

실리카에 담지된 바나듐 촉매의 산성도에 대한 CNDO/2 분자궤론적 계산

김 명 철

경북산업대학교 교양학부
(1993년 12월 3일 접수, 1994년 2월 22일 채택)

CNDO/2 MO Calculations for Catalytic Acidity of V-silicalite

Myung-Chul Kim

Dept. of Chem., Kyungpook Sanup Univ., Taegu 701-702, Korea
(Received December 3, 1993, Accepted February 22, 1994)

요 약: V-silicalite의 활성점을 표현하는 몇 가지 분자 cluster 모델에 대하여 CNDO/2 계산을 수행하고 Wiberg 결합차수와 LUMO에너지 및 전체에너지를 얻었다. 제안된 각 모델 분자들의 B산성도는 O-H결합의 결합차수를 통해 조사하였다. 또한 계산으로부터 구한 LUMO에너지는 각 활성점 모델의 L산성도를 나타내었다. 각 cluster 모델의 구조적 안정성은 전체에너지를 통해 설명하였다.

Abstract: The CNDO/2 calculations have been applied on cluster models for the representative active sites in V-silicalite to get Wiberg bond orders, LUMO energies and total energies. The B acidities of suggested models were investigated in terms of O-H bond orders. And the calculated LUMO energies showed the L acidities of the active sites. The structural stabilities of cluster models were also explained in terms of total energies.

1. 서 론

최근 C₁화학에 대한 관심의 증대와 함께 메탄의 전화반응에 관한 연구가 새롭게 진행되고 있다[1-3]. 특히 메탄의 부분산화법에 관해서는 많은 연구가 행해지고 있으며 바나듐계 촉매가 그 주된 대상중의 하나이다[3-7]. 메탄의 부분산화반응에서 산화촉매로 이용되는 이들 바나듐계 촉매들은 대개 제올라이트나[8, 9] 실리카상에[10, 11] 담지시켜 사용되고 있다. 이러한 최근의 연구들이 촉매의 활성을 나타내는 활성점의 구조에 관해 집중되고 있으며, 촉매의 설계(catalyst design) 분야로 발전되고 있다[12].

대표적으로 Jorgense 등은 산화반응에서 바나듐계 촉매의 활성을 조사하고 활성점의 구조적 특성을 중심으로한 촉매 산성의 발현을 보고한 바 있다[13, 14]. 그러나 실리카상에 담지된 바나듐 촉매의 활성점은 여러 형태의 구조가 알려져 있으며, 각각의 구조에 따른 활성의 차이 등이 아직은 명확하지가 않다.

따라서 본 연구는 지금까지 보고된 실리카 담지 바나듐 촉매들의 산성도를 활성점의 구조와 관련지어 해석하였다. 즉 실리카에 담지된 바나듐 촉매가 가지는 여러 형태의 활성점[15, 16]들을 4가지 분자 모델로 표현하고, 이에 대해 분자궤론적 계산을 수

행하였다. 또한 계산된 결과들을 통해 각 모델 활성점들의 B산성도, L산성도, 안정성 등을 비교하였다.

2. 계산 및 모델

분자궤도법 계산을 위해 사용된 컴퓨터 프로그램은 QCPE(Quantum Chemical Program Exchange) No. 261 및 No. 389이었다. 프로그램에 사용된 분

자궤도법의 종류는 Pople의 표준 CNDO/2법[17]이었으며 전자에너지의 수렴한계는 1.0×10^{-4} A.U로 하였다. 계산시 고려된 전자궤도는 s, p, d이었고, 사용된 컴퓨터는 IBM-PC/80486 DX2기종이었다. 계산을 위한 분자 모델의 입체적인 구조는 산화바나듐의 결정학적 자료[18]와 지금까지의 보고들[15, 16]을 통하여 설정했으며 Fig. 1에 나타나 있다.

