



INSTYTUT CHEMII FIZYCZNEJ I TEORETYCZNEJ  
POLITECHNIKA WROCLAWSKA

PRACA DOKTORSKA

# **Badania fizycznej natury efektów katalitycznych i modelowanie optymalnych pól katalitycznych**

mgr inż. Paweł Dziekoński

Promotor: prof. dr hab. inż. W. Andrzej Sokalski

Wrocław, 2003

*mojej Żonie*

*Składam gorące podziękowania promotorowi,  
prof. Andrzejowi Sokalskiemu, bez którego wsparcia  
(nie tylko naukowego) ta rozprawa nie powstałaby.*

*Dziękuję:*

- zespołowi Zakładu Modelowania Molekularnego i naszego Instytutu za miłą współpracę i koleżeńską atmosferę,
- dr Krzysztofowi Strasburgerowi za pokazanie, że można wytrwać przy swych poglądach i wiele lat cennej nauki nie tylko chemii kwantowej,
- dr Robertowi Górze i dr Andrzejowi Nowkowi za udostępnienie zmodyfikowanej wersji programu GAMESS, użytego do części obliczeń,
- mojej Żonie, rodzinie i wszystkim, którzy przyczynili się do powstania tej pracy.

# Spis treści

<b>Spis tabel</b> . . . . .	7
<b>Spis rysunków</b> . . . . .	9
<b>1. Wprowadzenie</b> . . . . .	13
<b>2. Wstęp</b> . . . . .	15
2.1. Oddziaływania międzycząsteczkowe . . . . .	15
2.2. Wariacyjno – perturbacyjny podział energii oddziaływań . . . . .	21
2.3. Oddziaływania elektrostatyczne . . . . .	23
2.4. Metody upraszczające opis otoczenia molekularnego . . . . .	26
2.4.1. Metody QM/MM . . . . .	26
2.4.2. Metoda efektywnych potencjałów fragmentów . . . . .	28
2.5. Hierarchia stosowanych przybliżeń . . . . .	30
2.6. Metoda różnicowej stabilizacji stanu przejściowego . . . . .	31
2.7. Badania układów z wiązaniem wodorowym i przeniesieniem protonu w katalizie zeolitycznej . . . . .	34
2.8. Modelowanie procesów zachodzących w zeolitach . . . . .	35
<b>3. Cel pracy</b> . . . . .	41
<b>4. Wyniki i dyskusja</b> . . . . .	43
4.1. Analiza aktywności katalitycznej w modelowych układach molekularnych z przeniesieniem protonu . . . . .	43
4.1.1. Kompleksy kwas – zasada . . . . .	43
4.1.2. Kompleks formamid – formamidyna . . . . .	51
4.2. Analiza aktywności katalitycznej zeolitu ZMS-5 . . . . .	62
4.2.1. Wprowadzenie . . . . .	62
4.2.2. Wyznaczanie atomowych momentów multipolowych dla fragmentów strukturalnych zeolitów . . . . .	64

4.2.3. Analiza przenośności multipoli atomowych . . . . .	65
4.2.4. Model multipolowy a model fizyczny . . . . .	68
4.2.5. Procedura obliczeniowa . . . . .	69
4.2.6. Reakcja protonowania propylenu . . . . .	74
4.2.7. Reakcja protonowania acetyleny . . . . .	81
<b>5. Podsumowanie i wnioski . . . . .</b>	<b>91</b>
<b>Spis literatury . . . . .</b>	<b>94</b>
<b>Lista publikacji . . . . .</b>	<b>103</b>
<b>Lista prezentacji konferencyjnych . . . . .</b>	<b>104</b>

# Spis tabel

4.1	Wkłady 2-, 3- i 4-ciałowe do różnicowej stabilizacji stanu z przeniesionym protonem ([kcal/mol]). . . . .	48
4.2	Kompleks $(O_2NOH \cdots NH_3)(H_2O)_n$ – wpływ różnych wariantów otoczenia molekularnego C na energie różnicowej stabilizacji produktu (pary jonowej) w kcal/mol. Ostatnie dwa wiersze są sumą odpowiednich wierszy wyższych. . . . .	48
4.3	Kompleks $(ClH \cdots NH_3)(H_2O)_n$ – wpływ różnych wariantów otoczenia molekularnego C na energie różnicowej stabilizacji produktu (pary jonowej) w kcal/mol. Ostatnie dwa wiersze są sumą odpowiednich wierszy wyższych. . . . .	49
4.4	Kompleksy $(O_2NOH \cdots NH_3)(H_2O)$ i $(ClH \cdots NH_3)(H_2O)$ – różnicowa stabilizacja stanu przejściowego powstałego w obecności wody W1 Rys. 4.1 (kcal/mol). . . . .	49
4.5	Oszacowanie różnicowej stabilizacji produktu dla obu kompleksów. Porównanie wyników opartych o CAMM uzyskane z obliczeń MP2, DFT/B3LYP i HF (kcal/mol). . . . .	49
4.6	Kompleks $(O_2NO \cdots H \cdots NH_3)(H_2O)$ : różnicowa stabilizacja produktu w metodzie QM/MM (kcal/mol). . . . .	51
4.7	Kompleks $(ClH \cdots NH_3)(H_2O)_n$ : różnicowa stabilizacja produktu w metodzie QM/MM (kcal/mol). . . . .	51
4.8	Forma kanoniczna $\rightarrow$ forma rzadka: wpływ poszczególnych cząsteczek wody na obniżenie bariery aktywacji przeniesienia protonów. [kcal/mol]	55
4.9	Forma rzadka $\rightarrow$ forma kanoniczna: wpływ poszczególnych cząsteczek wody na obniżenie bariery aktywacji przeniesienia protonów. [kcal/mol]	58
4.10	Obniżenia bariery aktywacji w reakcji protonowanie propylenu w zeolicie ZMS-5 . . . . .	77

4.11	Zmiany bariery aktywacji (w kcal/mol) dla reakcji $ZOH + HCCH \rightarrow ZOCH = CH_2$ wynikające z podstawień $Si \rightarrow Al$ . Wartość $R_{MIN}$ (w Å) przedstawia najkrótszą odległość pomiędzy reagentami a miejscem podstawienia. # oznacza numer miejsca podstawienia. . . .	88
4.12	Obniżenia bariery aktywacji (w kcal/mol) dla reakcji $ZOH + HCCH \rightarrow ZOCH = CH_2$ wynikające z podstawienia $Si \rightarrow Al$ w miejscu o numerze 569. . . . .	89



# Spis rysunków

2.1	Różnicowa stabilizacja stanu przejściowego TS względem kompleksu substratów SC. . . . .	33
2.2	Mostkowa grupa hydroksylowa powstała w wyniku podstawienia $Si \rightarrow Al$ w zeolicie. . . . .	36
4.1	Kompleksy kwas - zasada – a) $(O_2NO^- \cdots NH_4^+)(H_2O)_3$ , b) $(Cl^- \cdots NH_4^+)(H_2O)_3$ . . . . .	43
4.2	Wpływ hydratacji kompleksu kwasu azotowego i amoniaku na pozycje protonu w wiązaniu wodorowym. . . . .	44
4.3	Zmiany energii podczas przeniesienia protonu dla kompleksów: a) kwasu azotowego i b) chlorowodoru, w zależności od liczby obecnych cząsteczek wody ( $n = 0 - 3$ ). . . . .	46
4.4	Podział kompleksu $(Cl^- \cdots NH_4^+)(H_2O)_3$ na warstwy w obliczeniach QM/MM. . . . .	50
4.5	Forma kanoniczna dla procesu podwójnego przeniesienia protonu w układzie formamid – formamidyna. . . . .	52
4.6	Stan przejściowy dla procesu podwójnego przeniesienia protonu w układzie formamid – formamidyna. . . . .	53
4.7	Forma rzadka dla procesu podwójnego przeniesienia protonu w układzie formamid – formamidyna. . . . .	53
4.8	Przegrupowanie tautomeryczne kompleksu Fi:Fa: forma kanoniczna $\rightarrow$ forma rzadka: wpływ poszczególnych cząsteczek wody na obniżenie bariery aktywacji przeniesienia protonów na różnych poziomach teorii [kcal/mol] . . . . .	56
4.9	Uogólniona charakterystyka statyczna (a) i dynamiczna (b) idealnego otoczenia katalitycznego promującego przeniesienie protonów w kierunku od formy kanonicznej do rzadkiej . . . . .	57

4.10	Forma rzadka → forma kanoniczna: wpływ poszczególnych cząsteczek wody na obniżenie bariery aktywacji przeniesienia protonów na różnych poziomach teorii [kcal/mol] . . . . .	59
4.11	Uogólniona charakterystyka statyczna (a) i dynamiczna (b) idealnego otoczenia katalitycznego promującego przeniesienie protonów w kierunku od formy rzadkiej do kanonicznej . . . . .	60
4.12	Proponowane hipotetyczne otoczenie molekularne o optymalnych własnościach katalitycznych promujących przeniesienie protonów w kierunku od formy rzadkiej do kanonicznej . . . . .	61
4.13	Fragment strukturalny zeolitu ZMS-5: a – fragment nie podstawiony glinem; b – fragment podstawiony glinem. . . . .	63
4.14	Modelowe pierścienie składające się z 5 identycznych fragmentów: prawy składa się jedynie z fragmentów niepodstawionych glinem ( $5 * Si_2O_2H_4 = Si_{10}O_{10}H_{20}$ , lewy wyłącznie z podstawionych ( $5 * SiAlO_2H_5 = Si_5Al_5O_{10}H_{25}$ . . . . .	64
4.15	Mapa potencjału elektrostatycznego układu modelującego podstawiony fragment ( $Si - O - Al$ ). . . . .	65
4.16	Mapa potencjału elektrostatycznego układu modelującego fragment niepodstawiony ( $Si - O - Si$ ). . . . .	66
4.17	Różnicowa mapa potencjału elektrostatycznego ilustrująca zmiany związane z podstawieniem $Si \rightarrow Al$ . . . . .	66
4.18	Skala kolorów użyta do konstrukcji map potencjałów elektrostatycznych. . . . .	66
4.19	Jednokrotnie podstawiony glinem pierścień $Si_9AlO_{10}H_{21}$ . . . . .	67
4.20	Mapy rozkładu molekularnych potencjałów elektrostatycznych dla pierścieni $Si_9AlO_{10}H_{21}$ . Mapę prawą uzyskano stosując CAMM wyznaczone bezpośrednio z funkcji falowej dla $Si_9AlO_{10}H_{21}$ zaś lewą złożono z fragmentów innych związków modelowych przedstawionych na Rys. 4.14. . . . .	67
4.21	Fragmenty strukturalne zeolitu ZMS-5 z wiązaniami wysyconymi protonami: fragment podstawiony glinem i nie podstawiony. . . . .	69

