

## 금속-치환 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 분자체에서 가교 $\text{T}_1\text{-OH-T}_2$ ( $\text{T}_1 = \text{Al}$ , $\text{B}$ 그리고 $\text{T}_2 = \text{P}$ , $\text{Si}$ )에 대한 성질 : MNDO

孫萬植 · 白禹鉉\*

경상대학교 자연과학대학 화학과

(1993. 6. 2 접수)

## Properties of $\text{T}_1\text{-OH-T}_2$ ( $\text{T}_1 = \text{Al}$ , $\text{B}$ and $\text{T}_2 = \text{P}$ , $\text{Si}$ ) Bridges on Metal-Substituted $\text{AlPO}_4\text{-5}$ Molecular Sieves : MNDO Calculations

Man Shick Son and U-Hyon Paek\*

Department of Chemistry, Kyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

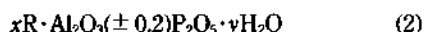
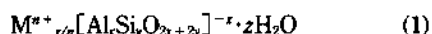
(Received June 2, 1993)

**요 약.** 알루미늄노인산염 족( $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ,  $\text{BAPO-5}$ , 그리고  $\text{SAPO-5}$ ) 분자체의 구조 골격인 가교  $\text{T}_1\text{-OH-T}_2$  ( $\text{T}_1 = \text{Al}$ ,  $\text{B}$  그리고  $\text{T}_2 = \text{P}$ ,  $\text{Si}$ ) 안정성 및 가교 OH 그룹 이온성을 연구하기 위하여 반경험적 MNDO 계산 방법으로 연구하였다. 이러한 계산은  $\text{Al-OH-P}$ ,  $\text{B-OH-P}$ , 그리고  $\text{Al-OH-Si}$  덩어리 모델로써 실행하였다.  $\text{Al-OH-P}$  가교 모델에서 Al 대신에 B 원자를 치환할 때,  $\text{B-OH-Si}$  가교에서는 변형이 우선적으로 일어났으나, P 대신에 Si 원자를 치환한  $\text{Al-OH-Si}$  가교에서는 회전이 우선적으로 일어났다. 이러한 모델 덩어리에서 OH 그룹 이온성 및 가교 안정성은  $\text{B-OH-P} < \text{Al-OH-P} < \text{Al-OH-Si}$  가교 순서로 증가하였다.

**ABSTRACT.** Semiempirical MNDO calculations are employed to study ionicity of OH groups and stability in  $\text{T}_1\text{-OH-T}_2$  bridges ( $\text{T}_1 = \text{Al}$ ,  $\text{B}$  and  $\text{T}_2 = \text{P}$ ,  $\text{Si}$ ) such as found in aluminophosphate family ( $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ,  $\text{BAPO-5}$ , and  $\text{SAPO-5}$ ) molecular sieves. Dimeric model clusters of  $\text{Al-OH-P}$ ,  $\text{B-OH-P}$  and  $\text{Al-OH-Si}$  bridges were considered. It is shown that the elongation of the T-O bond, upon replacement of Al by B, occurs preferentially by a local deformation of the Al-O-P bridge. But the elongation of the T-O bond occurs preferentially by a rotation of Al-O-Si bridge upon substitution P for Si. Also, the ionicity of OH groups and stability increase in order to  $\text{B-OH-P} < \text{Al-OH-P} < \text{Al-OH-Si}$  bridge.

### 서 론

1982년 Wilson 등<sup>1</sup>은 기존의 알루미늄노인산염(aluminosilicate) 광물인 제올라이트(zeolite) 분자체(molecular sieves)와 다른 Al 및 P 원자를 그 기초로 하여 새로운 형태의 알루미늄노인산염(aluminophosphate)인  $\text{AlPO}_4$  분자체를 합성하였다. 기존의 제올라이트 분자체와  $\text{AlPO}_4$  분자체의 화학 조성식은 (1) 식과 (2) 식과 같다.



(1)식에서  $-x$ 는 골격(-framework)의 음전하이이고,

이는 교환 가능한 양이온( $\text{M}^{x+}$ )과 동등한 알루미늄의 수  $x$ 로 이루어진 양전하와 같다. (2)식에서 R은 유기 겔(gel) 방법으로 합성할 때, 조성의 일부로서 사용되어진 아민(amine) 또는 4차 암모늄 종(ammonium species)이고  $(x+y)$ 는 골격에서 공간을 채우는데 유기물 또는 물의 양이다. 제올라이트 분자체는  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 의 비가 변화는 반면  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  분자체에서는  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 의 비가 항상 일정하다. 따라서, 제올라이트 분자체는 여러가지의 조성을 가지며, 골격이 음의 전하로 이루어 전하 중성을 이루기 위하여 그 골격의 음전하와 같은 수의 양전하를 가진 양이온이 존재한다. 이러한 제올라이트와  $\text{AlPO}_4$  분자체