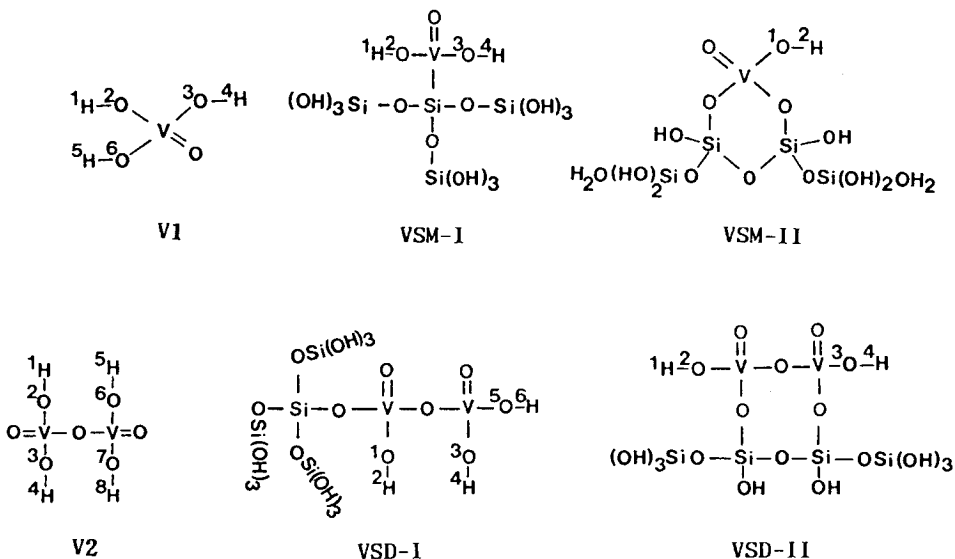


Fig. 1. Schematic depiction of V-silicite cluster models for quantum chemical calculations.

Fig. 1에서 V1과 V2는 독립된 형태의 바나듐산화물 촉매를 나타낸 것이며, 실리카상에 결합된 것은 VSM-I, VSM-II, VSD-I, VSD-II의 4가지 형태이다. 그 중 VSM-I과 VSM-II는 바나듐 촉매가 실리카상에 단량체적(monomeric)으로 결합된 것이며, VSD-I 및 VSD-II는 이량체적(dimeric)으로 결합된 것을 표현하고 있다. 또한 분자 cluster 모델의 명칭과 몇몇 원자들에 대한 번호매김은 서로 간의 구별을 위해 임의로 정한 것이다. 특히 이 분자 모델들은 계산을 가능하게 하기 위하여 원래의 거대분자를 수소로 말단화시킨 것이며[19], $\angle \text{Si-O-Si}$ 는 142° , $\angle \text{O-Si-O}$ 는 109.5° , $d_{\text{V-O}}$ 는 1.88\AA , $d_{\text{V=O}}$ 는 1.54\AA , $d_{\text{O=O}}$ 는 1.03\AA , $d_{\text{Si-V}}$ 는 1.61\AA , $d_{\text{Si-O}}$ 는 1.00\AA 이었다[18].

3. 결과 및 고찰

먼저 촉매와 담체간의 결합력을 보기 위하여 Fig. 1에서 제안된 분자모델들의 결합차수를 계산하고, 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. CNDO/2 Wiberg Bond Orders(p) for Vanadyl Siloxane in Each Models

	VSM-I	VSM-II	VSD-I	VSD-II
$P_{\text{V-Si}}$	1.0504			
$P_{\text{V-O}}$		0.2589	0.2550	0.2788
		0.2580		0.2782
$P_{\text{Si-O}}$	0.9657	1.5096	1.3054	1.5015
		1.5096		1.5017

구조적으로 볼 때에 VSM-I 모델의 경우에는 바나듐이 직접 담체 내 규소와 결합하지만, 다른 분자 모델들은 모두 산소 원자를 가교로 하여 V-O-Si 결합을 형성하고 있다. 즉 Table 1에서 V-Si 결합의 결합차수가 1.0504를 나타내는 VSM-I 모델분자는 촉매분자가 담체에 가장 강하게 결합된 형태임을 알 수 있다. 그러나 가교산소를 중심으로 결합된 VSM-II, VSD-I, VSD-II 모델분자는 각각 1.509, 1.305, 1.501 정도의 결합차수를 가지는 Si-O 결합에 비해, 0.258, 0.255, 0.278 정도의 결합차수를 가지는 V-O 결합의 결합력이 약하여, 촉매와 담체의 결합력이 상대적으로 약함을 보여 준다.