4.22	Fragmenty strukturalne zeolitu ZMS-5 z wiązaniami wysyconymi grupami hydroksylowymi: fragment postawiony glinem i nie podstawiony. . . . .	69
4.23	Zeolit ZMS-5 . . . . .	71
4.24	Kompleks substratów dla reakcji przeniesienia protonu pomiędzy zeolitem ZMS-5 a cząsteczką amoniaku (struktura zaznaczona na zielono). . . . .	72
4.25	Modelowe reagenty reakcji przeniesienia protonu pomiędzy cząsteczką propylenu a zeolitem ZMS-5: a) stan przejściowy, b) kompleks substratów. . . . .	74
4.26	Stan przejściowy dla reakcji przeniesienia protonu pomiędzy zeolitem ZMS-5 a propylenem – dokowanie w porze zeolitu. . . . .	75
4.27	Stan przejściowy dla reakcji przeniesienia protonu pomiędzy zeolitem ZMS-5 a propylenem – mapa rozkładu potencjału elektrostatycznego. . . . .	76
4.28	Kompleks substratów dla reakcji przeniesienia protonu pomiędzy zeolitem ZMS-5 a propylenem – mapa rozkładu potencjału elektrostatycznego. . . . .	76
4.29	Różnicowa mapa potencjału elektrostatycznego dla stanu przejściowego i kompleksu substratów reakcji przeniesienia protonu pomiędzy zeolitem ZMS-5 a propylenem. . . . .	77
4.30	Obniżenia bariery aktywacji $\Delta$ w funkcji odległości R od reagentów reakcji przeniesienia protonu pomiędzy propylenem a zeolitem ZMS-5. a) podstawienie nr 230, b) podstawienie nr 615. . . . .	80
4.31	Zależność obniżenia bariery aktywacji $\Delta$ dla reakcji protonowania propylenu od odległości R miejsca reakcji od miejsca podstawienia $Si \rightarrow Al$ w zeolicie ZMS-5. . . . .	81
4.32	Modelowe reagenty reakcji alkilowania acetylenem miejsca kwasowego zeolitu ZMS-5 [187]: a) stan przejściowy, b) kompleks substratów. . . . .	82
4.33	Stan przejściowy reakcji przeniesienia protonu pomiędzy zeolitem ZMS-5 a acetylenem – dokowanie w porze zeolitu. . . . .	83
4.34	Mapa potencjału elektrostatycznego dla stanu przejściowego reakcji przeniesienia protonu pomiędzy zeolitem ZMS-5 a acetylenem. . . . .	84

4.35	Mapa potencjału elektrostatycznego dla kompleksu substratów reakcji przeniesienia protonu pomiędzy zeolitem ZMS-5 a acetylenem. . . . .	85
4.36	Różnicowa mapa potencjału elektrostatycznego dla stanu przejściowego i kompleksu substratów dla reakcji przeniesienia protonu pomiędzy zeolitem ZMS-5 a acetylenem. . . . .	86
4.37	Zmiany bariery aktywacji $\Delta$ (w kcal/mol) dla reakcji $ZOH + HCCH \rightarrow ZOCH = CH_2$ wynikające z podstawień $Si \rightarrow Al$ . Wartość $R_{MIN}$ (w Å) przedstawia najkrótszą odległość pomiędzy reagentami a miejscem podstawienia. . . . .	87
4.38	Stereoskopowy obraz miejsc podstawienia $Si \rightarrow Al$ w zeolicie ZMS-5 wraz z substratami reakcji $ZOH + HCCH \rightarrow ZOCH = CH_2$ . . . . .	89

# 1. Wprowadzenie

Kataliza jest strategicznym działem chemii mającym decydujący wpływ na rozwój technologii chemicznej, energetyki, ochrony środowiska oraz biotechnologii. Bardziej selektywne i wydajne katalizatory mogłyby istotnie poprawić parametry ekonomiczne technologii chemicznych i zredukować powstawanie produktów ubocznych stwarzających zagrożenie dla środowiska naturalnego.

Tymczasem, poszukiwania nowych katalizatorów w dalszym ciągu wymagają wykonania tysięcy doświadczeń, np. metodami chemii kombinatorycznej. Pomimo postępu w rozwoju technik doświadczalnych, dalszy rozwój bardziej racjonalnych metod projektowania nowych katalizatorów wymaga głębszego zrozumienia fizycznej natury procesów katalitycznych. Informacji takich mogą dostarczyć badania teoretyczne oparte o pierwsze zasady mechaniki kwantowej, która staje się coraz ważniejszą drogą poznania istoty procesów katalitycznych.

Pomimo wysunięcia jeszcze w 1946 r. przez Paulinga hipotezy wiążącej aktywność katalityczną z oddziaływaniami międzycząsteczkowymi, związek ten jest rzadko wykorzystywany w modelach teoretycznych. Istotnym pytaniem pozostaje nadal określenie rodzaju najważniejszych składowych oddziaływań międzycząsteczkowych zaangażowanych w procesach katalitycznych. Odpowiedź na to pytanie postawiona w niniejszej pracy może umożliwić konstrukcję przybliżonych modeli teoretycznych, pozwalających na badanie dużych układów molekularnych oraz pozwolić ocenić zakres stosowalności i jakość niektórych stosowanych dotąd metod teoretycznych. Ukoronowaniem przedstawionych w rozprawie badań teoretycznych będzie testowanie metodologii umożliwiającej projektowanie otoczenia molekularnego o optymalnej aktywności katalitycznej.

Do najważniejszych reakcji chemicznych należą zjawiska związane z przeniesieniem protonu. Z uwagi na ich znaczenie w biologii i przemyśle, znajdują się one bezustannie w centrum uwagi. Pomimo intensywności tych badań, wciąż wiele pytań pozostaje bez odpowiedzi – jednym z nich jest problem wyjaśnienia fizycznej natury efektów katalitycznych w takich procesach. Stąd też do badań przedstawionych w rozprawie wybrano szereg procesów związanych z przeniesieniem protonów.

Badane układy są prostymi modelami takich reakcji, katalizowanymi przez możliwie nieskomplikowane otoczenie molekularne. Pozwoli to na przeprowadzenie szczegółowej analizy aktywności katalitycznej takiego otoczenia, niezależnie od jego charakteru, np. stanu skupienia. Wybrane modelowe reakcje zostały podzielone na dwie grupy: niewielkie układy modelowe służące do prowadzenia testów z wykorzystaniem zaawansowanych metod bez uciekania się do zbyt daleko idących przybliżeń oraz przybliżone modele reakcji, podobne do układów wykorzystywanych w przemyśle chemicznym.

Do pierwszej grupy należą modele procesów z międzycząsteczkowym przeniesieniem protonu. Opisywane procesy zachodzą w atmosferze przy tworzeniu się soli amonowych kwasów nieorganicznych, mające udział m.in. powstawaniu kwaśnych deszczy. Reakcje te przebiegają w fazie gazowej i katalizowane są przez niewielką liczbę cząsteczek wody, które tworzą fragment pierwszej powłoki hydratacyjnej. Do tej grupy włączone zostały również układy z cyklicznymi wiązaniami wodorowymi modelującymi pary zasad nukleinowych w środowisku wodnym.

Druga grupa badanych reakcji związana jest z przeniesieniem protonu w procesie krakingu węglowodorów w zeolitach. Zbadany zostanie wpływ zmian struktury zeolitu ZMS-5 (podstawienia  $Si \rightarrow Al$ ) na profil energetyczny uwodorniania prostych olefin.

## 2. Wstęp

### 2.1. Oddziaływania międzycząsteczkowe

Reakcje chemiczne zwykle kojarzone są z rozrywaniem lub tworzeniem wiązań chemicznych. Zanim jednak dojdzie do reakcji, cząsteczki reagentów muszą zbliżyć się do siebie na odpowiednią odległość. To czy tak się stanie i czy stan ten utrzyma się na tyle długo, aby reakcja chemiczna mogła nastąpić, jest zależne od oddziaływań międzycząsteczkowych. Rola oddziaływań nie sprowadza się wyłącznie do zbliżenia reagentów. Oddziaływania międzycząsteczkowe determinują większość specyficznych cech faz skondensowanych. Są one odpowiedzialne za stan skupienia, samoorganizację molekuł, efekty rozpuszczalnikowe, a w przypadku reakcji chemicznych oddziaływania reagentów z otoczeniem molekularnym determinują m.in. szybkość reakcji. Pomimo szybkiego rozwoju metod chemii teoretycznej i technik obliczeniowych, dokładne nieempiryczne obliczenia oddziaływań międzycząsteczkowych są nadal ograniczone do małych, kilkuatomowych układów molekularnych. Dla większych układów molekularnych nadal powszechne jest stosowanie empirycznych pól siłowych. Takie pola siłowe były najczęściej tworzone arbitralnie poprzez dopasowanie otrzymywanych wyników do danych eksperymentalnych lub teoretycznych. Otrzymywane modele były więc ograniczone do grup układów na których zostały przetestowane oraz nigdy nie stały się wolne od zarzutu pewnej subiektywności doboru danych wstępnych. Wady te szczególnie silnie manifestują się w metodach takich jak mechanika molekularna (*Molecular Mechanics*, MM), dynamika molekularna (*Molecular Dynamics*, MD) czy symulacje Monte Carlo (MC).

W ostatnich dekadach nastąpił również silny rozwój eksperymentalnych technik spektroskopowych wysokiej rozdzielczości do badań oddziaływań [1,

2,3,4,5]. Badania te dotyczyły głównie gazów i rozpraszania strumienia molekularnego [6]. Zwłaszcza te ostatnie dostarczały wystarczającą ilość danych do odtworzenia pełnej powierzchni energii potencjalnej. Możliwe było to jednak tylko dla niewielkiej liczby specyficznych układów takich jak kompleks  $Ne - H_2$  [7], a także dla układów atom – układy dwuatomowe [8,9] i specyficzne dimery, np. HF [10]. Dalszy rozwój metod sprawił, że liczba badanych układów i jakość tych badań rosła dramatycznie w ostatnich latach. Pojawił się również problem interpretacji tych wyników, w czym mogła pomóc już tylko chemia teoretyczna.

Opisane powyżej powody sprawiły, że pojawiła się silna potrzeba czysto teoretycznych metod badania oddziaływań opartych o pierwsze zasady mechaniki kwantowej, które pomogłyby zinterpretować dostępne fragmentaryczne wyniki eksperymentalne i umożliwić badanie układów niedostępnych drogą doświadczalną.