Table 1. The aluminophosphate-based families of molecular sieves

Zeotype and acronym constituted of $TO_2$ , T=Metal	
1. Aluminium-phosphorus-oxygen framework	AIPO <sub>4</sub> : Al, P
2. Silicon-aluminium-phosphorus-oxygen framework	SAPO: Si, Al, P
3. Metal-aluminium-phosphorus-oxygen framework	MeAPO: Me, Al, P (Me=Co, Fe, Mg, Mn, Zn)
	EIAPO: EI, Al, P (EI=As, B, Be, Ga, Ge, Li, Ti)
4. Metal-aluminium-phosphorus-silicon-oxygen framework	MeAPSO: Me, Al, P, Si (Me=Co, Fe, Mg, Mn, Zn)
	EIAPSO: EI, Al, P, Si (EI=As, B, Be, Ga, Ge, Li, Ti)

는 골격 구조도 다르다는 것을 알 수 있다. 즉, 제올라이트 분자체는 바구니(cage)를 가지는 반면, AIPO<sub>4</sub> 분자체는 바구니 구조를 가지지 않는다. 또한, 1986년 Flanigen 등<sup>2</sup>은 알루미늄인산염에 13개의 원소(Li, Be, B, Mg, Si, Ti, Mn, Fe, Co, Zn, Ga, Ge, As) 각각을 유기물 형판(organic template)과 함께 열수 합성법(hydrothermal crystallization)으로 AIPO<sub>4</sub>족을 합성하였다. AIPO<sub>4</sub>족 분자체 합성은 이들 분자체에 대한 응용성 및 제올라이트-형(zeolite-like) 구조에 대하여 새로운 지평성을 열었다. 이들 AIPO<sub>4</sub>족 분자체에 대한 요약은 Table 1을 나타내었다.

제올라이트 분자체의 구조 골격 중 Si-O-T(T=Si, Al, B) 가교(bridge)의 성질은 실험적 방법으로 쉽게 정량화할 수 없는 단점을 지니고 있다. 이러한 실험적 단점을 보완하기 위하여 양자 역학 계산을 많이 이용하고 있는 실정이다<sup>3</sup>. 양자 역학 계산에서 이상적인 구조보다 결정학적 실구조(real structure)를 바탕으로 모델 덩어리(model cluster)를 사용하여 설명하는 것이 더 타당하지만, 몇몇 연구자들<sup>4-6</sup>은 모델 덩어리에서 이상적인 구조를 사용하여 설명하고 있다. 본 계산에서는 결정학적으로 밝혀진 AIPO<sub>4</sub>-5 구조에 대한 결정학적 데이터<sup>7</sup>를 반영하여 AIPO<sub>4</sub>-5 분자체의 구조 골격인 Al-O<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-P(O<sub>6</sub>=가교 산소, H<sub>6</sub>=가교 수소) 가교와 Al 대신에 B 원자가 치환된 B-O<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-P 가교 그리고 P 대신에 Si 원자가 치환된 Al-O<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Si 가교에 대하여 전하 분포 및 안정성을 연구하였다.

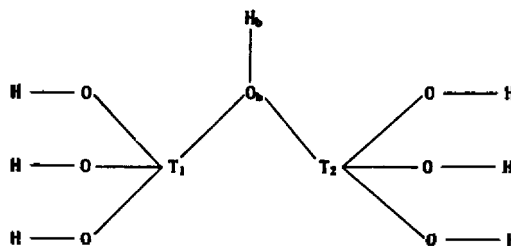


Fig. 1. Dimeric model cluster ( $T_1=Al, B$  and  $T_2=P, Si$ ).

또한 Al-O<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-P 가교에 이들 금속을 치환하여 B-O<sub>6</sub> 그리고 Si-O<sub>6</sub> 결합 길이 완화(relaxation)를 고찰하여 치환 가능한 메커니즘을 고찰하였다.

#### 이론적 방법 및 모델

AIPO<sub>4</sub>-5 분자체의 구조 골격인 Al-O<sub>6</sub>-P 가교에 대하여 Al 대신 B 원자가 치환된 B-O<sub>6</sub>-P 가교와 P 대신에 Si 원자가 치환된 Al-O<sub>6</sub>-Si 가교에 대한 치환 원리는 Flanigen 규칙(Flanigen's rule)을 따랐으며, 이들 치환된 가교의 분자체들은 BAPO-5 분자체<sup>9,10</sup>와 SAPO-5 분자체<sup>10</sup>로 알려져 있다. 최근 Choe 등<sup>11</sup>의 AIPO<sub>4</sub>-5 분자체의 Al과 P 대신에 Co 치환에 대한 연구에서, 이들 그룹은 AIPO<sub>4</sub>-5 결정 구조에서 말단 산소가 매달린 결합(dangling bond)을 가지는 모델로써 하전 덩어리를 계산하였다. 본 연구에서는 AIPO<sub>4</sub>-5 분자체의 무한계(infinite system)를 유한계(definite system)인 모델 덩어리로 한정시키기 위하여, 말단 산소 원자에 수소 원자를 도입한 점전하(point charge)<sup>12</sup>를 사용하여 모델 덩어리를 계산하였다. 모든 계산은 MOPAC<sup>13</sup> 프로그램 중에서의 MNDO<sup>14</sup> 방법으로 Restricted Hartree-Fock (RHF)로 하였다. 이러한 계산은 PC(Intel 80487)/UNIX 환경에서 실행하였다.

