

AlPO₄-5 분자체에서 가교 OH 그룹의 성질에 대한 구조 특성 효과: MNDO 계산

孫萬植 · 李鍾光 · 白禹鉉*

경상대학교 자연과학대학 화학과

(1993. 6. 22 접수)

The Effects of the Structural Characteristics on Properties of Their Bridging OH Groups for AlPO₄-5 Molecular Sieve: MNDO Calculations

Man-Shick Son, Chong-Kwang Lee, and U-Hyon Paek*

Department of Chemistry, Kyeongsang National University,

Chinju 660-701, Korea

(Received June 22, 1993)

요 약. AlPO₄-5 분자체의 가교 OH 그룹에 대한 성질을 AlPO₄-5 분자체의 구조 특성인 Al-O(P-O) 결합길이나 Al-O-P 결합각에 대한 관계를 알아보기 위하여 가교 (OH)₃AlOP(OH)₃와 (OH)₃AlOHP(OH)₃⁺ 덩어리를 이용하여 반경험적 MNDO 계산 방법으로 연구하였다. 가교 OH 그룹의 O-H 결합해리에너지는 Al-O(P-O) 결합길이가 증가할수록, Al-O-P 결합각이 감소할수록 알 수 있었고, 가교 OH 그룹 생성은 Al-O(P-O) 결합길이가 길고, Al-O-P 결합각이 작은 가교 산소원자에서 형성된다는 것을 알았다. 또한 Al-O-P 결합각이 증가할수록 가교 산소원자의 음의 알짜전하는 증가하나 가교 수소원자의 양의 알짜전하는 감소함을 알았다.

ABSTRACT. Semiempirical MNDO calculations are employed to study relation properties on bridging OH group with Al-O(P-O) bond length and Al-O-P bond angle of structural characteristics using bridging (OH)₃AlOP(OH)₃ and (OH)₃AlOHP(OH)₃⁺ model cluster. We know that the O-H bond dissociation energy of bridging OH group is increased with increasing Al-O(P-O) bond length and decreasing Al-O-P bond angle. The bridging OH group is formed into enlarged Al-O(P-O) bond length and shortened Al-O-P bond angle in bridging oxygen atom by a hydrogen migration. The negative net charge of bridging oxygen atom is increased with longer Al-O-P bond angle, while the positive net charge is decreased with longer Al-O-P bond angle.

서 론

제올라이트(zeolite) 및 AlPO₄-5 분자체의 가교 OH(bridging OH) 그룹은 촉매에서 매우 중요한 역할을 한다고 알려져 있다^{1,2}. 제올라이트 분자체에 대한 가교 OH 그룹에 대한 성질은 실험³ 및 이론적 계산⁴⁻⁶으로 많이 연구되었다. 제올라이트 분자체에서 가교 OH 그룹에 대한 성질은 크게 두 가지 관점에서 이론적으로 고찰하였다. 첫째는 Al-O(Si-O) 결합길이나 Al-O-Si 결합각에 대한 구조 특성이며, 두번째는 Si:Al비에 대한 화학특성이다. 한편, AlPO₄-

5 분자체에 대한 가교 OH 그룹 성질은 많이 연구되지 않은 실정이다. 최근 Paek 등⁷은 AlPO₄-5 분자체의 구조 골격인 Al-OH-P 가교와 Al 대신에 B 원자가 치환된 B-OH-P 가교 그리고 P 대신에 Si 원자가 치환된 Al-OH-Si 그룹 이온성 및 가교 안정성을 연구하였으며, 이들 가교 OH 그룹의 성질에 영향을 미치는 인자는 T-O 결합길이나 T-O-T 결합각이라는 것을 지적하였다.