실리카에 담지된 바나듐 촉매의 B산성도(Bronsted acidity)를 알아 보기 위하여 바나듐 원자에 결합된 O-H 결합의 결합차수를 계산하고 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

여기서 O-H 결합의 결합차수는 그 값이 작을수록 더욱 큰 B산성도를 의미하게 된다. 그러므로 Table 2에서 0.7354의 가장 작은 값을 갖는 VSM-I 모델분자가 가장 큰 B산성도를 가진다. 즉 VSM-I 모델을 V1 모델과 비교할 경우, 정량적으로 B산성도가 약 20% 정도 증가하였음을 알 수 있다. 그 다음은 0.9071의 결합차수값을 가지는 VSM-II 모델인데, 역시 실리카에 담지되지 않은 상태인 V1 및 V2 모델분자의 B산성도에 비해서 상대적으로 강함을 알 수 있다. 그러나 이량체적으로 결합하는 VSD-I 및 VSD-II 모델의 경우에는 그 결합차수값이 0.94~0.96 정도로서, 바나듐만으로 구성된 V1 및 V2 모델의 0.94~0.97와 거의 유사함을 알 수 있다.

또한 각 모델분자들의 L산성도(Lewis acidity)와 구조적 안정성을 알아 보기 위하여 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)에너지와 전체에너지(total energy, E_t)를 계산하고, 그 결과를 Table 3 및 Table 4에 나타내었다.

여기서 LUMO에너지는 그 값이 낮을수록, 전자를 받기가 용이하므로 강한 L산성을 나타내게 된다. 즉 Table 3과 Table 4에서, -0.1203의 가장 낮은 LUMO에너지값을 가지는 VSM-I 모델분자가 가장 큰 L산성을 가지고 있다. Table에서는 언급되지 않았으나, 정량적인 고찰을 위하여 계산한 V1과 V2의 가장 낮은 분자궤도(σ_{1s}) 에너지값은 각각 -1.7741A.U와 -1.6932A.U이었다. 이를 기준으로 하

Table 2. CNDO/2 Wiberg Bond Orders(P) for O-H in Vanady1 Hydroxide at Each Models

	V1	VSM-I	VSM-II	V2	VSD-I	VSD-II
P(1-2)	0.9468	0.7354	0.9071	0.9455	0.9530	0.9615
P(3-4)	0.9737	0.7354		0.9702	0.9476	0.9578
P(5-6)	0.9468			0.9461	0.9472	
P(7-8)				0.9426		

Table 3. The Computed LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital) Energies and Total Energies(E_t) for V1, VSM-I, VSM-II Models

	(unit : A. U)		
	V1	VSM-I	VSM-II
LUMO	0.1727	-0.1203	-0.0915
E_t	-66.6643	-281.6614	-287.9846

Table 4. The Computed LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital) Energies and Total Energies(E_t) for V2, VSD-I, VSD-II Models

	(unit : A.U)		
	V2	VSD-I	VSD-II
LUMO	0.2243	0.1925	0.1872
E_t	-114.3340	-355.7954	-355.1520

여 V1 및 V2 모델의 평균 LUMO에너지값에 대한 VSM-I 모델의 LUMO에너지 감소치를 비교하면, VSM-I의 L산성도가, 담지되지 않은 상태의 바나듐촉매(V1, V2)에 비해 약 16% 정도 크다는 것을 알 수 있다. 또한 VSM-II 모델이 가지는 -0.0915의 LUMO에너지값도 두번째로 낮은 수치이므로 V1이나 V2에 비해 L산성이 보다 강함을 알 수 있다. 그러나 VSD-I 및 VSD-II 모델분자의 경우에는 그 값이 0.1872와 0.1925로서 V1과 V2의 0.1727 및 0.2243의 값과 유사하다. 이러한 경향은 Table 2에서의 B산성도의 경우와도 일치한다

또한 Table 3 및 Table 4에 수록된 전체에너지값은 각 모델분자들의 구조적인 안정성을 나타내고 있다. 물론 이 전체에너지값은 분자를 구성하는 원자들의 개수와 연관되어 있으며, 구성 원자가 많을수록 더욱 낮은 수치를 나타낸다. 그러나 구성 원자의 개수가 같은 VSM-I과 VSM-II의 경우에도 VSM-II가 VSM-I보다 구조적으로 더욱 안정함을 보여 주고 있다.