본 계산에서의 모델 덩어리를 Fig. 1에 나타내었다. 하전 모델 덩어리에서 양이온을 T<sub>1</sub>과 T<sub>2</sub>로 표기하였는데 T<sub>1</sub>의 양이온은 Al<sup>3+</sup>와 B<sup>3+</sup>이고 T<sub>2</sub>의 양이온은 Si<sup>4+</sup>와 P<sup>5+</sup>이다. 또한, 양이온 T<sub>1</sub>과 T<sub>2</sub> 사이의 가교(bridging) 산소를 O<sub>6</sub>로 표시하였고, 말단(terminal) 산소 원자를 O로 표기하였다. Fig. 1의 하전 모델 덩어리에서 가교 산소와 결합한 가교 수소를 H<sub>6</sub>로 표시하였으며, 말단 수소 원자를 H로 표기하였다.

Table 2. Interatomic distances and angles in dimeric model cluster calculations [T is  $T_1(Al, B)$  or  $T_2(P, Si)$  atom]

	Distances (Å)	Angles (degree)
Al-O <sub>b</sub>	1.75(1.76) <sup>a</sup>	
P-O <sub>b</sub>	1.53(1.53)	
B-O <sub>b</sub>	1.47(1.47)	
Si-O <sub>b</sub>	1.60(1.62)	
O <sub>b</sub> -H <sub>b</sub>	0.98 <sup>b</sup>	
O-H	0.96 <sup>b</sup>	
T-O	1.60 <sup>c</sup>	
$T_1-O_b-T_2$		150.200 <sup>d</sup>
H-O-T		109.471
O <sub>b</sub> -T-O		109.471

<sup>a</sup>Reference 16, <sup>b</sup>Reference 17, <sup>c</sup>Reference 13, <sup>d</sup>Reference 7.

하전덩어리 모델에서 가교 및 말단에서의 산소 및 수소의 정규 원자가(normal valence)를 2-와 1+로 하였다. 이때,  $AlPO_4$ -5 분자체와 원자가 치환된 하전덩어리 모델은  $(OH)_3AlO_3H_bP(OH)_3^+$ ,  $(OH)_3BO_3H_bP(OH)_3^+$ , 그리고  $(OH)_3AlO_3H_bSi(OH)_3^0$ 이다. 하전 모델 덩어리 계산에서,  $AlPO_4$ -5 분자체의 가교 구조인  $T_1-O_b-T_2$  ( $T_1=Al$  그리고  $T_2=P$ ) 결합각은 Bennett 등<sup>3</sup>이 X-ray 분광기로 결정한 결합각을 사용하였으며, Al 대신 B 원자가 치환된 가교 구조와 P 대신 Si 원자가 치환된 가교 구조에서의  $T_1-O_b-T_2$  결합각을 강제 가교 구조로 가정하여 결합각을  $AlPO_4$ -5 분자체의 결합각과 동일하다고 가정하였다. 또한, Fig. 1에서 보여주는 하전 모델 덩어리에서 Al, B, Si, 그리고 P 원자 주위의 각을 이상적인 사면체로 가정하였다. 즉, H-O-T ( $T=Al, P, B, Si$ )와 O<sub>b</sub>-T-O의 각을 109.471°로 하였다. T-O ( $T=Al, B, Si$  그리고 P) 결합 길이는 먼저 Al-O<sub>b</sub>, P-O<sub>b</sub>, B-O<sub>b</sub>, 그리고 Si-O<sub>b</sub>의 이온 반경의 합을 구한 다음, 이러한 이온 반경에 대하여 부분적 기하학적 최적화(partial geometry optimization) 방법으로 구하였다. 하전 모델 덩어리 계산에서 사용되어진 결합 길이와 결합각을 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 괄호속의 값은 Al-O<sub>b</sub>, B-O<sub>b</sub>, 그리고 Si-O<sub>b</sub>의 이온 반경의 합이다.