본 연구에서는 AlPO₄-5 분자체의 가교 (OH)₃AlOP(OH)₃와 (OH)₃AlOHP(OH)₃⁺ 덩어리에서 가교 OH

그룹의 성질을 Al-O(P-O) 결합길이, 그리고 Al-O-P 결합각의 구조 특성에 대하여 반경험적 MNDO 계산으로 알아보았다. $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 분자체의 구조 특성인 결합길이 및 결합각의 변화에 따른 가교 OH 그룹 생성메카니즘과 가교 OH 그룹의 O-H 결합해리 에너지 그리고 가교 산소 및 가교 수소원자의 알짜 전하에 대하여 알아보았다.

이론적 방법 및 모델

$\text{AlPO}_4\text{-5}$ 분자체의 가교 OH 그룹의 성질을 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 분자체 구조 특성인 Al-O(P-O) 결합길이와 Al-O-P 결합각에 대하여 신축 및 회전모델⁷로써 $(\text{OH})_3\text{AlOP}(\text{OH})_3$ 와 $(\text{OH})_3\text{AlOHP}(\text{OH})_3^{1+}$ 하전덩어리를 사용하여 계산하였으며 계산은 MOPAC⁸ 프로그램 중에서의 MNDO⁹ 방법으로 RHF(Restricted Hartree-Fock)로 하였다. 이러한 계산은 PC(Intel 80487)/UNIX 환경에서 실행하였다.

본 계산에서의 모델 덩어리를 Fig. 1에 나타내었다. 하전 모델 덩어리에서 가교 OH 그룹을 O_b 와 H_b 로 표기하였으며, 양이온 Al^{3+} 와 P^{5+} 사이 이외의 산소 원자를 O 로 표기하였다. Fig. 1에서 보여주는 하전 모델 덩어리에서 Al 그리고 P 원자 주위의 각을 이상적인 사면체로 가정하였다. 즉, H-O-T(T=Al, P)와 O_b -T-O의 각을 109.471° 로 하였다. 하전 모델 덩어리 계산에서 사용되었던 T-O, T- O_b , O-H 그리고 O_b -H 원자간 거리와 T₁- O_b -T₂, H-O-T 그리고 O_b -T-O 각을 Table 1에 나타내었다. Table 2의 Al- O_b 그리고 P- O_b 의 결합길이는 팔호속에 나타낸 이온반경(ionic radii)의 합을 사용하여 기하학적 최적화(geometry optimization)시킨 후 구한 원자간 길이이다. Al-O(P-O) 결합길이에 대한 신축모델은 일정한 Al-

O-P 결합각에서 0.05 \AA 간격으로 증가시켰으며 결합길이 신축은 $1.73 \sim 2.18 \text{ \AA}$ ($1.33 \sim 1.83 \text{ \AA}$)까지 계산하였다. 그리고 Al-O-P 결합각에 대한 회전모델은 일정한 Al-O(P-O) 결합길이에서 5° 간격으로 증가시켰으며 결합각 회전은 $115 \sim 160^\circ$ 까지 계산하였다.

결과 및 고찰

$\text{AlPO}_4\text{-5}$ 분자체의 가교 OH 그룹에 대한 성질을 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 분자체의 구조 특성인 Al-O(P-O) 결합길이와 Al-O-P 결합각에 대하여 알아보았다. 이러한 결합길이 및 결합각의 변화에 따른 전체에너지(E_t), Al, P, O, 그리고 H_b 원자의 알짜전하(q) 그리고 가교 OH 그룹의 O-H 결합해리에너지(E_{H^+}) 계산결과를 Table 2~4에 나타내었다. Table 2~4에서 각 결합길이 및 결합각의 행(row)에서 윗 행은 $(\text{OH})_3\text{AlOP}(\text{OH})_3$ 모델 덩어리에 대한 값이고 아래 행은 $(\text{OH})_3\text{AlOHP}(\text{OH})_3^{1+}$ 모델 덩어리에 대한 값이다.

