

실리카 수산기의 산성에 관한 양자화학적 해석

김 명 철

경일대학교 교양학부

(1996년 11월 28일 접수, 1997년 3월 14일 채택)

Quantum Chemical Calculations of Silica Hydroxyls as Acid Site

Myung Chul Kim

College of General Education, Kyungil University, kyungsan 712-701, Korea

(Received November 28, 1996, Accepted March 14, 1997)

요 약 : 실리카 표면 수산기를 나타내는 분자모델에 대해 CNDO/2계산을 수행하여 Wiberg결합차수, 전체에너지, LUMO에너지, 쌍극자모멘트 및 형식전하를 얻었다. 제안된 모델들의 Brönsted산성도는 Wiberg결합차수를 이용하여 서술하였다. 계산된 결합차수값들은 수소결합에 따라 큰 차이를 나타내었다. 그러나 실리카 표면수산기의 Lewis산성도는 수산기의 구조와 무관하였다.

Abstract : The CNDO/2 calculations have been applied on cluster models for the representative hydroxyls on silica surface to get Wiberg bond orders, total energies, LUMO energies, dipole moments, and formal charge densities. The Brönsted acidities of suggested models for the hydroxyls were explained in terms of Wiberg bond orders. The calculated bond orders of cluster models have been changed remarkably according to the hydrogen bond. However the Lewis acidities of terminal hydroxyls on silica surface were not related to the structure of hydroxyls.

1. 서 론

화학공업에서 촉매 및 촉매지지체로 사용되고 있는 실리카는 고체산 활성점[1]이나 흡착자리[2]로서의 표면 수산기를 가지고 있어서 이에 관한 많은 연구가 행해지고 있다. 주로 적외선 분광법(I.R. spectroscopy)[3~5]과 고체핵자기공명 분광법(Solid NMR spectroscopy)[6~8] 등의 분광학적 방법과 승온탈착법(Temperature Programmed Desorption method)[9]과 흡착열측정법(Calorimetry Adsorption method)[1]등의 열량측정법이 이용되고 있다. 지금까지의 연구들을 통해 실리카 표면의 수산기는 독립된 수산기(isolated hydroxyls), 같은 자리[10]수산기(geminal hydroxyls) 및 다양하게 수소 결합된 수산기들(perturbed hydroxyls)의 형태로 존재함이 알려져 있다[11~13]. 그러나 기존의 결과들은 이들 수산기의 형태에 관한 예측일 뿐 고체산으로서의 촉매능에 관한 구체적인 특성을 구조적으로 해석하기가 미흡

한 점이 있었다. 이를 보완하기 위하여 1980년대 초엽부터 S. Beran[14]등이 시도한 양자화학적 해석은 제올라이트와 같은 고체산 촉매물질의 구조적 특성을 이론화학적으로 설명한 것인데, 실리카에 대해서도 최근 들어 분자궤도법을 이용한 이러한 연구방법이 활발히 진행되고 있다[15, 16]. 그러나 최근의 이런 연구법들이 10원자 안팎의 모델분자를 대상으로 하는 Ab Initio 분자법[16]이나 AM1(Austin Model 1)[17]등을 이용하여 수행됨으로써 30여 원자로 구성되는 실리카 표면 수산기의 분자모델에 대해 적용하기에는 어려움이 있다. 따라서 본 연구에서는 반경험적 분자궤도법[18]을 이용하여 지금까지 알려진 실리카 표면 수산기들의 형태에 따른 각각의 분자모델을 설정하고 이에 대한 양자화학적 계산을 수행하고자 한다. 또한 이를 통해 각 수산기의 형태에 따른 산성도의 차이와 구조적 안정성 및 극성들을 이론화학적으로 설명하고자 한다.