### 결과 및 고찰

$AlPO_4$ -5 분자체의 구조 골격인 Al-O<sub>b</sub>H<sub>b</sub>-P 가교에

Al 대신에 B 원자가 치환된 B-O<sub>b</sub>H<sub>b</sub>-P 가교와 P 대신에 Si 원자가 치환된 Al-O<sub>b</sub>H<sub>b</sub>-Si에서 B-O<sub>b</sub> 그리고 Si-O<sub>b</sub> 결합 길이에 대한 구조 완화(structural relaxation)에서 3가지의 가능한 T-O<sub>b</sub> ( $T=B, Si$ ) 길이 확장(distance elongation)을 고찰하였다. 이러한 3가지 가능한 모델<sup>15</sup>은 신축(stretching), 회전(rotation), 그리고 변형(deformation) 모델로서, 신축 모델은 T-O<sub>b</sub> 결합 길이가 변화하고  $T_1-O_b-T_2$  그리고 O<sub>b</sub>-T-O 결합각을 일정하게 했을 때이고, 회전 모델은 T-O<sub>b</sub> 결합 길이와  $T_1-O_b-T_2$  결합각은 변화하고 O<sub>b</sub>-T-O 결합각은 일정하게 했을 때이며, 변형 모델은 T-O<sub>b</sub> 결합 길이,  $T_1-O_b-T_2$ , 그리고 O<sub>b</sub>-T-O 결합각을 전부 변화했을 때의 모델이다. 이러한  $AlPO_4$ -5 분자체의 구조 골격인 Al-O<sub>b</sub>H<sub>b</sub>-P 가교에 B 그리고 Si 원자를 치환한 B-O<sub>b</sub>H<sub>b</sub>-P 및 Al-O<sub>b</sub>H<sub>b</sub>-Si 가교에서 신축, 회전, 그리고 변형에 대한 그 상대 완화에너지(relative relaxation energy,  $E_{rel}$ )와 O<sub>b</sub> 그리고 H<sub>b</sub>에 대한 알짜 전하를 Table 3과 4에 나타내었다. 3가지 가능한 모델에서, B-O<sub>b</sub>H<sub>b</sub>-P 및 Al-O<sub>b</sub>H<sub>b</sub>-Si 가교의 T-O<sub>b</sub> 결합 길이 변화에 따른 상대 완화에너지를 Fig. 2와 3에 나타내었다.

Fig. 2와 3에서 완화가 T-O<sub>b</sub> 결합 길이의 신축에 의하여 일어날 때, B-O<sub>b</sub>H<sub>b</sub>-P 및 Al-O<sub>b</sub>H<sub>b</sub>-Si 가교에서 가장 낮은 상대 완화에너지의 T-O<sub>b</sub> 결합 길이는 1.55 Å(B-O<sub>b</sub>)와 1.76 Å(Si-O<sub>b</sub>) 부근에 나타남을 알 수 있다. 이러한 T-O<sub>b</sub> 결합 길이는 모두 기하학적 최적화로 구한 결합 길이(B-O<sub>b</sub>=1.47 Å; Si-O<sub>b</sub>=1.60 Å)보다 더 크게 나타났음을 알 수 있다. 따라서 가장 낮은 완화에너지에서의 (Si, B)-O<sub>b</sub> 결합 길이는 모두 강제 금속-치환  $AlPO_4$ -5 분자체 골격에서 나타나지 않는 것으로, 이온 변경의 합보다 더 큰 영역에서 이상적인 완화가 일어나고 있음을 알 수 있었다. 그러나 제올라이트 분자체에 대하여 비경험적 분자체도함수 방법으로 계산한 Derouane 등<sup>15</sup>은 Si 대신에 Al 원자를 치환할 때, 가장 낮은 완화에너지에서 Al-O<sub>b</sub> 결합 길이는 이온 반경의 합의 영역에서 이상적인 완화가 일어나지만 강제 제올라이트 분자체에서는 일어나지 않는다고 보고하였다.  $AlPO_4$ -5 분자체의 Al와 P 원자 대신에 B와 Si 원자를 치환 할 때, 신축 모델에서 B-O<sub>b</sub> 및 Si-O<sub>b</sub> 결합 길이 변화에 따른 가장 높은 안정화에너지(highest stabilization

Table 3. Relative relaxation energy ( $E_{rel}$ ) and  $O_b$  and  $H_b$  charges ( $q$ ) of B- $O_b$ -P bridge in meric model cluster