Należy podkreślić, że jeszcze w połowie lat 80-tych ubiegłego wieku, nie istniały dokładne ilościowo potencjały międzycząsteczkowe (poza pewnymi pracami Chałasińskiego i Gutowskiego [11] dot. potencjałów atom – atom). Pierwsze potencjały empiryczne dające dość poprawne wyniki pojawiły się dopiero pod koniec lat 80-tych. Istotnym czynnikiem, który przyspieszył powstawanie dobrych potencjałów było opracowanie metodologii obliczeń poziomów roto – wibracyjnych dla kompleksów van der Waalsa [8], co pozwoliło na dobre dopasowywanie do danych eksperymentalnych i opracowanie jakościowo (!) poprawnych potencjałów. Wciąż jednak było to możliwe jedynie dla układów maksymalnie 4 – 5-cio atomowych.

Siły oddziaływań międzycząsteczkowych są znacznie mniejsze od sił wewnątrzcząsteczkowych, tak więc typowe metody obliczeniowe nie nadają się do analizy takich problemów. Stosowane są dwa rozwiązania metodologiczne: metody supermolekularne i metody perturbacyjne.



## Metody supermolekularne

W podejściu supermolekularnym, energia oddziaływania jest w naturalny sposób definiowana jako różnica energii dimeru i monomerów dla układu dwuciałowego. W metodzie rozmiarowo spójnej (*size extensive*) zależność tą można wyrazić równaniem [12]:

$$\Delta E = E_{AB} - E_A - E_B \quad (2.1)$$

Metoda ta ma dwie zasadnicze wady: nie oferuje informacji o naturze samego oddziaływania oraz obarczona jest błędem superpozycji bazy (*Basis Set Superposition Error*, BSSE) [13]. Błąd ten wynika ze stosowania bazy funkcyjnej, która nie jest skończona i powoduje niefizyczne obniżenie energii monomerów, co wynika z „kradzenia” bazy z drugiego monomeru. Błąd BSSE może być często większy niż wartość oddziaływania, a sensowne wyniki otrzymuje się tylko dzięki kasowaniu się błędów. Błąd ten można próbować eliminować poprzez proste zwiększanie bazy, aż do wysycenia, co jest bardzo nieekonomiczne obliczeniowo, lub np. metodą Counterpoise Corrected (CP), zaproponowaną przez Boysa i Bernardiego, i niezależnie przez Jansena i Rosa [14, 15, 16, 17, 18], krytykowaną czasami za przeszacowanie finalnej energii oddziaływania. W metodzie tej energie monomerów wyznacza się w bazie całego dimeru, co niweluje problem nierównocенności opisu składników równania 2.1.

Metodologia supermolekularna daje więc opis oddziaływania w postaci jednej liczby. Opis ten jest więc ubogi. Rozwinięciem schematu supermolekularnego są metody dekompozycji energii oddziaływań. Metody takie to powstałe na początku lat 70-tych ubiegłego wieku metoda Kitaury – Morokumy (KM) [19, 20, 21]. Metoda ta wywodzi się z zaproponowanej niezależnie przez Kollmana [22] i Dreyfusa [23] i ich współpracowników supermolekularnej dekompozycji energii oddziaływania na bazie metody Hartree – Focka i jest przenośna na inne metody wariacyjne. Podział wykonuje się przy

wykorzystaniu sztucznie tworzonych funkcji falowych w oparciu o funkcje monomerów. Energia oddziaływania jest dzielona na następujące składowe:

$$\Delta E = E_{ES} + E_{EX} + E_{PL} + E_{EX-POL} + E_{CT} + E_{MIX} \quad (2.2)$$

gdzie (oznaczenia oryginalne autorów):

- $E_{ES}$  – dobrze zdefiniowana składowa elektrostatyczna otrzymywana z niezaburzonych wektorów monomerów (jak z członu pierwszorzędowego Heitlera – Londona, rozdz. 2.2);
- $E_{EX}$  – składowa wymienna odpowiedzialna za wymianę elektronów pomiędzy monomerami;
- $E_{PL}$  – człon polaryzacyjny;
- $E_{EX-POL}$  – człon wymiennie – polaryzacyjny (wzajemna polaryzacja monomerów);
- $E_{CT}$  – składowa odpowiedzialna za przepływ ładunku pomiędzy monomerami (*charge transfer*);
- $E_{MIX}$  – składowa zawierająca sprzężenia pomiędzy pozostałymi członami (*high order coupling*).

Oprócz składowej elektrostatycznej i wymiennej wszystkie pozostałe człony zawierają domieszki innych typów, co powoduje trudności z ich interpretacją fizyczną. Człony te są także rozbieżne w granicy bazy zupełnej. Oryginalnie metoda KM nie jest wolna od błędu BSSE, co zostało później skorygowane przez Cammiego i współpracowników [24]. Korekcja ta dostępna jest np. w pakiecie GAMESS [25], ale bez implementacji algorytmu bezpośredniego wyznaczania całek [26], co ogranicza jej zastosowanie do małych układów. Również stosowane funkcje falowe nie są poprawnie antysymetryzowane co objawia się nierespektowaniem zakazu Pauliego [27] i prowadzi w niektórych wypadkach do niefizycznych wyników [28]. Problem ten został wyeliminowany w kolejnej modyfikacji schematu KM przez Stevensa i Finka [29].

## Metody perturbacyjne

Badania oddziaływań metodami perturbacyjnymi rozpoczęły się od badań Wanga [30], a przede wszystkim od teorii Londona [31,32,33] z lat 30-tych ubiegłego wieku. Teoria Londona oparta jest na rachunku zaburzeń Rayleigha – Schroedingera (*Rayleigh – Schroedinger Perturbation Theory*, RSPT), gdzie niezaburzony Hamiltonian jest sumą Hamiltonianów monomerów, a zaburzenie to operator oddziaływania elektrostatycznego, w metodzie Londona zastąpiony rozwinięciem multipolowym. Teoria ta daje dobre wyniki tylko dla silnie rozsuniętych monomerów, gdyż dla bliższych odległości rozwinięcie multipolowe staje się rozbieżne.

Zastosowanie teorii Londona oraz przyjęcie tzw. przybliżenia polaryzacyjnego zaproponowanego przez Hirschfeldera [34] pozwala na uwzględnienie efektów penetracyjnych i zlikwidowanie problemu rozbieżności członu multipolowego. Przybliżenie polaryzacyjne nie jest jednak w stanie, nawet w nieskończonym rozwinięciu, odtworzyć międzycząsteczkowych efektów wymiennych związanych z tunelowaniem elektronów pomiędzy oddziaływującymi monomerami. Likwiduje to barierę odpychania monomerów na bliskich odległościach i powoduje tzw. zapaść polaryzacyjną – energia oddziaływania rośnie do nieskończoności w miarę jak odległość monomerów spada do zera. Wynika to z niepoprawnej symetrii funkcji falowej, która w zerowym rzędzie rozwinięcia jest po prostu iloczynem funkcji monomerów.

Problem ten może zostać zlikwidowany przez adaptację symetrii funkcji falowej do poprawnej postaci. Pierwszą próbą osiągnięcia tego celu był symetryzowany rachunek zaburzeń Rayleigha – Schroedingera (*Symmetrized Rayleigh – Schroedinger PT*, SRSPT) [33], gdzie funkcja falowa była poprawnie antysymetryzowana. Pozwala to uzyskać odpowiednie pierwszorzędowe poprawki wymienne, oraz indukcyjne i dyspersyjne w kolejnych rzędach rachunku. Jest to tym samym pierwsza uniwersalna metoda pozwalająca na wgląd w naturę oddziaływania przy pomocy w pełni fizycznie interpretowalnych składników tego oddziaływania. Ciągłe jednak zaniedbana zostaje wewnątrzcząsteczkowa korelacja elektronowa.

Wewnątrzcząsteczkowe efekty korelacyjne można uwzględnić w podwójnym wielociałowym rachunku zaburzeń o adaptowanej symetrii (*double many – body Symmetry – Adapted Perturbation Theory*, SAPT) zaproponowanym przez Szalewicza i Jeziorskiego [35]. Rachunek ten zwany jest podwójnym, ponieważ metoda zaburzeń stosowana jest niejako dwukrotnie – do opisu oddziaływań międzycząsteczkowych oraz opisu wewnątrzcząsteczkowych efektów korelacyjnych [36]. Potencjały fluktuacji wykorzystywane są tu do opisu wewnątrzcząsteczkowej korelacji elektronowej monomerów, co następnie łączone jest ze standardowym operatorem zaburzenia do opisu całości oddziaływania.

Energia oddziaływania w rachunku SAPT jest dekomponowana na następujące składowe w odniesieniu do teorii Hartree – Focka (HF), z uwzględnieniem członów do drugiego rzędu rachunku:

$$\begin{aligned}
\Delta E_{SAPT} &= \Delta E^{HF} + \Delta E^{CORR} \\
&= (\Delta E_{el}^{10} + \Delta E_{ex}^{10} + \Delta E_{ind,resp}^{20} \\
&\quad + \Delta E_{ex-ind,resp}^{20} + \Delta E_{ex-def}^{20} + \dots) \\
&\quad + (\Delta E_{disp} + \Delta E_{el}^{CORR} + \Delta E_{ind}^{CORR} + \Delta E_{ex}^{CORR})
\end{aligned} \tag{2.3}$$

gdzie:

- $\Delta E_{el}^{10} + \Delta E_{ex}^{10}$  – pierwszorzędowy człon polaryzacyjny (tożsamy z elektrostatycznym) i wymienny, analogiczne do członów pierwszorzędowej energii Heitlera – Londona;
- $\Delta E_{ind,resp}^{20} + \Delta E_{ex-ind,resp}^{20} + \Delta E_{ex-def}^{20}$  – drugorzędowe człony indukcyjne, wymiennie – indukcyjne i wymiennie – deformacyjne;
- kropki w wierszu drugim równania 2.3 odnoszą się do wyższych rzędów członów indukcyjnych, wymiennie – indukcyjnych i wymiennie – deformacyjnych.
- $\Delta E_{disp}$  – energia dyspersji całkowicie nieobecna w metodzie Hartree – Focka;

—  $\Delta E_{el}^{CORR} + \Delta E_{ind}^{CORR} + \Delta E_{ex}^{CORR}$  – człony elektrostatyczny, indukcyjny i wymienny związane z wewnątrzcząsteczkowymi efektami korelacyjnymi.

Zalety metody SAPT to ścisła definicja składowych energii oddziaływania oraz ich ścisła interpretacja fizyczna. Metoda ta jest także z definicji wolna od błędu BSSE, gdyż wszystkie człony podziału SAPT bezpośrednio uczestniczą w energii oddziaływania. Zasadniczą jej wadą jest ogromny koszt obliczeniowy. Dostępna do niedawna implementacja autorów pozwalała do niedawna na obliczenia układów zawierających zaledwie kilka elektronów oraz maksymalnie około 250 orbitali. Najnowsza wersja programu SAPT, rozpowszechniana od 2003 r., umożliwia jednak obliczenia dla układów zawierających około 1100 AO.