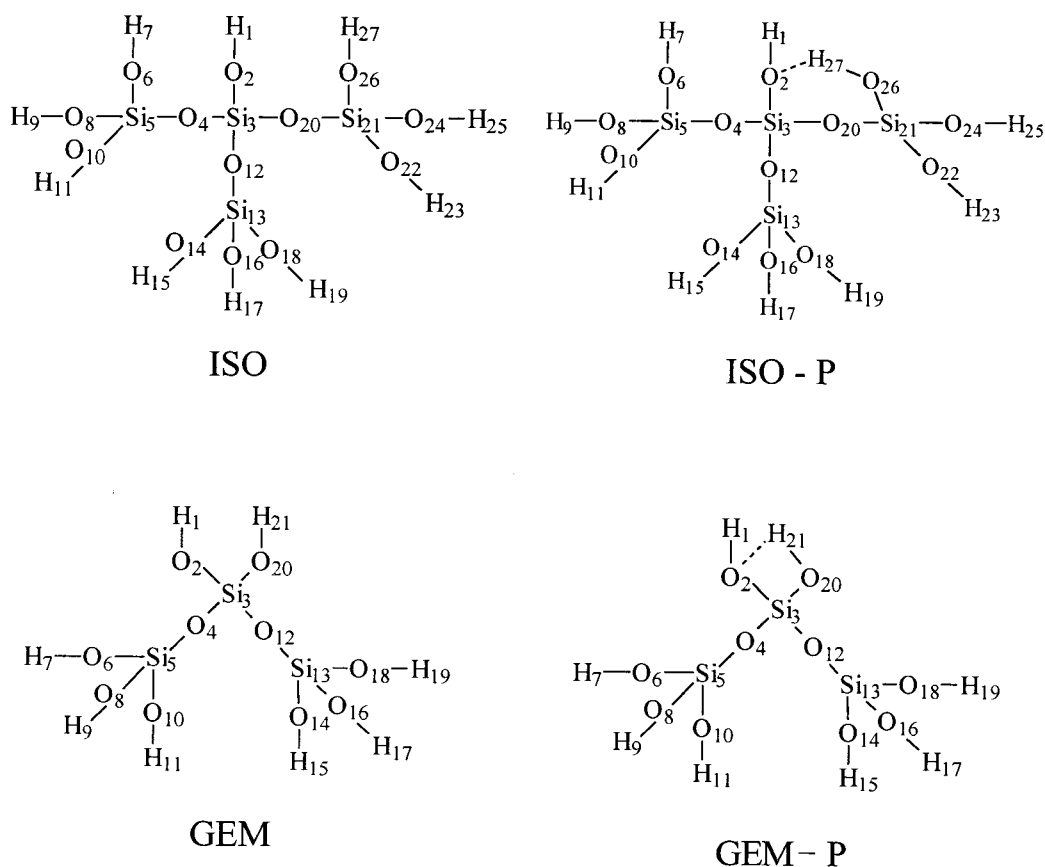


Fig. 1 Schematic depictions of cluster models of silica hydroxyls, isolated(ISO), perturbed isolated(ISO-P), geminal(GEM), and perturbed geminal(GEM-P).

2. 계산 및 모델

양자화학 계산을 위한 분자모델의 설정은 지금까지 알려진 표면 수산기의 형태[1, 11~13, 19, 20]를 근거로 하여 독립수산기(isolated, ISO), 같은 자리 수산기(geminal, GEM), 또한 이들 각각의 수소결합된 형태인 방해받는 독립수산기(perturbed isolated, ISO-P)와 방해받는 같은 자리 수산기(perturbed geminal, GEM-P)의 4가지 구조를 그 대상으로 하였다. 계산을 위해 수소를 말단화시킨[21]분자 cluster모델의 구조를 Fig.1에 나타내었다.

분자모델들의 기하학적 구조는 실리카에 대한 X-ray 자료와 최근 연구결과들[16, 22]을 통해 정하였으며, Fig.1에서의 임의번호는 계산시 원자들간의 구분을 위한 것이다. 각각의 분자식은 $\text{Si}_4\text{O}_{13}\text{H}_{10}$ (ISO, ISO-P)와 $\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{H}_8$ (GEM, GEM-P)이다.