B- $O_b$ (Å)	B- $O_b$ -P (deg.)	$O_b$ -B-O (deg.)	$E_{rel}$ (eV)	$q(O_b)$	$q(H_b)$
I. Stretching					
1.27	150.20	109.471	0.00	-0.1314	0.3075
1.31	150.20	109.471	-0.53	-0.1501	0.3053
1.35	150.20	109.471	-0.93	-0.1683	0.3030
1.39	150.20	109.471	-1.22	-0.1861	0.3005
1.43	150.20	109.471	-1.41	-0.2032	0.2979
1.47	150.20	109.471	-1.53	-0.2198	0.2953
1.51	150.20	109.471	-1.59	-0.2357	0.2926
1.55	150.20	109.471	-1.61	-0.2510	0.2899
1.59	150.20	109.471	-1.60	-0.2654	0.2872
1.63	150.20	109.471	-1.57	-0.2791	0.2845
II. Rotation					
1.27	150.20	109.471	0.00	-0.1314	0.3075
1.31	152.20	109.471	-0.41	-0.1469	0.3000
1.35	154.20	109.471	-0.68	-0.1617	0.2923
1.39	156.20	109.471	-0.83	-0.1757	0.2843
1.43	158.20	109.471	-0.88	-0.1888	0.2762
1.47	160.20	109.471	-0.84	-0.2009	0.2679
1.51	162.20	109.471	-0.73	-0.2119	0.2595
1.55	164.20	109.471	-0.61	-0.2218	0.2510
1.59	166.20	109.471	-0.38	-0.2305	0.2425
1.63	168.20	109.471	-0.14	-0.2381	0.2340
III. Deformation					
1.27	150.20	109.471	0.00	-0.1314	0.3075
1.31	152.20	108.471	-0.43	-0.1474	0.2997
1.35	154.20	107.471	-0.71	-0.1625	0.2917
1.39	156.20	106.471	-0.88	-0.1768	0.2835
1.43	158.20	105.471	-0.94	-0.1901	0.2751
1.47	160.20	104.471	-0.93	-0.2023	0.2666
1.51	162.20	103.471	-0.85	-0.2134	0.2580
1.55	164.20	102.471	-0.72	-0.2233	0.2493
1.59	166.20	101.471	-0.55	-0.2319	0.2406
1.63	168.20	100.471	-0.35	-0.2392	0.2320

energy)는 B- $O_b$  및 Si- $O_b$  결합 길이당 각각 1.61 eV (36.99 kcal·mol<sup>-1</sup>)와 2.97 eV(68.24 kcal·mol<sup>-1</sup>) 값을 가진다는 것을 알 수 있다. 따라서, Al- $O_b$ H<sub>b</sub>-P 가교에서 P 대신에 Si 원자 치환이 Al 대신에 B 원자 치환보다 안정화에너지가 약 1.8배가 더 크다는 것을 알 수 있다. B- $O_b$ H<sub>b</sub>-P 및 Al- $O_b$ H<sub>b</sub>-Si 가교에서 회전 및 변형으로 완화가 일어날 때, 가장 낮은 상태 에너지에서 B- $O_b$  및 Si- $O_b$  결합 길이는 각각 1.43 Å과 1.68 Å에서 나타났다. 이러한 T- $O_b$  결합 길이는 각

Table 4. Relative relaxation energy ( $E_{rel}$ ) and  $O_b$  and  $H_b$  charges ( $q$ ) of Al- $O_b$ -Si bridge in dimeric model cluster

Si- $O_b$ (Å)	Al- $O_b$ -Si (deg.)	$O_b$ -Si-O (deg.)	$E_{rel}$ (eV)	$q(O_b)$	$q(H_b)$
I. Stretching					
1.40	150.20	109.471	0.00	-0.4770	0.2661
1.44	150.20	109.471	-0.78	-0.4739	0.2605
1.48	150.20	109.471	-1.41	-0.4710	0.2551
1.52	150.20	109.471	-1.91	-0.4691	0.2508
1.56	150.20	109.471	-2.29	-0.4680	0.2451
1.60	150.20	109.471	-2.57	-0.4677	0.2404
1.64	150.20	109.471	-2.79	-0.4681	0.2359
1.68	150.20	109.471	-2.90	-0.4691	0.2315
1.72	150.20	109.471	-2.96	-0.4707	0.2274
1.76	150.20	109.471	-2.97	-0.4729	0.2234
1.80	150.20	109.471	-2.94	-0.4756	0.2195
1.84	150.20	109.471	-2.87	-0.4787	0.2157
II. Rotation					
1.40	150.20	109.471	0.00	-0.4770	0.2661
1.44	152.20	109.471	-0.68	-0.4715	0.2574
1.48	154.20	109.471	-1.22	-0.4661	0.2487
1.52	156.20	109.471	-1.62	-0.4615	0.2400
1.56	158.20	109.471	-1.92	-0.4579	0.2314
1.60	160.20	109.471	-2.11	-0.4550	0.2229
1.64	162.20	109.471	-2.22	-0.4530	0.2145
1.68	164.20	109.471	-2.26	-0.4518	0.2063
1.72	166.20	109.471	-2.24	-0.4513	0.1982
1.76	168.20	109.471	-2.18	-0.4516	0.1903
1.80	170.20	109.471	-2.07	-0.4525	0.1825
1.84	172.20	109.471	-1.93	-0.4540	0.1749
III. Deformation					
1.40	150.20	109.471	0.00	-0.4770	0.2661
1.44	152.20	108.471	-0.67	-0.4719	0.2570
1.48	154.20	107.471	-1.20	-0.4670	0.2478
1.52	156.20	106.471	-1.60	-0.4630	0.2387
1.56	158.20	105.471	-1.89	-0.4600	0.2297
1.60	160.20	104.471	-2.08	-0.4580	0.2208
1.64	162.20	103.471	-2.18	-0.4569	0.2120
1.68	164.20	102.471	-2.22	-0.4566	0.2034
1.72	166.20	101.471	-2.20	-0.4573	0.1949
1.76	168.20	100.471	-2.13	-0.4587	0.1866
1.80	170.20	99.471	-2.03	-0.4609	0.1784
1.84	172.20	98.471	-1.89	-0.4638	0.1703