$\text{AlPO}_4\text{-5}$ 분자체의 가교 $(\text{OH})_3\text{AlOP}(\text{OH})_3$ 와 $(\text{OH})_3\text{AlOHP}(\text{OH})_3^{1+}$ 덩어리에서 Al-O(P-O) 결합길이 그리고 Al-O-P 결합각 변화에 따른 전체에너지를 Fig. 2에 나타내었다. 이들 가교 덩어리의 평형(equilibrium)에서 결합길이와 결합각 특성은 $(\text{OH})_3\text{AlOP}(\text{OH})_3$ 덩어리에서는 $1.83(\text{Al-O}) \cdot 1.53(\text{P-O}) \text{ \AA}$ 그리고 130° ($\angle \text{AlOP}$)에서 나타났고, $(\text{OH})_3\text{AlOHP}(\text{OH})_3^{1+}$ 덩어리에서는 $2.08(\text{Al-O}) \cdot 1.68(\text{P-O}) \text{ \AA}$ 그리고 145° ($\angle \text{AlOP}$)에서 나타났다. 가교 $(\text{OH})_3\text{AlOP}(\text{OH})_3$ 와 $(\text{OH})_3\text{AlOHP}(\text{OH})_3^{1+}$ 덩어리에서 결합길이와 결합각의 평형값은 Flanigen 등¹⁰이 실험적으로 결정한 값

Table 1. Interatomic distances and angles in dimeric model cluster calculations (T is Al or P atom)

	Distances (Å)	Angles (degree)
Al-O _b	1.75(1.76) ^a	
P-O _b	1.53(1.53)	
O _b -H _b	0.98 ^b	
O-H	0.96 ^b	
T-O	1.60 ^c	
Al-O _b -P		150.200 ^d
H-O-T		109.471
O _b -T-O		109.471

^aReference 15, ^bReference 13, ^cReference 16, ^dReference 10.

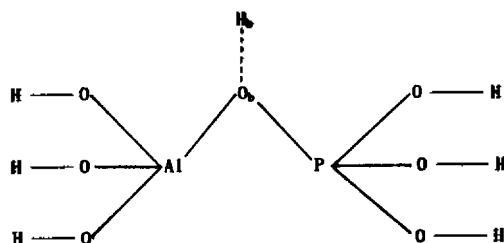


Fig. 1. Dimeric model cluster for $\text{AlPO}_4\text{-5}$ molecular sieve.

Table 2. Total energies (E_t) dissociation energies (E_{H^+}) of the bridging OH groups, and atomic net charges (q) for $(OH)_3AlOP(OH)_3$ and $(OH)_3AlOHP(OH)_3^+$ clusters with various Al-O bond distances

Al-O Bond Distance (Å)	E_t (eV)	q (Al)	q (P)	q (O)	q (H)	E_{H^+} (eV)
1.73	-2550.40	0.8472	1.3484	-0.6571		4.49
	-2554.89	0.7643	1.2803	-0.3247	0.2891	
1.78	-2550.47	0.8581	1.3449	-0.6652		4.61
	-2555.08	0.7727	1.2798	-0.3318	0.2863	
1.83	-2550.50	0.8693	1.3411	-0.6730		4.73
	-2555.23	0.7810	1.2791	-0.3387	0.2836	
1.88	-2550.48	0.8805	1.3370	-0.6805		4.84
	-2555.32	0.7893	1.2782	-0.3454	0.2809	
1.93	-2550.44	0.8917	1.3327	-0.6877		4.95
	-2555.39	0.7974	1.2773	-0.3517	0.2785	
1.98	-2550.37	0.9027	1.3283	-0.6945		5.06
	-2555.43	0.8052	1.2763	-0.3576	0.2761	
2.03	-2550.30	0.9134	1.3238	-0.7008		5.15
	-2555.45	0.8127	1.2752	-0.3630	0.2739	
2.08	-2550.21	0.9237	1.3193	-0.7067		5.29
	-2555.50	0.8196	1.2740	-0.3678	0.2718	
2.13	-2550.13	0.9334	1.3148	-0.7121		5.33
	-2555.46	0.9261	1.2728	-0.3722	0.2698	
2.18	-2550.04	0.9425	1.3104	-0.7170		5.14
	-2555.45	0.8321	1.2716	-0.3760	0.2680	