양자화학계산에 사용된 컴퓨터 프로그램은 Pople의 표

준 CNDO/2법[23]으로 구성된 QCPE(Quantum Chemical Program Exchange), No.261 및 No.389이며, 좌표설정용 위해서는 No.261을 사용하였다. 계산시 허용된 전자궤도는 Dubsy 등이 이미 s, p 궤도만의 경우와 d 궤도 포함시를 비교하여 결과의 차이가 없음을 보고한 바 있어[24] s, p basis를 적용했으며, 자기일치장(Self Consistent Field, SCF)의 전자에너지 수렴한계는 1.0×10^{-4} a.u로 하였다. 계산을 수행한 컴퓨터는 HP-9000 및 pentium PC 기종이었다.

3. 결과 및 고찰

설정된 분자모델들의 B산성도(Brønsted Acidity)[1]과 골격내 원자간 결합강도를 알아보기 위하여 Wiberg 결합차수(bond order, P)[25]를 계산하고 그 결과를 Table. 1에 나타내었다.

표면수산기내의 산소와 수소원자간 결합의 결합차수

Table. 1. CNDO/2 Wiberg Bond Orders(P) of Cluster Models

	ISO	ISO-P	GEM	GEM-P
P(1-2)	0.90	0.88	0.90	0.91
P(2-3)	1.28	0.98	1.27	0.85
P(2-21)	0.00	0.06	0.00	0.23
P(2-27)	0.00	0.22		
P(3-4)	1.18	1.17	1.18	1.18
P(3-12)	1.20	1.23	1.18	1.27
P(3-20)	1.17	1.20	1.27	1.45
P(4-5)	1.25	1.25	1.25	1.28
P(5-6)	1.27	1.27	1.24	1.23
P(6-7)	0.91	0.91	0.91	0.91
P(12-13)	1.24	1.24	1.25	1.29
P(20-21)	1.24	1.13	0.90	0.48
P(21-26)	1.27	1.39		
P(26-27)	0.91	0.56		

는 P(1-2)로서 인접수산기와 수소결합전후를 통해 독립수산기의 경우, 0.90과 0.88이며, 같은 자리 수산기의 경우, 0.90과 0.91의 값을 가지므로써 결합강도상의 변화가 거의 없음을 볼 수 있다. 이는 'isolated vicinal hydroxyls'[26]이라고 불리는 이 수산기의 결합강도가 이웃 수산기와 수소결합에 의해 약화되지 않는다는 것이다. 그러나 수소결합을 형성한 다른 한쪽의 수산기는 결합력의 큰 감소를 볼 수 있는데, 독립수산기의 경우는 P(26-27)값이 0.91에서 0.56으로, 같은 자리 수산기의 경우에도 P(20-21)이 0.90에서 0.48로 작아졌음을 볼 수 있다. 'Bounded vicinal hydroxyls'라고 불리우는[25] 이 수산기들은 Fig.1에서와 같이 수산기내부의 수소 원자가 이웃 수산기의 산소원자와 수소결합하는 형태인데 내부의 산소원자와 수소원자간 결합력이 이웃 수산기와 수소결합을 통해 40~50%정도 감소함으로써 실리카의 표면산성을 지배하고 있음을 알 수 있다. 즉 실리카 내부의 산소와 수소원자간 결합력이 약할 수록 수소가 쉽게 제공할 수 있기 때문이다(B산성이 크다). 결합차수상의 O-H결합력만을 비교한다면, 0.48로서 가장 작은 값을 갖는 수소결합된 같은 자리 수산기(GEM-P)의 'bounded vicinal hydroxyls'가 가장 큰 B산성을 가지며, 0.56의 값을 갖는 수소결합된 독립수산기(ISO-P)의

'bounded vicinal hydroxyls'는 두 번째이고, 수소결합을 형성하지 않는 상태인 독립수산기와 같은 자리 수산기 그 자체는 0.90정도로써 가장 낮은 B산성을 가진다고 말할 수 있다.

이와 관련하여 이들 수산기와 연결되어 있는 Si-O결합의 경우, 가장 심한 O-H결합력 감소를 가져왔던 GEM-P 모델에서는 P(3-20)이 1.45로서 수소결합전의 결합차수값인 1.27보다 오히려 증가했음을 볼 수 있다. 이 같은 경향은 ISO-P모델에서도 볼 수 있는데 P(21-26)이 1.27에서 1.39로 역시 증가하였다.