## 2.2. Wariacyjno – perturbacyjny podział energii oddziaływań

Według współczesnej teorii oddziaływań międzycząsteczkowych [37, 38, 39], fizyczna natura oddziaływań jest uniwersalna dla wszelkich rodzajów kompleksów molekularnych (z wiązaniami wodorowymi, kompleksów van der Waalsa, kompleksów z przeniesieniem ładunku itd.), a różnice pomiędzy nimi są zdeterminowane tylko proporcjami składowych tego oddziaływania. Często jednak obliczenia nieempiryczne ograniczone są do małych układów (np. z powodu nakładów potrzebnych na wykonanie transformacji całek atomowych w obliczeniach perturbacyjnych, lub zapotrzebowania na przestrzeń dyskową [40]). Zastosowanie metody bezpośredniej, nie wymagającej składowania całek, w wariacyjno – perturbacyjnej metodzie podziału energii oddziaływań [41] pozwala w dużym stopniu ominąć dotychczasowe ograniczenia.

W metodzie tej energia oddziaływań międzycząsteczkowych  $\Delta E(D)$  wyznaczana jest konsekwentnie w bazie dimeru (metoda Counterpoise Corrected [42]), co pozwala na eliminację błędu superpozycji bazy. Energia oddziaływań może być podzielona na następujące składowe: pierwszorzędową

elektrostatyczną ( $E_{EL}^{(1)}(D)$ ), pierwszorzędową wymienną ( $E_{EX}^{(1)}(D)$ ), składową delokalizacyjną wyższych rzędów oraz składową korelacyjną ( $E_{CORR}(D)$ ):

$$\Delta E(D) = E_{EL}^{(1)}(D) + E_{EX}^{(1)}(D) + E_{DEL}^{(R)}(D) + E_{CORR}(D) \quad (2.4)$$

gdzie człon elektrostatyczny jest wyznaczany bezpośrednio z rachunku zaburzeń jako poprawka pierwszego rzędu:

$$\begin{aligned} E_{EL}^{(1)}(D) &= \sum_a \sum_b Z_a Z_b R_{ab}^{-1} + \\ &+ \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u D_{rs}^A(D) D_{tu}^B(D) \langle rs|tu \rangle \\ &- \sum_r \sum_s \sum_b D_{rs}^B(D) \langle r|Z_b R_{1b}^{-1}|s \rangle \\ &- \sum_t \sum_u \sum_a D_{tu}^A(D) \langle t|Z_a R_{1a}^{-1}|u \rangle \end{aligned} \quad (2.5)$$

gdzie macierze gęstości monomerów  $D_{rs}^A(D)$  i  $D_{tu}^B(D)$  są wyznaczane w bazie dimeru ( $D = A + B$ ),  $Z_a$  i  $Z_b$  oznaczają ładunki jąder, a  $\langle rs|tu \rangle$  i  $\langle r|Z_b R_{1b}^{-1}|s \rangle$  odpowiednio całki Coulombowskie odpychania elektronowego i przyciągania elektron-jądro. Sumowania  $r, s, t$  i  $u$  przebiegają po całej bazie orbitali atomowych dimeru, a sumowania  $a$  i  $b$  po jądrach monomerów A i B.

Składowa oddziaływań wymiennych  $E_{EX}^{(1)}(D)$  pierwszego rzędu zdefiniowana jest jako różnica:

$$E_{EX}^{(1)}(D) = E^{(1)}(D) - E_{EL}^{(1)}(D) \quad (2.6)$$

gdzie  $E^{(1)}(D)$  jest energią Heitlera – Londona, wyznaczoną konsekwentnie w bazie dimeru, a składowa energii delokalizacji wyższych rzędów  $E_{DEL}^{(R)}(D)$  zdefiniowana jest jako różnica:

$$E_{DEL}^{(R)}(D) = \Delta E_{SCF}(D) - E^{(1)}(D) \quad (2.7)$$

Składowa ta zawiera (dla uproszczenia) wiele członów wyższych rzędów zdefiniowanych w rachunku perturbacyjnym o adaptowanej symetrii [43, 44] (*Symmetry Adapted Perturbation Theory*, SAPT): oddziaływania indukcyjne wyższych rzędów, człony wymiennie – indukcyjny i wymiennie – deformacyjne, itd [45, 46].

Składowa korelacyjna zawiera całą energię dyspersyjną i wszystkie człony związane z wewnątrzcząsteczkowymi efektami korelacyjnymi w oddziaływaniach elektrostatycznych, wymiennych i indukcyjnych, i zdefiniowana jest jako różnica energii uzyskanej metodami uwzględniającymi efekty korelacyjne (np. MP2 lub sprzężonych klasterów CC), a metodami nieskorelowanymi (zwykle metoda pola samouzgodnionego SCF):

$$E_{CORR}(D) = E^{MP2}(D) - E^{SCF}(D) \quad (2.8)$$

### 2.3. Oddziaływania elektrostatyczne

Przybliżone modele oddziaływań elektrostatycznych są od wielu lat w centrum zainteresowania chemików teoretyków. Dzieje się tak, ponieważ oddziaływania elektrostatyczne stanowią główną składową energii oddziaływań dla większości molekularnych kompleksów z udziałem cząsteczek jonowych i polarnych oraz są w pełni addytywne. Pozwala to na podział dużych układów molekularnych na mniejsze podukłady wymagające mniejszego wysiłku obliczeniowego.

Najprostsze modele szacują składową elektrostatyczną energii oddziaływań przy pomocy prostych ładunków punktowych, co jest często wykorzystywane np. przy projektowaniu pól siłowych. Ładunki takie nie mają jednak ścisłego sensu fizycznego i brak niearbitralnej metody ich wyznaczenia jest przyczyną mnogości analiz populacyjnych.

Dodatkowo, otrzymane monopole atomowe nie odzwierciedlają wystarczająco dokładnie anizotropii lokalnego rozkładu ładunku, zwłaszcza dla atomów posiadających wolne pary elektronowe. Rozkład ładunku oparty na ja-

kiejkolwiek analizie populacyjnej jest również silnie zależny od bazy funkcyjnej [47, 48, 49, 50].

Szerokie zastosowanie mają ładunki uzyskiwane metoda odtwarzającą wartości potencjałów elektrostatycznych (*potential derived*) [51]. Potencjał próbkowany jest na arbitralnie wybranej siatce punktów umieszczonych zwykle blisko powierzchni van der Waalsa danej cząsteczki. Ładunki na jądrach są następnie dopasowywane tak, aby ten potencjał został odtworzony jak najlepiej. W odróżnieniu od wielu klasycznych analiz populacyjnych metoda ta oparta jest na odtwarzaniu określonych wartości spodziewanych. Pojawiają się jednak kłopoty z przenośnością konformacyjną takich ładunków. Nałożenie dodatkowych więzów (np. wymuszanie, aby wszystkie wodory grupy metylowej miały identyczne ładunki) lub uśrednianie po wielu konformacjach rozwiązuje część tych problemów [52, 53].

Powyżej opisane metody bazują na przybliżeniu orbitali atomowych i znajomości wartości potencjału elektrostatycznego. Metodą opierającą się bezpośrednio na gęstości elektronowej jest metoda zaproponowana przez Badera [54, 55] – Atoms in Molecules (AIM), opierająca się na założeniu, że jeśli uda nam się ustalić jaka część przestrzeni należy do danego atomu, to całkując gęstość elektronową w tej przestrzeni uzyskamy ładunek tego atomu. Ponieważ metodologia ta opiera się wyłącznie na gęstości elektronowej, jest mało zależna od poziomu metody użytej do wygenerowania funkcji falowej, daje też dość przenośne ładunki. Podobnie jednak jak przy klasycznych analizach populacyjnych, ładunki tak uzyskane źle odtwarzają momenty multipolowe układu oraz potencjał elektrostatyczny (otrzymywane ładunki mają duże wartości bezwzględne).

Ograniczenia modeli opartych na ładunkach punktowych można wyeliminować poprzez uzupełnienie tych modeli o wyższe atomowe momenty elektrostatyczne, co poprawia znacząco opis anizotropii badanego układu, a przede wszystkim nie jest obarczone arbitralnością wyboru analizy populacyjnej. Dodatkowo mając możliwość doboru długości rozwinięcia multipolowego, mo-



żemy w sposób systematyczny poprawiać opis rozkładu ładunku zachowując jednocześnie kontrolę nad kosztami obliczeniowymi.

Przy zastosowaniu nieskończonego rozwinięcia multipolowego człon elektrostatyczny energii oddziaływań może zostać rozłożony na krótkozasięgową składową penetracyjną ( $E_{EL,PEN}^{(1)}$ ) i dalekozasięgową multipolową ( $E_{EL,MTP}^{(1)}$ ):

$$E_{EL}^{(1)} = E_{EL,PEN}^{(1)} + E_{EL,MTP}^{(1)} \quad (2.9)$$

Obecnie najczęściej stosowane są dwa wielocentrowe rozwinięcia multipolowe: metoda Distributed Multipole Analysis (DMA) [56] oraz metoda Skumulowanych Atomowych/Wielocentrowych Momentów Multipolowych (ang. Cumulative Atomic/Multicenter Multipole Moments, CAMM/CMMM) [57, 58]. W metodzie DMA centra rozwinięcia tworzone są dla wszystkich par orbitali Gaussowskich, czyli ilość centrów jest proporcjonalna do kwadratu wielkości bazy. W praktycznych implementacjach, centra rozwinięcia lokalizuje się na jądrach oraz w połowie długości wiązań. Powoduje to jednak, że rozwinięcie przestaje być skończone [59].