Table 3. Total energies (E_t) dissociation energies (E_{H^+}) of the bridging OH groups, and atomic net charges (q) for $(OH)_3AlOP(OH)_3$ and $(OH)_3AlOHP(OH)_3^+$ clusters with various P-O bond distances

P-O Bond Distance (Å)	E_t (eV)	q (Al)	q (P)	q (O)	q (H)	E_{H^+} (eV)
1.33	-2548.96	0.8475	1.4882	-0.6857		2.75
	-2551.71	0.7568	1.3759	-0.3614	0.3223	
1.38	-2549.71	0.8494	1.4501	-0.6813		3.24
	-2552.95	0.7600	1.3476	-0.3515	0.3131	
1.43	-2550.17	0.8507	1.4143	-0.6759		3.70
	-2553.87	0.7629	1.3226	-0.3426	0.3042	
1.48	-2550.40	0.8515	1.3800	-0.6690		4.13
	-2554.53	0.7655	1.3002	-0.3347	0.2859	
1.53	-2550.44	0.8515	1.3470	-0.6603		4.53
	-2554.97	0.7677	1.2801	-0.3276	0.2880	
1.58	-2550.34	0.8510	1.3148	-0.6494		4.90
	-2554.24	0.7696	1.2618	-0.3211	0.2805	
1.63	-2550.13	0.8498	1.2831	-0.6359		5.23
	-2555.36	0.7713	1.2448	-0.3153	0.2735	
1.68	-2549.85	0.8480	1.2516	-0.6194		5.52
	-2555.37	0.7728	1.2289	-0.3100	0.2670	
1.73	-2549.52	0.8454	1.2203	-0.6000		5.79
	-2555.31	0.7743	1.2138	-0.3053	0.2608	
1.78	-2549.15	0.8423	1.1891	-0.5773		6.03
	-2555.18	0.7759	1.1991	-0.3013	0.2551	
1.83	-2548.77	0.8384	1.1581	-0.5516		6.23
	-2555.00	0.7776	1.1848	-0.2978	0.2497	

rid orbital)로 이루고 있다고 Atkin¹¹은 밝혔다. 비등가 혼성궤도함수에서 결합성 혼성궤도함수의 s-형질(s-character, S)과 비결합성 혼성궤도함수의 s-형질(S')을 식 (1)과 (2)에 나타내었다.

$$S = \cos\theta / (\cos\theta - 1) \quad (1)$$

$$S' = (1 + \cos\theta) / (1 - \cos\theta) \quad (2)$$

(1)식과 (2)식에서 가교 산소원자의 결합성·비결합성 혼성궤도함수의 S와 S'는 <AlOP에 의존함을 알 수 있다. 가교 산소원자의 혼성궤도함수와 Al-O-P 각과의 관계를 볼 때, 가교 산소원자에 대한 결합성 혼성궤도함수의 S는 Al-O-P 각이 증가할수록 증가하지만, 비결합성 혼성궤도함수의 S'는 Al-O-P 각이 증가할수록 감소함을 알 수 있다. 본 연구의 AlPO₄-5 분자체에 대한 가교 산소원자의 결합성·비결합성 혼성궤도함수의 s-형질은 제올라이트 분자체에 대하여 Newton¹²의 반경험적 분자체도 계산과 Senchenya 등¹³의 비경험적 분자체도 계산과 일치함을 알 수 있다. 또한 에너지를 비교하여 볼 때, 가교 산소원자의 2s 궤도함수는 2p 궤도함수보다 아래쪽에 있으므로 2s 궤도함수의 전기음성도는 2p 궤도함수보다 더 크다는 것을 알 수 있으므로 가교 산소원자의 결합성·비결합성 혼성궤도함수의 전기음성도는 s-형질 그리고 Al-O-P 각과 관련이 있음을 알 수 있다. 따라서 Al-O-P 각이 증가할수록 결합성 혼성궤도함수의 전기음성도는 증가하지만 비결합성 혼성궤도함수의 전기음성도는 감소함을 알 수 있다. 가교 (OH)₃AlOP(OH)₃ 모델 덩어리에서는 Al-O-P 결합각 증가에 따라 Al과 P원자의 양의 알짜전하는 증가하고, 가교 산소원자의 음의 알짜전하도 증가하며, 그리고 가교 수소원자의 양의 알짜전하는 감소한다(Table 4). 이러한 모델 덩어리에서의 알짜전하 변화는 가교 (OH)₃AlOHP(OH)₃⁺ 모델 덩어리와 일치하고 있다. 또한 Al-O(P-O) 결합길이에 따른 Al, P, O, 그리고 H_δ 원자의 알짜전하는 다른 경향을 가짐을 알 수 있다. Al-O 결합길이가 증가할 때, Al과 가교 산소원자의 양과 음의 알짜전하는 증가하나 P와 가교 수소원자의 양의 알짜전하는 감소한다(Table 2). 그러나 P-O 결합길이가 증가할 때는 Al 원자의 양의 알짜전하만 증가하고, 그의 원자의 알짜전하는 감소한다(Table 3).

