulfide Encapsulated in Zeolite Y: Cd₄S⁶⁺ and Cd(SHCd)₄⁶⁺. *Journal of Physical Chemistry C*, 120, 16722-16731.
- Robert, C. W. (1989/1990) *Handbook of Chemistry and Physics*, 70th ed., The Chemical Rubber Co.: Cleveland, OH, F-187p.
- Shamsuzzoha, M., Kim, Y. H., and Lim, W. T. (2011a) Single-Crystal Structures of the *o*-, *m*-, and *p*-Xylene Sorption Complexes of Fully Dehydrated, Fully Mn²⁺-Exchanged Zeolite Y (FAU). *Journal of Physical Chemistry C*, 115, 17750-17760.
- Shamsuzzoha, M., Kim, Y. H., and Lim, W. T. (2011b) Single-Crystal Structure of a Toluene Sorption Complex of Fully Dehydrated, Fully Mn²⁺-Exchanged Zeolite Y (FAU), [Mn_{37.5}(C₇H₈)₁₇][Si₁₁₇Al₇₅O₃₈₄]-FAU. *Journal of Physical Chemistry C*, 115, 24681-24687.
- Shamsuzzoha, M., Seo, S. M., Kim, Y. H., and Lim, W. T. (2011c) Preparation and single-crystal structure of mesitylene sorption complex of fully dehydrated fully Mn²⁺-exchanged zeolite Y (FAU). *Microporous and Mesoporous Materials*, 143, 326-332.
- Shamsuzzoha, M., Seo, S. M., Kim, Y. H., and Lim, W. T. (2011d) Benzene sorption complex of fully dehydrated fully Mn²⁺-exchanged zeolite Y (FAU) and its single-crystal structure. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 70, 59-68.
- Sheldon, R. A., Elings, J. A., Lee, S. K., Lempers, H. E. B., and Downing, R. S. (1998) Zeolite-catalysed rearrangements in organic synthesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 134, 129-135.
- Sheldrick, G. M. (2008) A short history of SHELX. *Acta Crystallographica A*, 64, 112-122.
- Stoicheff, B. P. (1954) High resolution Raman spectroscopy of gases. II. Rotational spectra of C₆H₆ and C₆D₆ and internuclear distances in the benzene molecule. *Canadian Journal of Physics*, 32, 339-346.
- Tanabe, K. and Hoelderich, W. (1999) Industrial application of solid acid-base catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 181, 399-434.
- Yeom, Y. H., Kim, A. N., Kim, Y., Song, S. H., and Seff, K. (1998) Crystal Structure of a Benzene Sorption Complex of Dehydrated Fully Ca²⁺-Exchanged Zeolite X. *Journal of Physical Chemistry B*, 102, 6071-6077.
- Zhu, L., Seff, K., Olson, D. H., Cohen, B. J., and Dreele, R. B. V. (1999) Hydronium Ions in Zeolites. 1. Structures of Partially and Fully Dehydrated Na₃O-X by X-ray and Neutron Diffraction. *Journal of Physical Chemistry B*, 103, 10365-10372.

Received April 25, 2017, Revised June 13, 2017, Accepted June 15, 2017, Associate Editor: Sung Keun Lee