W metodzie CAMM momenty multipolowe  $m_c^{klm}$  wyznacza się dla każdego atomu osobno, umieszczając na nich lokalne układy współrzędnych, a kolejne człony takiego rozwinięcia nie zawierają wkładów opisanych niższymi momentami. Daje to lepszą zbieżność takiego rozwinięcia i uniezależnia CAMM od wyboru układu współrzędnych dla opisu podmiotu badań.

$$\begin{aligned} m_c^{klm} &= \delta_{ac} Z_a u_c^k v_c^l w_c^m - \sum_{r \in c} \sum_s D_{rs} \langle r | u^k v^l w^m | r \rangle \\ &- \sum_{k' > 0} \sum_{l' > 0} \sum_{m' > 0} \begin{pmatrix} k \\ k' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l \\ l' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m \\ m' \end{pmatrix} u_c^{k-k'} v_c^{l-l'} w_c^{m-m'} m_c^{k'l'm'} \\ &\quad k'l'm' \neq klm \end{aligned} \quad (2.10)$$

gdzie  $Z_a$  oznacza ładunek jądra,  $\langle r | u^k v^l w^m | r \rangle$  oznacza całkę jednoelektronową momentu multipolowego, a  $D_{rs}$  to element macierzy gęstości. Jeśli  $m_a^{000}$  jest na przykład ładunkiem z analizy Mullikena [60], to każdy z wyższych

multipoli odpowiada wkładowi nie uwzględnionym w momentach multipolowych niższego rzędu. Pozwala to na stopniowe zwiększanie dokładności opisu rozkładu ładunku. W praktyce stosuje się dwie metody ucinania rozwinięcia multipolowego – uwzględnianie członów aż do ostatniego członu zawierającego dany moment (*moment truncated*, MT) lub aż do ostatniego członu zawierającego daną potęgę odległości  $R$  (ang. *exponent truncated*, ET):

$$\Delta E_{CAMM}^{(1)} = \sum_a \sum_b \left( \frac{q_a q_b}{R_{ab}} \right) \quad (\text{rozwinęcie MT(1)}) \quad (2.11)$$

$$+ q_a \frac{\vec{\mu}_b \circ \vec{R}_{ab}}{R_{ab}^3}$$

$$+ -q_b \frac{\vec{\mu}_a \circ \vec{R}_{ab}}{R_{ab}^3} \quad (\text{rozwinęcie ET(2)}) \quad (2.12)$$

$$+ \frac{\vec{\mu}_a \circ \vec{\mu}_b}{R_{ab}^3} - \frac{3(\vec{\mu}_a \circ \vec{R}_{ab})(\vec{R}_{ab} \circ \vec{\mu}_b)}{R_{ab}^5} \quad (MT(2)) \quad (2.13)$$

$$+ q_a \frac{\vec{R}_{ab} \circ T_b \circ \vec{R}_{ab}}{R_{ab}^5}$$

$$+ -q_b \frac{\vec{R}_{ab} \circ T_a \circ \vec{R}_{ab}}{R_{ab}^5} \quad (ET(3)) \quad (2.14)$$

$$+ \dots) \quad (2.15)$$

gdzie  $q$  to monopol,  $\mu$  – dipol,  $T$  – tensor momentu kwadrupolowego.

Inne metody ucinania rozwinięcia mogą powodować brak zbieżności [61]. Warto dodać, że możliwe jest uzyskiwanie eksperymentalnych wartości atomowych momentów multipolowych z pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej [62].

## 2.4. Metody upraszczające opis otoczenia molekularnego

### 2.4.1. Metody QM/MM

W pewnych przypadkach stosowanie rozwinięcia multipolowego zawodzi, np. z powodu zbyt bliskich kontaktów międzycząsteczkowych. Wymaga to zastosowania pełnej metodologii *ab initio*. Często jednak badany układ jest

zbyt duży, np. zawiera wiele cząsteczek rozpuszczalnika lub jest po prostu dużym układem makromolekularnym (enzym, zeolit itp). Uniemożliwia to zastosowanie metod nieempirycznych ze względów technicznych. Zwykle stosowana jest najprostsza metoda rozwiązania tego problemu – zmniejszenie układu przez usunięcie jego dalszych części lub zastąpienie ich prostszymi, lżejszymi fragmentami. Często jednak nie jest to możliwe, gdyż nawet te dalekie fragmenty okazują się w jakimś stopniu istotne dla badanego procesu. Sytuacja taka ma często miejsce w układach biochemicznych, lub procesach przebiegających w polarnych rozpuszczalnikach. Opis całości jest więc konieczny i dla takich przypadków zaprojektowane zostały metody hybrydowe, zwane *Quantum Mechanical/Molecular Mechanical* (QM/MM, [63]). Metoda ta pozwala w sposób zróżnicowany traktować poszczególne fragmenty badanego układu. Umożliwia to uzyskanie dokładniejszego opisu części centralnej, np. miejsca reakcji w zeolicie, lub centrum aktywnego enzymu, i mniej dokładnego opisu dalszych regionów badanego układu. Przykładowo, można zastosować metodę *ab initio* (QM) do opisu reagentów (tzw. warstwa High Level), a mechanikę molekularną (MM) do opisu otoczenia (warstwa Low Level). Takich warstw o różnym poziomie opisu może być więcej niż dwie.

Zasadniczym problemem w metodologii QM/MM jest właśnie podział na wyżej wymienione warstwy. Podział taki należy wykonać arbitralnie, najlepiej poprzez pozostawienie w poszczególnych warstwach odrębnych układów molekularnych biorących udział w badanym procesie. Często jednak nie jest to możliwe ze względu na rozmiary podukładów i wymaga przecięcia wiązań kowalencyjnych, czyli głębokiej ingerencji w strukturę układu.

Metod podziału i wyznaczania oddziaływań pomiędzy warstwami jest wiele [64,65]. Zwykle opierają się one na uwzględnianiu częściowych ładunków warstwy MM w Hamiltonianie warstwy QM, co pozwala tej warstwie „czuć” potencjał otoczenia. Dodawany jest także potencjał van der Waalsa warstwy MM, aby podukłady nie zapadły się na siebie, a wpływ pola siłowego jest uwzględniany w regionie QM i na odwrót. Jeśli następuje przecięcie wiązań kowalencyjnych, to w celu zachowania sensu fizycznego warstwę QM uzupeł-

nia się atomami pełniącymi funkcje łączników, tzw. „linków” (zwykle są to atomy wodoru).

Energia układu QM/MM dana jest wzorem:

$$E = E_{QM} + E_{MM} + E_{QM/MM} \quad (2.16)$$

gdzie:

- $E_{QM}$  – energia warstwy traktowanej metodą QM,
- $E_{MM}$  – energia warstwy traktowanej metodą MM.
- $E_{QM/MM}$  – energia „oddziaływania” pomiędzy warstwami QM i MM.

W najdogodniejszym przypadku, gdy podział następuje pomiędzy odrębnymi podukładami molekularnymi, Hamiltonian na podstawie którego wyznaczany jest czynnik  $E_{QM/MM}$  dany jest następująco:

$$H_{QM/MM} = \sum_{\alpha} \sum_m \frac{Z_{\alpha} q_m}{R_{\alpha,m}} - \sum_i \sum_m \frac{q_m}{r_{i,m}} + \sum_{\alpha} \sum_m \left( \frac{A_{\alpha,m}}{R_{\alpha,m}^{12}} - \frac{C_{\alpha,m}}{R_{\alpha,m}^6} \right) \quad (2.17)$$

gdzie indeksy  $i$  i  $\alpha$  to elektrony i jądra części QM,  $Z_{\alpha}$  – ładunki tych jąder, indeksy  $m$  i  $q_m$  – jądra i ładunki części MM.

Składnik pierwszy równania 2.17 odpowiada zatem oddziaływaniom elektrostatycznym jąder QM i MM, składnik drugi analogicznie ale elektronów części QM i jąder MM, a składnik ostatni oddziaływaniom van der Waalsa pomiędzy częściami.

Idea QM/MM została uogólniona w metodologii ONIOM Morokumy (*Our own N-layered Integrated molecular Orbital and molecular Mechanics*, gra słów: *onion* – cebula) [66,67,68,69,70], gdzie badany układ można podzielić na wiele warstw jak cebulę.

#### 2.4.2. Metoda efektywnych potencjałów fragmentów

Pewnym wariantem metody QM/MM jest technika efektywnych potencjałów fragmentów (*Effective Fragment Potential*, EFP) [71,72,73,74]. Zakłada się tu, że zewnętrzna część układu nie jest kowalencyjnie związana z częścią wewnętrzną. Przykładem może być proces solwatacji. Każda molekula otoczenia (solwenta) opisywana jest własnym potencjałem fragmentu. Opis ten

jest więc dyskretny, co kontrastuje np. z ciągłymi modelami rozpuszczalnikowymi.

Oddziaływania fragmentów z częścią QM obejmują:

1. oddziaływania kulombowskie – multipolowy opis rozkładu ładunku fragmentu oddziałuje z Hamiltonianem *ab initio* oraz multipolami innych fragmentów. Rozwinięcia centrowane są na jądrach atomowych i środkach wiązań;
2. oddziaływania polaryzacyjne – wpływ pola elektrycznego części QM i pozostałych fragmentów indukuje moment dipolowy danego fragmentu. Zmiana ta wywołuje analogiczne zmiany w reszcie układu. Wyindukowane dipole wyznaczone są iteracyjnie, aż do uzyskania stanu samouzgodnienia;
3. oddziaływania odpychające – empiryczne potencjały odpychania części *ab initio* – fragment (funkcje gaussowskie wchodzące do jednoelektronowego Hamiltonianu QM) i fragment – fragment (funkcje eksponentjalne).

Opisane powyżej potencjały wyznaczone są na drodze obliczeń *ab initio* dla izolowanych cząsteczek. Tym samym wolne są od zarzutu arbitralności typowego dla metod półempirycznych. Po zbudowaniu biblioteki takich fragmentów możemy używać ich jak klocków budulcowych do analizy różnych problemów chemicznych. Ponieważ oddziaływania z efektywnymi fragmentami włączane są jako człony jednoelektronowe do Hamiltonianu części *ab initio*, obliczenia takie są stosunkowo tanie. Ingerencja w Hamiltonian jest niewielka, pozwala to prowadzić wszystkie najważniejsze typy obliczeń: optymalizację geometrii, wyznaczenie gradientów, Hessianu, intensywności IR.

Drugą zaletą EFP jest fakt, że postać potencjałów to rozwinięcia ucięte na wybranym członie. Wydłużanie danego rozwinięcia otwiera więc drogę do ulepszania opisu.

## 2.5. Hierarchia stosowanych przybliżeń

Opisany wcześniej (rozdziały 2.1 – 2.3) multipolowy człon oddziaływań elektrostatycznych stanowi, dla naładowanych lub polarnych układów molekularnych z wiązaniem wodorowym, największą i najbardziej specyficzną składową energii oddziaływań międzycząsteczkowych. Z tego też względu można potraktować pozostałe składowe jako kolejne przybliżenia dokładnej wartości energii stabilizacji. Pozwala to określić hierarchię modeli teoretycznych o stopniowo malejącej dokładności i koszcie obliczeniowym – od skorelowanych metod *ab initio* do najprostszych modeli elektrostatycznych opartych na ładunkach punktowych i molekularnych potencjałach elektrostatycznych  $V$ :

$$\Delta E = E_{EL.MTP}^{(1)} + E_{EL.PEN}^{(1)} + E_{EX}^{(1)} + E_{DEL}^{(R)} + E_{CORR}^{(R)}$$

$O(N^5)$	$\underbrace{\hspace{15em}}_{\Delta E^{MP2}}$
$O(N^4)$	$\underbrace{\hspace{10em}}_{\Delta E^{SCF}}$
$O(N^4)$	$\underbrace{\hspace{10em}}_{E^{(1)}}$
$O(N^4)$	$\underbrace{\hspace{10em}}_{E_{EL}^{(1)}}$
$O(A^2)$	$\underbrace{\hspace{5em}}_{E_{CMM}^{(1)}}$
$O(A^1)$	$\sum_i V_i * q_i^C$

gdzie  $N$  określa ilość orbitali atomowych, a  $A$  ilość atomów.