AlPO₄-5 분자체의 가교 (OH)₃AlOP(OH)₃와 (OH)₃AlOHP(OH)₃⁺ 덩어리에서 Al-O·P-O 결합길이 그리고 Al-O-P 결합각 변화에 다른 가교 OH 그룹의 O-H 결합 해리에너지는 Al-O·P-O 결합길이가 증가할수록, Al-O-P 결합각이 감소할수록 증가함을 알 수 있다. 그와 반면, 제올라이트 분자체¹³에서 가교 OH 그룹의 O-H 결합 해리에너지는 Al-O-Si 결합각이 증가하고, Al-O(Si-O) 결합길이가 감소할 때 증가한다. 이러한 사실은 AlPO₄-5 분자체와는 반대의 경향인데, 그 원인은 제올라이트 분자체와 AlPO₄-5 분자체의 골격구조 차이에 의한 것으로 볼 수 있다⁷. Al-O-P 결합각이 증가할수록, 가교 OH 그룹의 O-H 결합 해리에너지가 감소하는 것은 가교 산소원자의 비결합성 혼성궤도함수 s-형질이 감소하는 것과 일치하고 있다. 가교 OH 그룹의 Al-O·P-O 결합길이에 대한 O-H 결합세기는 Brown 등¹⁴의 원자가 합규칙(valence sum rule)과 관련이 있다는 것을 알 수 있다. Brown 등은 원자가 합규칙을 결합길이(r), 결합원자가(bond valence, S) 그리고 원자가(valence, V) 관계로서 (3)과 (4)식에 나타내었다.

$$V_i = \sum_j S_{ij} \quad (3)$$

$$S_{ij} = \exp[(r_0 - r)/B] \quad (4)$$

(3)과 (4)식에서, r₀와 B는 실험적인 값이다. 결합원자가는 결합차수로서 표현되며, 그 값은 결합세기와 관련이 있다는 것을 알 수 있다. (4)식으로부터 결

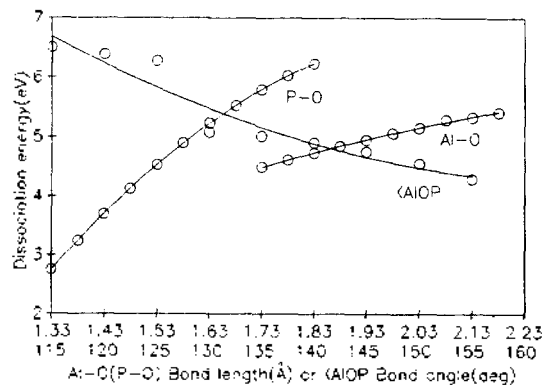


Fig. 3. Plot of dissociation energy (eV) of bridging OH group vs. Al-O (P-O) bond length and Al-O-P bond angle in bridging (OH)₃AlP(OH)₃ and (OH)₃AlOHP(OH)₃⁺ cluster for AlPO₄-5 molecular sieve.