이것은 산소원자를 중심으로한 H-O-Si 결합에 있어서, H원자가 새롭게 형성된 수소결합의 중심이 되므로써 기존 H-O 결합의 전자밀도는 낮아지고 O-Si간 전자밀도는 증가함에 기인된 것이라고 여겨진다. 그러나 이와는 반대로 말단 수산기 내부의 산소원자가 수소결합의 중심이 될 경우, H-O-Si 결합중 O-Si 결합력이 현저히 약해짐을 P(2-3)의 수치를 통해 볼 수 있다. 즉 새로운 결합의 생성으로 인해 산소원자 주위의 전자밀도가 낮아지므로써 O-Si간 결합력도 약해짐을 알 수 있다.

각 분자모델의 내부 Si-O 결합의 결합력을 나타내는 P(3-4), P(3-12), P(4-5) 및 P(5-6)등은 그 값이 1.2정도로 일정하여 표면산성과 말단 수산기의 수소결합여부에 영향을 받지 않고 구조적으로 안정되어 있음을 보여주고 있다.

한편 이웃하는 수산기사이에 형성된 수소결합의 강도는 결합차수상으로 독립수산기의 경우를 나타내는 P(2-27)이 0.22, 같은 자리 수산기를 나타내는 P(2-21)은 0.23로서 일반적인 수산기내 산소와 수소 원자간 결합력에 비해 1/4정도임을 알 수 있다.

이와 더불어 표면 수산기들의 구조적 특성에 따른 L산성도, 안정성 및 극성정도등을 알아보기 위하여 각 모델분자들의 최저비점유분자궤도(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)에너지(E_{LUMO})와 전체에너지(total energy, E_t) 및 쌍극자모멘트(dipole moment, D.M)를 계산하고 그 결과를 Table. 2에 수록하였다.

먼저 최저비점유분자궤도에너지를 비교해보면 GEM모델만이 0.38이며 나머지 세 종류의 분자모델은 0.37로서 동일한 값을 나타내고 있다. 이 값은 비어있는 분자궤도의 에너지를 나타내므로, 그 수치가 낮을 수록 전자를 쉽게 받을 수 있음을 의미한다(L산성이 크다). 따라서 각 분자모델들의 L산성도[1]는 거의 유사하며 수소결합을 하지 않는 같은 자리 수산기(GEM)의 경우만이 미세하지만 다른 표면 수산기에 비해 작음을 알 수 있다.

또한 분자모델들의 에너지적 안정성을 보여주는 전체

Table. 2. Calculated LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)Energies (E_{LUMO}), Total Energies (E_t), and Dipole Moment(D.M) of Cluster Models

	ISO	ISO-P	GEM	GEM-P
$E_{LUMO}(a.u)$	0.37	0.37	0.38	0.37
$E_t(a.u)$	-262.06	-261.79	-259.77	-259.31
D.M(Debye)	2.70	4.61	4.19	7.85

에너지값을 비교해보면 ISO의 경우가 -262.06 A.U로 가장 낮고 ISO-P, GEM, GEM-P 순으로 점차 증가함을 볼 수 있다. 즉 실리카 표면 수산기들의 형태가 분자안정성으로 볼 때에 ISO가 ISO-P보다 크고, GEM이 GEM-P 보다 큼을 알 수 있다.

극성분자와의 흡착성향등을 알아볼 수 있는 각 분자 모델들의 쌍극자모멘트값은 Table. 2에서 GEM-P모델이 7.85로서 가장 크고, 그 다음은 4.61의 ISO-P, 4.19의 GEM, 2.70의 ISO의 순서로 작아짐을 볼 수 있다. 즉 전반적인 경향이 수소결합하지 않는 상태(ISO, GEM)보다 수소 결합한 형태(ISO-P, GEM-P)가, 독립수산기보다는 같은 자리 수산기의 형태가 더욱 강한 극성을 나타내고 있다. 이 점은 이전의 Si-CP-MAS-NMR분광법을 이용한 실리카 수산기의 연구[13]에서도 부분적으로 예측된 바 있는데 GEM형의 실리카 수산기에는 서로 다른 극성을 가진 두 종류의 수소가 있음이 보고된 바 있다. 즉 서로 다른 두 종류의 수소원자의 존재를 통해 수소결합으로 인한 비대칭적 수산기 구조와 이에 따른 큰 쌍극자모멘트를 생각할 수 있기 때문이다.