Hierarchia taka pozwala łatwo określić jakie przybliżenie jest wystarczające do opisu oddziaływań danego układu. Definiuje to ogólną metodologię badań przedstawionych w niniejszej pracy: przyjmując za punkt odniesienia opis oddziaływań na możliwie najwyższym technicznie poziomie teorii stopniowo eliminuje się kolejne składowe tak długo, jak wystarcza to do jakościowo poprawnego opisu układu.

## 2.6. Metoda różnicowej stabilizacji stanu przejściowego

Na przełomie XIX i XX wieku Ostwald zdefiniował katalizator (za co m.in. dostał nagrodę Nobla w 1909 roku) jako substancję, która zmienia prędkość reakcji chemicznej, ale sama nie ulega przy tym zużyciu. Wbrew pozorom, definicja ta nie oznacza, że katalizator nie jest aktywnym uczestnikiem reakcji. Zwykle jest bowiem tak, że katalizator najpierw wiąże się z reagentami tworząc z nimi kompleks, który następnie rozpada się na produkty i odtworzony katalizator:



Krok drugi może przebiegać wielokrotnie poprzez produkty przejściowe, tworząc łańcuch reakcji. Łańcuch taki czasem zapętla się w cykl prowadzący do odtworzenia substratów. Produkty pośrednie stają się wtedy produktami właściwymi.

Zmiana prędkości reakcji może następować w bardzo szerokim zakresie. Jednym z katalizatorów o rekordowej aktywności jest platyna, która przyspiesza reakcję  $orthoH_2 \rightarrow paraH_2$  lub syntezę etanu z wodoru i etylenu około  $10^{40}$  raza! Wpływ taki jest jednak zależny od warunków otoczenia. Zwykle katalizator umożliwia zajście reakcji ze zwiększoną prędkością w łagodniejszych warunkach. Wraz ze wzrostem temperatury jego wpływ może jednak stać się nawet inhibicyjny w stosunku do procesu prowadzonego w danej temperaturze bez jego obecności. Sytuacja taka jest typowa dla wielu reakcji zachodzących w fazie gazowej.

Katalizatory, zarówno homogeniczne jak i heterogeniczne, działają na wiele sposobów. Jednym z nich jest np. selektywność wobec geometrii substratów czy produktów (jak między innymi w zeolitach), czy stabilizacja produktów lub stanów przejściowych (enzymy, zeolity, ...).

W roku 1948 Linus Pauling sformułował hipotezę [75, 76], stwierdzającą, że głównym czynnikiem determinującym wysoką aktywność katalityczną enzymów jest stabilizacja stanu przejściowego (TS) dla reakcji zachodzącej w

centrum aktywnym tego enzymu. Ideę tę można spróbować uogólnić na każdy rodzaj katalizatora przy zastosowaniu opisanej poniżej metody różnicowej stabilizacji stanu przejściowego.

W metodzie różnicowej stabilizacji stanu przejściowego (*Differential Transition State Stabilization Approach*, DTSS) [77] względna stabilizacja stanu przejściowego w stosunku do początkowego kompleksu substratów z katalizatorem jest opisywana przez zmianę bariery aktywacji  $\Delta$ , reprezentującą ilościowo miarę aktywności katalitycznej:

$$\Delta = B_C - B_G \quad (2.19)$$

gdzie  $B_G$  i  $B_C$  oznaczają energie aktywacji odpowiednio w fazie gazowej i w obecności katalizatora. O ile efekty entropowe są zaniedbywalne, to ujemna wartość  $\Delta$  wskazuje na aktywność katalityczną danego otoczenia C lub jego fragmentu, natomiast dodatnie  $\Delta$  odpowiada efektom inhibicyjnym.

Obniżenie bariery aktywacji  $\Delta$  można również wyrazić przez różnicę energii oddziaływania katalizatora ze stanem przejściowym ( $\Delta E_{TS.C}$ ) oraz energii oddziaływania kompleksu substratów z tym katalizatorem ( $\Delta E_{SC.C}$ ):

$$\Delta = \Delta E_{TS.C} - \Delta E_{SC.C} \quad (2.20)$$

gdzie energia oddziaływania katalizatora ze stanem przejściowym ( $\Delta E_{TS.C}$ ) wyrażona jest różnicą:

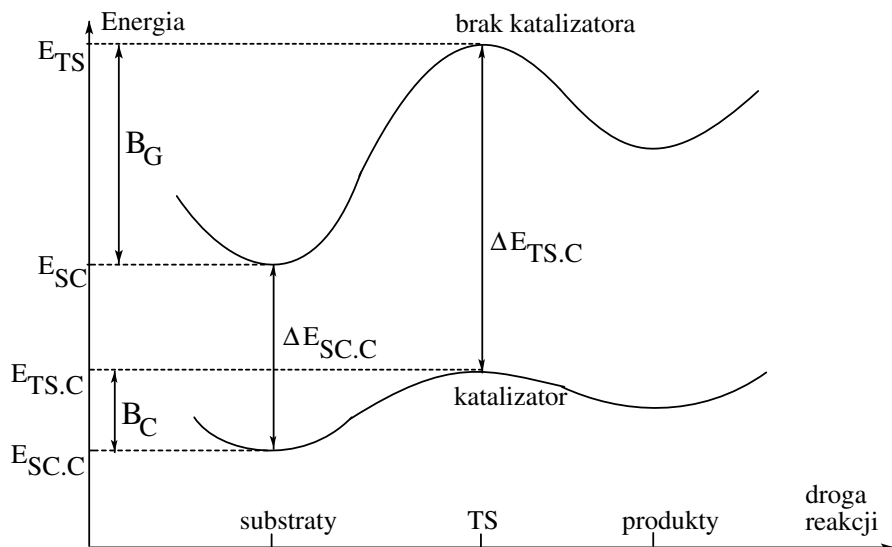
$$\Delta E_{TS.C} = E_{TS.C} - E_{TS} \quad (2.21)$$

a energia oddziaływania kompleksu substratów z katalizatorem;

$$\Delta E_{SC.C} = E_{SC.C} - E_{SC} \quad (2.22)$$

Ponieważ wartość  $\Delta$  zdefiniowana jest jako różnica energii oddziaływań, może następnie zostać rozłożone na składowe:





Rysunek 2.1. Różnicowa stabilizacja stanu przejściowego TS względem kompleksu substratów SC.

$$\Delta = \Delta E_{EL}^{(1)} + \Delta E_{EX}^{(1)} + \Delta E_{DEL}^{(R)} + \Delta E_{CORR}^{(R)} \quad (2.23)$$

gdzie:

$$\Delta E_{EL}^{(1)} = \Delta E_{EL}^{(1)}(TS.C) - \Delta E_{EL}^{(1)}(SC.C) \quad (2.24)$$

i analogicznie pozostałe składowe.

Analogiczną procedurę można zastosować dla oceny względnej stabilizacji produktów względem substratów, jeżeli np. interesujące jest określenie takich wielkości jak  $\Delta pK_a$  [78]. Dalsze ogólnienie metody DTSS możliwe jest odnoszenie się nie do fazy gazowej i katalizatora, jak w równaniu 2.19, lecz dowolnej zmiany otoczenia katalitycznego prowadzącego do zmiany jego aktywności katalitycznej.

## 2.7. Badania układów z wiązaniem wodorowym i przeniesieniem protonu w katalizie zeolitycznej

W obliczeniach dotyczących układów z wiązaniem wodorowym lub przeniesieniem protonu stosowane są teorie o zróżnicowanym stopniu zaawansowania. Wczesne badania prowadzono z użyciem jednowyznacznikowej metody SCF, zwykle z zastosowaniem rozwiniętych przez Pople'a w latach 70-tych baz funkcyjnych [79, 80]. Popularnym wyborem była baza 6-31G, potem powiększana przez dodawanie funkcji polaryzacyjnych i dyfuzyjnych, oraz zwiększanie liczby kontrakcji. Powiększanie bazy w metodzie SCF prowadziło jednak do wzrostu otrzymywanej długości wiązania wodorowego, nawet ponad 3 Å. Metodologia HF, podobnie jak metoda funkcjonałów gęstości (*Density Functional Theory*, DFT) nie pozwala poprawnie odtworzenie oddziaływań dyspersyjnych, co nie pozwala na uzyskanie jakościowo poprawnych energii wiązania kompleksu. Konieczne jest więc stosowanie metod uwzględniających efekty korelacyjne. Poprawny opis korelacji elektronowej można uzyskać w metodzie pełnego oddziaływania konfiguracji (*Full Configuration Interactions*, Full CI) [81] w dużej bazie funkcyjnej, lub w wariantach tej metody, takich jak CISD. Bardzo dobre wyniki otrzymuje się także w metodach z rodziny sprzężonych klasterów (*Coupled Clusters*, CC) [82], jednak obliczenia takie są bardzo czasochłonne. Rozsądnym kompromisem wydaje się metoda Møllera – Plesseta (MP) [83].

Stosowanie rachunku zaburzeń Møllera – Plesseta i typowych baz niedoszacowuje długość wiązania, daje jednak lepsze energie. Metoda MP jest co prawda rozmiarowo spójna w każdym rzędzie, jednak nie jest metodą wariacyjną i często pojawiają się problemy ze zbieżnością, nawet dla czwartego rzędu rozwinięcia (MP4). Nieco lepsze wyniki uzyskuje się przy użyciu baz Dunninga [84], zwanych bazami *correlation – consistent polarized split – valence basis sets* (cc-pVXZ, gdzie X oznacza krotność podziału: D – *double*, T – *triple*, Q – *quadruple*, 5 – *quintuple – split*). Bazy te są zoptymalizowane dla obliczeń uwzględniających korelację elektronową. Zmiana wielkości bazy

pociąga za sobą proporcjonalną zmianę wielkości zarówno przestrzeni walencyjnej jak i polaryzacyjnej. Dostępna jest także postać tych baz z dodanymi funkcjami polaryzacyjnymi (aug-cc-pVXZ).