합세기는 결합길이의 증가함에 따라 감소함을 알 수 있다. 또한, 산소원자기(V_0)는 Al-O, P-O 그리고 O-H 결합세기로 나타낼 수 있다. 즉,

$$V_0 = S_{Al} + S_P + S_H \quad (5)$$

V_0 가 일정하고 Al-O 그리고 P-O 결합길이가 변화할 때, O-H 결합의 결합세기와 결합 해리에너지는 S_{Al} (S_P)의 음의 선형관계를 이루고 있음을 알 수 있다.

결 론

$AlPO_4 \cdot 5$ 분자체의 가교 $(OH)_3AlOP(OH)_3$ 와 $(OH)_3AlOHP(OH)_3^+$ 덩어리에서 가교 OH 그룹의 성질은 Al-O(P-O) 결합길이, 그리고 Al-O-P 결합각의 구조 특성에 대하여 알아보았다. 결합길이 및 결합각의 변화에 따른 가교 OH 그룹 생성메카니즘, 원자의 알짜전하(O_b 그리고 H_b) 그리고 O-H 결합 해리에너지는 다음의 구조특성과 밀접한 관계가 있다는 것을 알았다.

1. 가교 OH 그룹 생성메카니즘: Al-O(P-O) 결합 길이가 길고, Al-O-P 결합각이 작은 가교 산소원자의 기하구조에서 가교 OH 그룹이 생성된다.
2. 원자의 알짜전하: Al-O-P 결합각이 증가함에 따라 가교 산소원자의 음의 알짜전하는 증가하나, 가교 수소원자의 양의 알짜전하는 감소한다.
3. O-H 결합 해리에너지: Al-O(P-O) 결합길이가 증가하고, Al-O-P 결합각이 감소할수록 가교 OH 그룹의 O-H 결합 해리에너지는 증가한다.

인 용 문 헌

1. A. Dyer, An Introduction to Zeolite Molecular

- Sieves, John Wiley & Sons, New York, 1986.
2. N. J. Tapp, N. B. Milestone, and D. M. Bibby, Innovation in Zeolite Materials Science (Eds. P. J. Grobet *et al.*), Elsevier, Netherlands, 1988.
 3. P. A. Jacobs, Carboniogenic Acidity of Zeolites, Elsevier, New York, 1977.
 4. S. Beran, *J. Mol. Catal.*, **21**, 233 (1984).
 5. S. Beran, *J. Mol. Catal.*, **10**, 177 (1981).
 6. S. Beran and J. Dubsy, *J. Phys. Chem.*, **83**, 2583 (1979).
 7. M. S. Son, U. H. Paek, and J. K. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, to be published (1993).
 8. J. J. P. Stewart, MOPAC Program Number 455, QCPE, Indiana University, Bloomington, Indiana.
 9. M. J. S. Dewar and W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4899 (1977).
 10. J. M. Bennett, J. P. Cohen, E. M. Flanigen, J. J. Pluth, and J. V. Smith, Intrazeolite Chemistry (Eds. G. D. Stucky and F. G. Dwyer), ACS Symp. Series 218, *Am. Chem. Soc.*, Washington, DC, p. 109, 1983.
 11. P. W. Atkins, Physical Chemistry, Oxford University, 1989.
 12. M. D. Newton, *Struct. Bonding Cryst.*, **1**, 175 (1981).
 13. I. N. Senchenya, V. B. Kazansky, and S. Beran, *J. Phys. Chem.*, **90**, 4857 (1986).
 14. I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Cryst.*, **B41**, 244 (1985).
 15. R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751 (1976).
 16. J. E. Huheey, Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity (Third Edition), New York, p. 71, 1983.