따라서 실리카 표면이 충분한 양의 물이나 수소의 존재 하에서 포화상태의 수산기를 가진다면 더욱 큰 극성을 나타낼 것으로 예상해 볼 수도 있다.

각 모델분자들의 L산성발현의 활성점 전하분포를 알아보기 위하여 각각의 분자들을 구성하고 있는 원자들의 전하밀도(charge density, q)를 계산하고 그 결과를 Table. 3에 수록하였다.

전체적으로 산소원자들($q_2, q_3, q_6, q_{12}, q_{20}, q_{26}$)은 수소결합여부에 따라 약간의 차이가 있으나 -0.3정도의 일정한 값을 나타내고 있으며, 규소원자들(q_3, q_5, q_{13})은 0.5~0.6정도의 양전하를, 수소원자들(q_1, q_{27})은 0.2정도의 일정한 전하밀도를 보여주고 있다. 따라서 분자내 양전

Table. 3. CNDO/2 Formal Charge Densities(q) of Cluster Models

	ISO	ISO-P	GEM	GEM-P
q_1	0.19	0.24	0.18	0.19
q_2	-0.30	-0.36	-0.32	-0.41
q_3	0.52	0.51	0.56	0.54
q_4	-0.29	-0.22	-0.26	-0.20
q_5	0.56	0.56	0.57	0.56
q_6	-0.32	-0.32	-0.32	-0.32
q_{12}	-0.25	-0.20	-0.26	-0.14
q_{13}	0.57	0.57	0.57	0.57
q_{20}	-0.24	-0.21	-0.32	-0.58
q_{21}	0.57	0.46	0.18	0.43
q_{26}	-0.32	-0.53		
q_{27}	0.17	0.39		

하를 가진 규소원자들의 전하밀도가 분자구조에 관계없이 일정한 값을 가지므로 전하를 받아들이는 Lewis산 자리로서의 활성이 수산기의 형태와 무관함을 알 수 있다. 그러나 표면 수산기에서 독립 수산기 구조(ISO)일 경우, 산소원자들(q_2, q_{26})과 수소원자들(q_1, q_{27})은 수소결합을 형성함에 따라(ISO-P) 원자들의 전하밀도가 크게 변함을 보여 주고있다. 특히 'bounded vicinal hydroxyls' 형태인 q_{26} 은 그 값이 -0.32에서 -0.53으로 감소하여 'isolated vicinal hydroxyls'에 속한 q_2 의 변화인 -0.30에서 -0.36으로의 감소에 비해 산소원자의 음전하가 증가함을 나타내었다. 반면에 수소원자의 전하밀도 값은 수소결합의 형성에 따라 증가함을 보여주는데, q_{27} 의 경우 0.17이 0.39로 증가함으로써 'isolated vicinal hydroxyls'의 q_1 이 나타내는 0.19에서 0.24로의 증가보다 더 큰 양전하를 나타내고 있다.

이 같은 경향은 같은 자리 수산기의 경우(GEM, GEM-P)에도 동일함을 볼 수 있는데 Table. 1에서의 결합강도에 관한 고찰에서 언급한 바와 같이 실리카 표면 수산기들간의 수소결합의 특성으로 설명할 수 있다. 즉 수소결합시 기존의 O-H결합력은 약화되거나 'bounded

vicinal hydroxyls'의 Si-O결합은 오히려 강해지며, 직접적으로 수소결합에 참여하는 산소원자는 큰 전기음성도로 인해 더욱 음성적이 되나 수소는 전자밀도가 낮아져 더욱 양성을 나타내기 때문이다. 이런 경향은 수소결합이 강해질 수록 심해지므로 기존의 Si-O-H 결합의 결합력변화가 수소결합을 통해 심하게 변하는 'bounded vicinal hydroxyls'에 더욱 크게 나타났다고 말할 수 있다. 그러므로 산소원자와 수소원자의 상반된 전하밀도상의 변화와 규소원자가 나타내는 일정한 전하밀도로 인해 분자 전체적인 L산성도 차이는 Table. 2에서 본바와 같이 수산기 형태에 따라 크지 않으며 수소원자의 전하밀도가 보다 양성적으로 변화하는 형태에서는 강한 L산성자리의 존재를 예상할 수도 있다.