Badania przeniesienia protonu można przez analogie odnieść do podobnych badań procesów zachodzących w enzymach. W latach osiemdziesiątych, w swoich pracach eksperymentalnych, Fersht wykazał [85, 86, 87, 88, 88, 89, 90], że niewielkie zmiany molekularnego otoczenia katalitycznego w syntetazach t-RNA, spowodowane podstawieniami łańcuchów bocznych aminokwasów w okolicy centrum aktywnego, odpowiedzialne są za różnicową stabilizację stanu przejściowego i powodują istotne zmiany w aktywności katalitycznej tej grupy enzymów. Interpretacja tego zjawiska możliwa jest przez określenie zmian energii oddziaływań elementów centrum aktywnego oraz substratów i stanu przejściowego [91, 92]. Wielkości te są dostępne doświadczalnie z pomiarów kinetyki reakcji enzymatycznych z dokładnością sięgającą 0.1 kcal/mol [90].

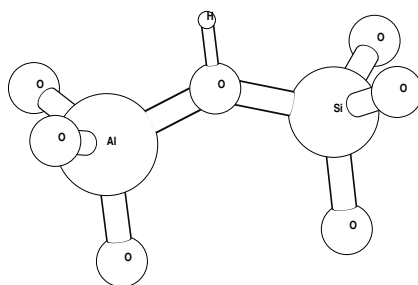
Metodyka ta została zastosowana w niniejszej rozprawie do opisu wpływu niewielkich zmian składu zeolitu ZMS-5 na jego aktywność katalityczną.

## 2.8. Modelowanie procesów zachodzących w zeolitach

Poddając zeolity modyfikacjom chemicznym możemy w ich kanałach wytwarzać centra katalityczne o zróżnicowanych właściwościach, a aktywność katalityczna zeolitów wynika właśnie ze specyficzności ich oddziaływań z reagentami.

Taką modyfikacją może być podstawienie  $Si \rightarrow Al$ . W efekcie powstaje mostkowa grupa hydroksylowa – atom glinu posiada nie zapełnione powłoki  $d$  i aby utrzymać czterokrotny stopień koordynacji musi przyjąć elektron z wolnej pary elektronowej atomu tlenu. Pozwala to każdemu z tych atomów utworzyć po jednym dodatkowym wiązaniu chemicznym – glin przyłącza czwarty tlen, a tlen kation lub najczęściej proton (Rys. 2.2).

Grupy takie są silnymi centrami kwasowymi typu Brønsteda [93]. Ogrze-



Rysunek 2.2. Mostkowa grupa hydroksylowa powstała w wyniku podstawienia  $Si \rightarrow Al$  w zeolicie.

wanie (zwykle powyżej 800 K), powoduje odszczepienie cząsteczek wody z wytworzeniem centrów zachowujących się jak kwasy Lewisa. Proton takiej grupy hydroksylowej może reagować z zasadą  $:B$  wg. reakcji:



gdzie  $ZOH : B$  jest kompleksem. Przykładem zasady  $:B$  może być amoniak [94]. Na centrach obydwu rodzajów mogą zachodzić liczne procesy katalityczne z udziałem węglowodorów, a aktywność tych procesów zależy silnie od bezpośredniego otoczenia molekularnego [93,94], na przykład od obecności mostkowych grup hydroksylowych.

Mostkowe grupy hydroksylowe rozrzucone są w strukturze zeolitu na tyle daleko od siebie, że ich wzajemne oddziaływania można pominąć. Jednocześnie jednak ich liczba jest na tyle duża, że stopień konwersji substratu w katalizowanej reakcji jest duży licząc na gram zeolitu. Ponieważ reakcja zachodzi wewnątrz mikropor o ściśle zdeterminowanych wymiarach, porównywalnych z rozmiarami cząsteczek, stąd zeolity posiadają dodatkową zaletę w postaci dużej selektywności względem kształtu substratu i produktu.

W tej sytuacji interesująca byłaby możliwość teoretycznego projektowania zeolitów o optymalnych własnościach katalitycznych, to jest o takim położeniu miejsc podstawienia, które dawałoby największe obniżenie bariery reakcji. Pomimo znacznego rozwoju metod kwantowochemicznych oraz spadku kosztów mocy obliczeniowej w ostatnich latach, bezpośrednie zastosowanie metod *ab initio* do badania oddziaływań tak dużych układów molekularnych jakimi są zmodyfikowane chemicznie zeolity jest praktycznie niemożliwe.

Wiele ostatnich doniesień literaturowych wskazuje na kluczową rolę dalekozasięgowych oddziaływań elektrostatycznych na aktywność katalityczną zeolitów [95, 96]. Teza ta ciągle jednak pozostaje bez pełnego teoretycznego potwierdzenia opartego o analizę wszystkich najważniejszych składowych energii oddziaływań.

Obliczenia nieempiryczne poświęcone analizie własności elektronowych zeolitów prowadzone były już na początku lat 80-tych [94, 97, 98, 99]. Stosowano najprostsze modele ( $TO_4$  i  $TOT$ ,  $T = Si, Al, \dots$ ), aż do układów złożonych z pięciu – sześciu tetraedrów [100, 101] w bazie minimalnej [102]. Za modele służyły także cząsteczki takie jak kwas krzemowy  $Si(OH)_4$ , disiloksan  $(H_3Si)_2O$  lub kwas dikrzemowy  $(HO)_3Si_2O$  [103, 104, 105, 106, 107] (z uwzględnieniem korelacji elektronowej na poziomie metody MP2 [108]). Częstym obiektem badań teoretycznych był kwas ortokrzemowy ze względu trudności eksperymentalne (autopolimeryzacja). Sauer przedstawia wyniki [109] badań tego kwasu z konkluzją, że dobrej jakości wyniki (np. geometrie) można uzyskać jedynie dla baz większych niż 6-31G. Dodanie funkcji polaryzacyjnych znacznie poprawia wyniki obliczeń uzyskane w mniejszych bazach. Praca [109] podsumowuje stan obliczeń dotyczących krzemianów i glinokrzemianów do końca lat 80-tych – modele opierają się na nie więcej niż pięciu tetraedrach, badania prowadzone są bez uwzględnienia korelacji elektronowej, a bazy nie są większe niż 6-31G.

Niewielkie modele typu  $H_3T X T H_3$ , gdzie  $T = Si, Al, Ge, Sn$ ;  $X = O, S$  mają tę zaletę, że molekuły tego typu były obserwowane w fazie gazowej i odpowiadają fragmentom rzeczywistych struktur [103, 94] po wysyceniu przerwanych wiązań protonami, co stało się pewnym standardem [110, 111, 112, 113, 114]. Liczne doniesienia literaturowe sugerują wysycanie przeciętych wiązań strukturami większymi niż protony, np. grupami hydroksylowymi, gdyż według niektórych autorów może mieć to znaczący wpływ na profil modelowanej reakcji [115, 116, 117]. Problem ten również zostanie przeanalizowany w niniejszej rozprawie.

Aż do przełomu lat osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych [118, 119, 120,

[121, 122] badania *ab initio* wiązania się zasady protono–akceptorowej :B do miejsca kwasowego Brøsteda zeolitach ograniczały się do minimalnych modeli postaci  $(-O-)_3Al-OH-Si(-O-)_3$  [121, 123, 124, 125, 126, 127]. Stosowano głównie technikę LCAO – MO – SCF [128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135]. Wynikało to z trudności technicznych tych dużych w owym czasie układów. W naturalny sposób badana te ewoluowały w stronę coraz większych klastrów [122, 127], jednak koszty obliczeń wymuszały stosowanie nawet bazy minimalnej. Owocowało to znacznie zawyżonymi energiami kompleksowania zasady do zeolitu w stosunku do obliczeń w znacznie większych bazach [120]. Stosowano także metody hybrydowe poprzez otaczanie klastrera zestawem ładunków punktowych [136, 137, 124, 138].

Wielkość klastrera ma oczywisty wpływ na powinowactwo protonu mostkowej grupy hydroksylowej. Powinowactwo to jest wolno zbieżne z wielkością klastrera [127, 139]. Dodawanie kolejnej powłoki atomów krzemu zmniejsza to powinowactwo, a dodanie powłoki tlenowej zwiększa. Wynika to z elektrostatycznych dalekozasięgowych oddziaływań pomiędzy kolejną powłoką a grupą OH. Również relaksacja klastrera w stosunku do geometrii kryształu podnosi powinowactwo protonu nawet o ponad 50 kcal/mol [127].

Dążenie do stosowania większych modeli próbowano osiągnąć poprzez zastosowanie obliczeń wykorzystujących orbitale krystaliczne w schemacie periodycznej metody Hartree – Focka [140, 141, 142]. Obliczenia takie wymagają jednak stosowania dużych rozmiarów komórek (metoda superkomórki), aby reagenty nie oddziaływały ze sobą, co z kolei zwiększa koszt obliczeniowy. Model klastrerowy pozostał więc najpopularniejszą metodą badań zeolitów.

Postać modelowego klastrera była i jest szeroko dyskutowana w literaturze. Zasadniczy problem leży tu w konieczności arbitralnego wyboru tej postaci. Jest oczywiste, że nie istnieje żadna teoria, która dowodziłaby, że własności klastrera są w jakikolwiek sposób zbieżne z własnościami kryształu. Jedyna metoda badania zależności własności od wielkości klastrera, to powtarzanie obliczeń dla coraz większych i innych klastrów. Jedną z najważniejszych wad podejścia klastrerowego jest np. nie zachowywanie stechiometrycznych

proporcji atomów w modelu co powoduje inne własności kwasowo – zasadowe. W projektowaniu klasterów pojawiają się dwa zasadnicze problemy: 1) kształt klastera (struktura w postaci ”łańcucha”, rozgałęziona, zamknięta w pierścieniu, ...) i 2) sposób wysycania przeciętych wiązań.

Jak podają w wielu swoich pracach Kassab [143, 138], Kazansky [144, 145, 146], Sauer [109, 123, 147, 148, 149] i Beran [129, 130, 131, 132, 133], dobór klastera może mieć zasadnicze znaczenie dla wyników badań nie tylko ze względu na wielkość modelu. Zeolity typu fujazytu, np. ZMS-5 badany w tej rozprawie, posiadają cztery rodzaje tlenów, które tworzą mostki hydroksylowe. Oznacza to konieczność specyficznego budowania klasterów lub powtarzania obliczeń dla wszystkich takich przypadków. W przypadku zeolitu ZMS-5, klaster modelujący wszystkie miejsca gdzie mogą powstać centra kwasowe Brøsteda musiałyby zawierać co najmniej pięć jednostek T. Jest to już dość duży klaster.