각의 이온 반경의 합과 유사하다는 것과 알 수 있다. Al- $O_b$ H<sub>b</sub>-P 가교에서 Al 대신에 B 원자가 치환될 때는 변형이 회전보다 더 쉽게 일어남을 알 수 있고, P 대신에 Si 원자가 치환될 때는 회전이 변형보다

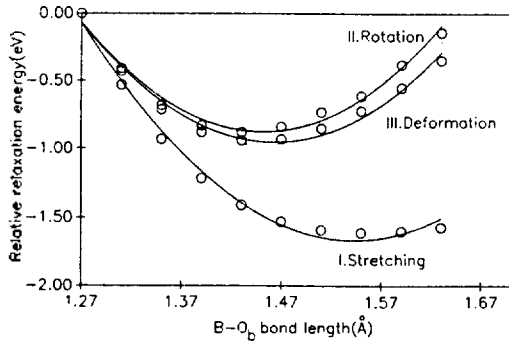


Fig. 2. Relative relaxation energy in the  $\text{B-O}_6\text{H}_6\text{-P}$  model cluster.

더 쉽게 일어남을 알 수 있다. 이러한 차이는  $\text{B}^{3+}$ 와  $\text{Si}^{4+}$  이온 주위의 배위 환경인 산소 원자의 영향에 의하여 달라진다고 볼 수 있다.  $\text{T-O}_6$  결합 길이 변화에 따른 회전·변형 모델로부터,  $\text{Al}^{3+}$  대신에  $\text{B}^{3+}$  이온으로 치환될 때의 재구조(restructure)를 이루는 가장 가능한 모델은 변형이며,  $\text{P}^{5+}$  대신에  $\text{Si}^{4+}$  이온으로 치환될 때의 재구조를 이루는 가장 가능한 모델은 회전임을 알 수 있다.

Table 3과 4의  $\text{T-O}_6$  결합 길이 변화와  $\text{T}_1\text{-O}_6\text{-T}_2$  결합각 변화에 따른 가교 산소 원자와 가교 수소 원자의 전하를 살펴보면, 신축·회전·변형 모델의  $\text{T-O}_6$  결합 길이가 증가하고  $\text{T}_1\text{-O}_6\text{-T}_2$  결합각이 증가할수록 가교 수소 원자의 양전하는 감소함을 알 수 있다. 그리고 회전·변형 모델에서  $\text{T}_1\text{-O}_6\text{-T}_2$  결합각이 증가함에 따라  $\text{B-O}_6\text{-P}$  가교에서 가교 산소 원자의 음전하는 증가하나,  $\text{Al-O}_6\text{-Si}$  가교에서는  $\text{Si-O}_6$  평형길이를 전·후로 하여 그 음전하는 감소에서 증가로 변하고 있음을 알 수 있다. 이들 가교 OH 그룹에서 가교 산소 원자와 가교 수소 원자의 전하는 가교 구조인  $\text{T-O}_6$  결합 길이와  $\text{T}_1\text{-O}_6\text{-T}_2$  결합각의 구조적인 특성에 따라 변한다는 것을 알 수 있다.

$\text{AlPO}_4\text{-5}$ 와 금속-치환  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  분자체의 구조 골격인  $\text{Al-O}_6\text{H}_6\text{-P}$ ,  $\text{B-O}_6\text{H}_6\text{-P}$ , 그리고  $\text{Al-O}_6\text{H}_6\text{-Si}$  가교에서  $\text{T}_1$ ,  $\text{T}_2$ ,  $\text{O}_6$  그리고  $\text{H}_6$  원자에 대한 알짜 전하를 Table 5에 나타내었다.  $\text{Al-O}_6\text{H}_6\text{-P}$  가교에 Al 대신에 B 원자를 치환했을 때, B 원자의 양전하는 Al 원자의 양전하의 약 13%임을 알 수 있다. 그리고 P 대신에 Si 원자를 치환했을 때, P 원자의 양전하는 Si 원자의 양전하의 약 78%임을 알 수 있다. 이러한

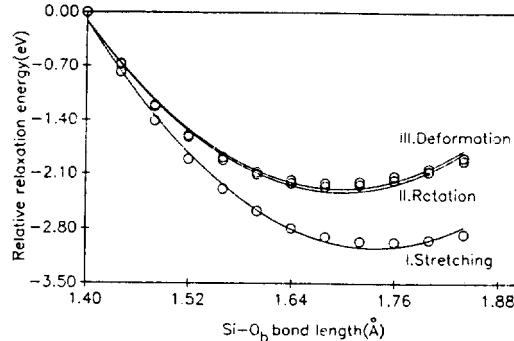


Fig. 3. Relative relaxation energy in the  $\text{Al-O}_6\text{H}_6\text{-Si}$  model cluster.