4. 결 론

실리카 표면 수산기들의 B산성도는 그 구조에 따라 상호간에 거의 두배에 이르는 차이가 있으며 수소결합된 형태의 수산기들이 그렇지 않은 형태의 표면수산기보다 크다. 또한 같은 수소결합 형태에서도 geminal 형태가 isolated 형태에 비해, bounded vicinal 형태가 isolated vicinal 형태에 비해 더욱 큰 B산성도를 가진다.

실리카 표면 수산기들의 L산성도는 구조와 무관하며 전체적인 안정성은 geminal형태보다는 isolated 형태가 크고 수소결합을 하지 않는 상태가 수소결합을 하는 형태보다 크다. 수산기들은 구조에 따른 극성상의 차이가 있었으며 수소결합을 형성한 geminal 형태가 가장 큰 극성을 나타내었다. 실리카 표면수산기를 구성하는 원자들간의 전하밀도는 수소와 산소원자의 경우 수소결합에 의해 차이를 나타내지만 L산성자리라 할 수 있는 규소원자의 전하는 수산기의 구조와 무관하게 일정하였다.

참 고 문 헌

1. C. W. Chronister and R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4793(1993).
2. E. Garrone, V. B. Kazansky, L. M. Kustov, J. Sauer, I. N. Senchenya and P. Ugliengo, *J. Phys. Chem.*, **96**, 1040(1992).
3. A. V. Kiselev and V. I. Lygin, "Infrared Spectra of Surface Compound", Wiley, New York(1975).
4. B. A. Morrow and A. J. Mcfarlan, *Langmuir*, **7**, 1695(1991).
5. C. P. Tripp and M. L. Hair, *Langmuir*, **7**, 923(1991).
6. B. A. Morrow and I. D. Gay, *J. Phys. Chem.*, **92**, 5569(1988).
7. B. Pfeleiderer, K. Albert, E. Bayer, L. Vande Ven, J. Hann and C. Cramers, *J. Phys. Chem.*, **94**, 4189(1990).
8. S. Leonardelli, L. Fscini, C. Fretigny, P. Toune, and A.P. Legrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6412(1992).
9. J. L. G. Fierro, "Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalyst Part B", Elsevier, New York(1990).
10. 대한화학회, "화학 슬어집", 4th ed., 대한화학회, 서울(1993).
11. C. E. Bronnimann, R. C. Zeigler, and G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2023(1988).
12. A. J. Mcfarlan and B. A. Morrow, *J. Phys. Chem.*, **95**, 5388(1991).
13. I. S. Chuang, D. R. Kinney, C. E. Bronnimann, R. C. Zeigler, and G.E. Maciel, *J. Phys. Chem.*, **96**, 4027(1992).
14. S. Beran, *J. Molec. Catal.*, **10**, 177(1981).
15. P. Ugliengo, V. R. Sanders and E. Garrone, *J. Phys. Chem.*, **94**, 2260(1990).
16. A. M. Ferrari, P. Ugliengo, and E. Garrone, *J. Phys. Chem.*, **97**, 2671(1993).
17. M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, and J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902(1985).
18. I. N. Levine, "Quantum Chemistry", 3rd ed., 499, Allyn and Bacon Inc., Boston(1983).
19. I. Tsuchiya, *J. Phys. Chem.*, **86**, 4107(1982).
20. B. A. Morrow, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **57A**, 161(1990).
21. S. Beran, *J. Phys. Chem.*, **86**, 111(1982).
22. J. A. W. Harkless, D. K. Stillinger, and F. H. Stillinger, *J. Phys. Chem.*, **100**, 1098(1996).
23. J. A. Pople and D. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill, New York, 62(1979).
24. J. Dubsy and S. Beran, *J. Phys. Chem.*, **83**, 2538(1979).
25. K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 59(1968).
26. A. J. V. Roosmalen and J. C. Mol, *J. Chem. Phys.*, **83**, 2485(1979).