또한 VSD-I과 VSD-II의 전체에너지값은 거의 유사하다. 그러나 VSD-II 모델분자($V_2Si_4O_{19}H_{12}$)를

구성하는 원자들의 개수가 VSD-I 모델분자($V_2Si_4O_{18}H_{10}$)에 비해 작다는 점을 고려한다면, VSD-II의 경우가 VSD-I보다 더욱 안정한 구조임을 알 수 있다.

4. 결 론

바나듐계 촉매의 산성도는 실리카상에 담지되므로써 증가하였다. 4가지 모델분자 중에서 VSM-I형 분자의 경우가 가장 큰 산성도를 나타내었으며 B산성도는 20% 정도, L산성도는 16% 정도 증가하였다. V-silicalite계 촉매의 산성도와 안정성은 활성점의 구조에 따라 차이가 있었으며, 산성도의 경우에는 단량체적인 결합을 하는 분자구조(VSM-I, VSM-II)가 우수하였다. 전체 구조적인 안정성은 이량체적인 결합을 하는 분자구조(VSD-I, VSD-II)가 유리하였으나, 촉매와 담체간의 결합력만을 보면 VSM-I이 특히 우수하였다.

향후 V-silicalite계 촉매의 설계시에도 VSM-I형 활성점에 대한 연구가 필요하다고 여겨지며, 촉매의 제조시에도 제법의 연구를 통해 이같은 구조의 활성점이 생성될 수 있는 방법에 대해 많은 연구가 필요하다고 생각된다.

참고문헌

1. A. H. Janowicz and R. G. Bergmen, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2488(1981).
2. G. A. Ozin and J. G. McCaffrey, *Inorg. Chem.*, **22**, 1397(1983).
3. M. M. Korane, J. G. Goodwin Jr., and G. Marcelin, *J. Phys. Chem.*, **97**, 673(1993).
4. H. F. Liu, R. S. Liu, K. Y. Liew, R. E. Johnson, and J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4117(1984).
5. N. D. Spencer, *J. Catal.*, **109**, 187(1988).
6. N. D. Spencer and C. J. Pereira, *J. Catal.*, **116**, 399(1989).
7. K. P. Peil, J. G. Goodwin Jr., and G. Marcelin, *J. Catal.*, **131**, 143(1991).
8. M. Huang, S. Shan, C. Yuan, Y. Li, and Q. Wang, *Zeolites*, **10**, 772(1990).
9. C. E. Sass, X. Chen, and L. Kevan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 189(1990).
10. B. I. Whittington and J. R. Anderson, *J. Phys. Chem.*, **95**, 3306(1991).
11. M. S. Rigutto and H. V. Bekkum, *Appl. Catal.*, **68**, L1(1991).
12. L. L. Hedgedus, "Catalytic Design : Progress and Perspectives", Wiley, New York(1987).
13. K. A. Jorgensen, *Chem. Rev.*, **89**, 431(1989).
14. P. J. Gellings, *Chem. Soc. Spec. Rep.*, **7**, 105(1988).
15. M. S. Marth, A. Wokaun, M. Pohl, and H. L. Krauss, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 2635(1991).
16. B. I. Whittington and J. R. Anderson, *J. Phys. Chem.*, **97**, 1032(1993).
17. J. A. Pople and Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw Hill, New York(1970).
18. D. A. Adams, "Inorganic Solid", John-Wiley Sons, London(1974).
19. J. O. Pdraig and J. Dwyer, *J. Phys. Chem.*, **92**, 3005(1988).