Table 5. Atomic net charges of  $\text{T}_1\text{-O}_6\text{-T}_2$  bridges in dimeric model clusters

Atoms	Bridges		
	$\text{Al-O}_6\text{-P}$	$\text{B-O}_6\text{-P}$	$\text{Al-O}_6\text{-Si}$
$\text{T}_1^a$	0.7677	0.0960	0.8238
$\text{T}_2^b$	1.2801	1.2885	1.6419
$\text{O}_6$	-0.3276	-0.2198	-0.4677
$\text{H}_6$	0.2880	0.2953	0.2404

<sup>a</sup> $\text{T}_1$  is Al or B atom. <sup>b</sup> $\text{T}_2$  is P or Si atom.

양전하의 비는 원자의 전기음성도 크기와 일치하고 있음을 알 수 있다. 특히,  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  분자체의 Al 대신에 B 원자를 치환할 때 B 원자의 전기음성도( $\chi_B=2.04$ )는 Al 원자의 전기음성도( $\chi_{Al}=1.61$ )보다 더 크기 때문에 B 원자의 알짜 전하는 Al 원자의 알짜 전하보다도 더 작다는 것을 알 수 있고,  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  분자체의 P 대신에 Si 원자를 치환할 때 P 원자의 전기음성도( $\chi_P=2.19$ )는 Si 원자의 전기음성도( $\chi_{Si}=1.90$ )보다 더 크기 때문에 P 원자의 알짜 전하는 Si 원자의 알짜 전하보다도 더 작다는 것을 알 수 있다. 따라서  $\chi_B/\chi_{Al}$  ( $\chi_P/\chi_{Si}$ )의 전기음성도 비가 증가함에 따라  $q_B/q_{Al}$  ( $q_P/q_{Si}$ )의 양전하 비는 감소함을 알 수 있었다. 이러한 사실로부터,  $\text{Al-O}_6$  결합은  $\text{B-O}_6$  결합보다 이온성이 더 크고,  $\text{Si-O}_6$  결합은  $\text{P-O}_6$  결합보다 이온성이 더 크다는 것을 알 수 있다. 또한,  $\text{Al-O}_6\text{H}_6\text{-P}$ ,  $\text{B-O}_6\text{H}_6\text{-Si}$  그리고  $\text{Al-O}_6\text{H}_6\text{-Si}$  가교에서 가교 산소 원자와 가교 수소 원자 사이의 전하 차이로부터 가교 OH 그룹에 대한 극성을 알 수 있다. 이러한 극성의 차이가 클수록 이온성이 더 크다는 것을 알 수 있다. 가교 모델에서 가교 OH 그룹의

Table 6. Relative heat of formations ( $\Delta E_f$ ) of  $T_1$ - $O_b$ - $T_2$  bridges in dimeric model clusters

	Bridges		
	Al- $O_b$ -P	B- $O_b$ -P	Al- $O_b$ -Si
$\Delta E_f(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	0.00	42.07	-288.19

극성은  $B-O_bH_b-P < Al-O_bH_b-P < Al-O_bH_b-Si$  순으로 증가하고 있다. 이들 가교 OH 그룹은 알루미늄이온 산염 즉 광물에 수소가 첨가된 상태에서 Brønsted 자리에 대한 산도(acidity)의 정보를 가져다 준다.

Al- $O_bH_b$ -P, B- $O_bH_b$ -P, 그리고 Al- $O_bH_b$ -Si 가교에 대한 상대적 생성열( $\Delta E_f$ )을 Table 6에 나타내었다. 이러한 상대적인 생성열은 먼저  $AlPO_4$ -5 분자체의 Al- $O_b$ -P 가교 구조에 대한 생성열( $\Delta E_f$ )을 구하고 Al 대신에 B 원자가 치환된 가교 구조와 P 대신에 Si 원자가 치환된 가교 구조에 대한 각각의 생성열을 구한 다음, Al- $O_b$ -P 가교 구조의 생성열과 치환된 가교 구조의 생성열과의 차이로써 구하였다. 즉,

$$\Delta E_f = E_f(Al-O_b-P) - E_f(B-O_b-P)$$

$$\text{또는, } \Delta E_f = E_f(Al-O_b-P) - E_f(Al-O_b-Si)$$

$AlPO_4$ -5 분자체에 대한 가교 구조의 생성열과 치환된 가교 구조의 생성열로부터, 수소가 첨가된 B- $O_bH_b$ -P 가교 구조는 Al- $O_bH_b$ -P 가교 구조보다 약 42 kcal·mol<sup>-1</sup> 불안정하고, Al- $O_bH_b$ -Si 가교는 Al- $O_bH_b$ -P 가교보다 약 288 kcal·mol<sup>-1</sup> 더 안정하다는 것을 알 수 있다. 3가지 가교 구조 모델 당어리에 대한 상대적 안정도는 B- $O_bH_b$ -P < Al- $O_bH_b$ -P < Al- $O_bH_b$ -Si 순서로 증가함을 알 수 있다. 또한,  $AlPO_4$ -5 분자체의 Al- $O_bH_b$ -P 가교 구조에서 Al 대신에 B 원자를 치환하면 불안정한데, 이는 Derouane 등<sup>15</sup>이 제올라이트 분자체의 Al- $O_bH_b$ -Si 가교 구조에서 Al 대신 B 원자를 치환하여 계산한 결과와 일치하고 있다.  $AlPO_4$ -5와 제올라이트 분자체에서 특이한 사실은,  $AlPO_4$ -5 분자체와 제올라이트 분자체의 골격 구조는 다르지 만은 각각의 가교 구조에 대한 상대적 안정도는 같다는 사실을 본 연구에서는 알 수 있었다.

## 결 론

$AlPO_4$ -5 분자체의 구조 골격인 Al- $O_bH_b$ -P 가교에 Al 대신에 B 원자가 치환된 B- $O_bH_b$ -P 가교와 P 대신에 Si 원자가 치환된 Al- $O_bH_b$ -Si 가교에 대하여 치환 가능한 메카니즘, 가교 OH 그룹에 대한 이온성, 그리고 3가지 구조 모델에 대한 안정성을 하전 모델 당어리로 알아보았다. 이러한 결과를 요약하면, 다음과 같다.

1. 치환 가능한 메카니즘: Al- $O_bH_b$ -P 가교에서 Al 대신에 B 원자가 치환된 B- $O_bH_b$ -P 가교에서는 변형 모델이 우선적으로 일어나며, P 대신에 Si 원자가 치환된 Al- $O_bH_b$ -Si 가교에서는 회전 모델이 우선적으로 일어난다.
2. 가교 OH 그룹에 대한 이온성 크기: B- $O_bH_b$ -P < Al- $O_bH_b$ -P < Al- $O_bH_b$ -Si 순서로 증가한다.
3. 구조 모델에 대한 안정성 크기: B- $O_bH_b$ -P < Al- $O_bH_b$ -P < Al- $O_bH_b$ -Si 순서로 증가한다.

## 인 용 문 헌

1. Wilson, S. T.; Lok, B. M.; Messina, C. A.; Cannan, T. R.; Flanigen, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146.
2. Flanigen, E. M.; Lok, B. M.; Patton, L.; Wilson, S. T. In *New Development in Zeolite Science and Technology*; Murakami, Y.; Iijima, A.; Warddd, J. W., Eds.; Elsevier: 1986; p 103.
3. Sauer, J.; Zahradnik, R. *Int. J. Quantum Chem.* **1984**, *26*, 793.
4. Sauer, J.; Hozba, P.; Zahradnik, R. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 3318.
5. Hass, E. C.; Mezey, P. C.; Plath, P. J. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1981**, *76*, 389.
6. Mortier, W. J.; Sauer, J.; Lercher, J. A.; Noller, H. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 905.
7. Bennett, J. M.; Cohen, J. P.; Flanigen, E. M.; Pluth, J. J.; Smith, J. V. In *Intrazeolite Chemistry*; Stucky, G. D.; Dwyer, F. G., Eds.; ACS Symp. Series 218, Am. Chem. Soc.: Washington, D. C., 1983; p 109.
8. Flanigen, E. M.; Patton, R. L.; Wilson, S. T. In *Innovation in Zeolite Materials Science*; Grobet, P. J., Ed.; Elsevier Science: Amsterdam, 1988; p 13.
9. Qui, S.; Tian, W.; Pang, W.; Sun, T.; Jiang, D.

- Zeolites* 1991, 11, 371.
10. Lok, B. M. et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 6092.
  11. Choen, S. J.; Park, D. H.; Huh, D. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* 1993, 14, 55.
  12. Son, M. S.; Paek, U. H.; Lee, K. H. *J. Korean Chem. Soc.* 1992, 36, 477.
  13. Stewart, J. J. P. *MOPAC Program Number 455*; QCPE, Indiana University, Bloomington, Indiana.
  14. Dewar M. J. S.; Thiel, W. J. *Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 4899.
  15. Derouane, E. G.; Fripiat, J. G. *J. Phys. Chem.* 1987, 91, 145.
  16. Shannon, R. D. *Acta Cryst.* 1976, A32, 751.
  17. Senchenya, I. N.; Kazansky, V. B.; Beran, S. J. *Phys. Chem.* 1986, 90, 4857.