Zasadniczy problem stwarza także ładunek układu [150]. W przypadku jonowych ciał stałych elektrony są silnie zlokalizowane wokół jąder, co stanowi zaletę takich układów. Pozostaje jednak wpływ potencjałów dalekozaśiegowych, które stanowiąc będą główne źródło błędów. Błędy najlepiej jest minimalizować poprzez tworzenie klasterów, które są neutralne elektrycznie. Zaproponowany poniżej w tej rozprawie sposób budowania modelu zeolitu, pozwoli zminimalizować te błędy.

Po wycięciu klastera ze struktury zeolitu należy wysycić przecięte wiązania. Wycięcie można wykonać za atomami ciężkimi (*Si*, *Al*, ...) lub za tlenami. Oznacza to, że wiązania za atomami ciężkimi wysyczone zostaną albo protonami albo grupami hydroksylowymi. Sposób pierwszy pozwala zmniejszyć klaster, co ma wpływ na koszt obliczeń. Użycie grup hydroksylowych znacznie powiększa klaster oraz wymusza zaproponowanie geometrii tych grup, co stwarza problemy w badaniach różnicowych [115, 116, 117]. Aspekt ten jest analizowany w tej rozprawie.

Wielkość klastera stanowi zwykle kompromis pomiędzy koniecznością odtworzenia własności powierzchni pory zeolitu a kosztami obliczeniowymi.

Przeniesienie protonu pomiędzy centrum kwasowym Brønsteda a reagentem jest jednym z najważniejszych typów reakcji realizowanych przy pomocy zeolitów. Przykładem takich procesów jest kraking małych olefin [151, 152, 153, 154, 155] modelowany w tej rozprawie. Badania takie początkowo prowadzono przez analogię do podobnych układów organicznych [156]. Proces taki nie jest ciągle w pełni wyjaśniony na poziomie atomowym, nieznana jest postać uprotonowanego reagenta. Podejrzewane są dwa mechanizmy – tworzenie stabilniejszego produktu przejściowego typu karbokationu [157, 158, 159], lub krótkożyjący stan przejściowy. Wyjaśnienie tego problemu jest trudne metodami spektroskopowymi, co otwiera drogę dla badań teoretycznych .



### 3. Cel pracy

Pierwszym celem niniejszej rozprawy jest implementacja i przetestowanie kompleksowej metodologii umożliwiającej analizę aktywności katalitycznej otoczenia molekularnego dla reakcji chemicznych z przeniesieniem protonu.

Uzyskane w ten sposób wyniki posłużą do konstrukcji przybliżonych modeli teoretycznych umożliwiających uzyskanie charakterystyk optymalnego otoczenia katalitycznego i wspomagania racjonalnego projektowania nowych katalizatorów.

Główne zadania podjęte w niniejszej rozprawie obejmują:

1. analizę fizycznej natury oddziaływań katalizatora z reagentami z wykorzystaniem wariacyjno – perturbacyjnej metody podziału energii oddziaływań,
2. określenie dominujących wkładów do aktywności katalitycznej metodą różnicowej stabilizacji stanu przejściowego,
3. analizę hierarchii przybliżonych modeli teoretycznych zdefiniowanych przez poszczególne człony energii oddziaływań,
4. konstrukcję przybliżonych modeli elektrostatycznych opartych o atomowe rozwinięcie multipolowe,
5. konstrukcję statycznych i dynamicznych pól katalitycznych.

Opisana powyżej metodologia zostanie przetestowana na modelowych reakcjach przeniesienia protonu w fazie gazowej (rozdz. 4.1.1) i poprzez badania roli składników pierwszej warstwy hydratacyjnej w procesach przeniesienia protonów w układach modelujących pary zasad komplementarnych (rozdz. 4.1.2). Pozwoli to zweryfikować konieczność uwzględniania efektów korelacyjnych oraz określić zakres stosowalności modeli elektrostatycznych.

W drugiej części rozprawy, omawiana metodologia zostanie zastosowana do analizy zmian aktywności katalitycznej zeolitu ZMS-5 w wyniku podstawień  $Si \rightarrow Al$  dla reakcji protonizacji prostych olefin. W szczególności, przetestowana zostanie nowatorska metoda pozwalająca na uzyskanie niskim kosztem obliczeniowym informacji o lokalizacji podstawień  $Si \rightarrow Al$  prowadzącej do uzyskania zeolitu o optymalnej aktywności katalitycznej (rozd. 4.2). Niezależnie przeanalizowana zostanie metoda konstrukcji przybliżonego modelu rozkładu ładunku w podstawionych zeolitach w oparciu o atomowe rozwinięcie multipolowe oraz wykonana zostanie analiza przenośności atomowych multipoli pomiędzy różnymi konformacjami (rozd. 4.2.3).

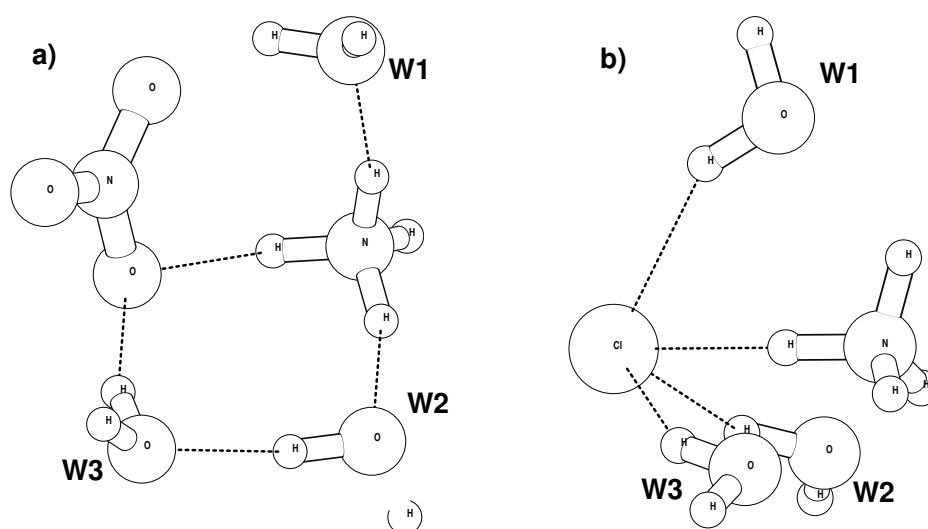
## 4. Wyniki i dyskusja

### 4.1. Analiza aktywności katalitycznej w modelowych układach molekularnych z przeniesieniem protonu

#### 4.1.1. Kompleksy kwas – zasada

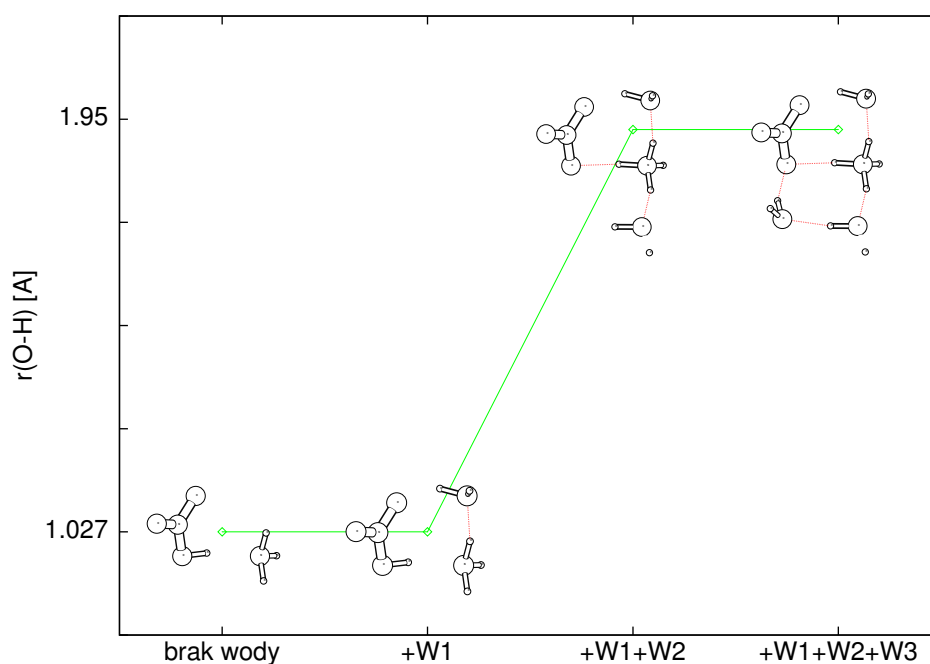
##### Wprowadzenie

W pracach z roku 1998, Tao i współpracownicy pokazali [160, 161], że obecność niewielkiej liczby cząsteczek wody wystarcza do spowodowania przeniesienia protonu w fazie gazowej w kompleksach prostych kwasów nieorganicznych z amoniakiem. Przykładami takich kwasów mogą być chlorowódz czy kwas azotowy. Powstają w ten sposób kompleksy  $(HCl \cdots NH_3)(H_2O)_n$  oraz  $(HNO_3 \cdots NH_3)(H_2O)_n$ , gdzie  $n = 0 - 3$ , pokazane na rys. 4.1.



Rysunek 4.1. Kompleksy kwas - zasada – a)  $(O_2NO^- \cdots NH_4^+)(H_2O)_3$ ,  
b)  $(Cl^- \cdots NH_4^+)(H_2O)_3$ .

Układy te wydają się wręcz idealnie nadawać do przeprowadzenia modelowej analizy fizycznej natury aktywności katalitycznej otoczenia molekularnego w procesie przeniesienia protonu pomiędzy kwasem i zasadą na skutek stopniowych zmian powłoki hydratacyjnej. Dodatkowo możliwe jest też określenie wpływu kooperatywnych efektów wielociałowych na aktywność katalityczną. Zmiany tej aktywności powodowane będą przez stopniową hydratację lub dehydratację kompleksu kwas – zasada. Z uwagi na stosunkowo niewielkie rozmiary badanych układów możliwe jest też zbadanie roli efektów korelacyjnych. Analogiczne układy umożliwiły ostatnio dokonanie szczegółowej analizy zmian widm IR na poszczególnych etapach przeniesienia protonu [162]. Ważną cechą omawianych kompleksów jest to, że reakcje te przebiegają w fazie gazowej przy niskich ciśnieniach parcjalnych charakterystycznych dla stratosfery.



Rysunek 4.2. Wpływ hydratacji kompleksu kwasu azotowego i amoniaku na pozycje protonu w wiązaniu wodorowym.

W obydwu analizowanych układach reakcja przebiega według podobnego schematu (rys. 4.2):

1. w izolowanym od wody układzie kwas – zasada przeniesienie protonu nie

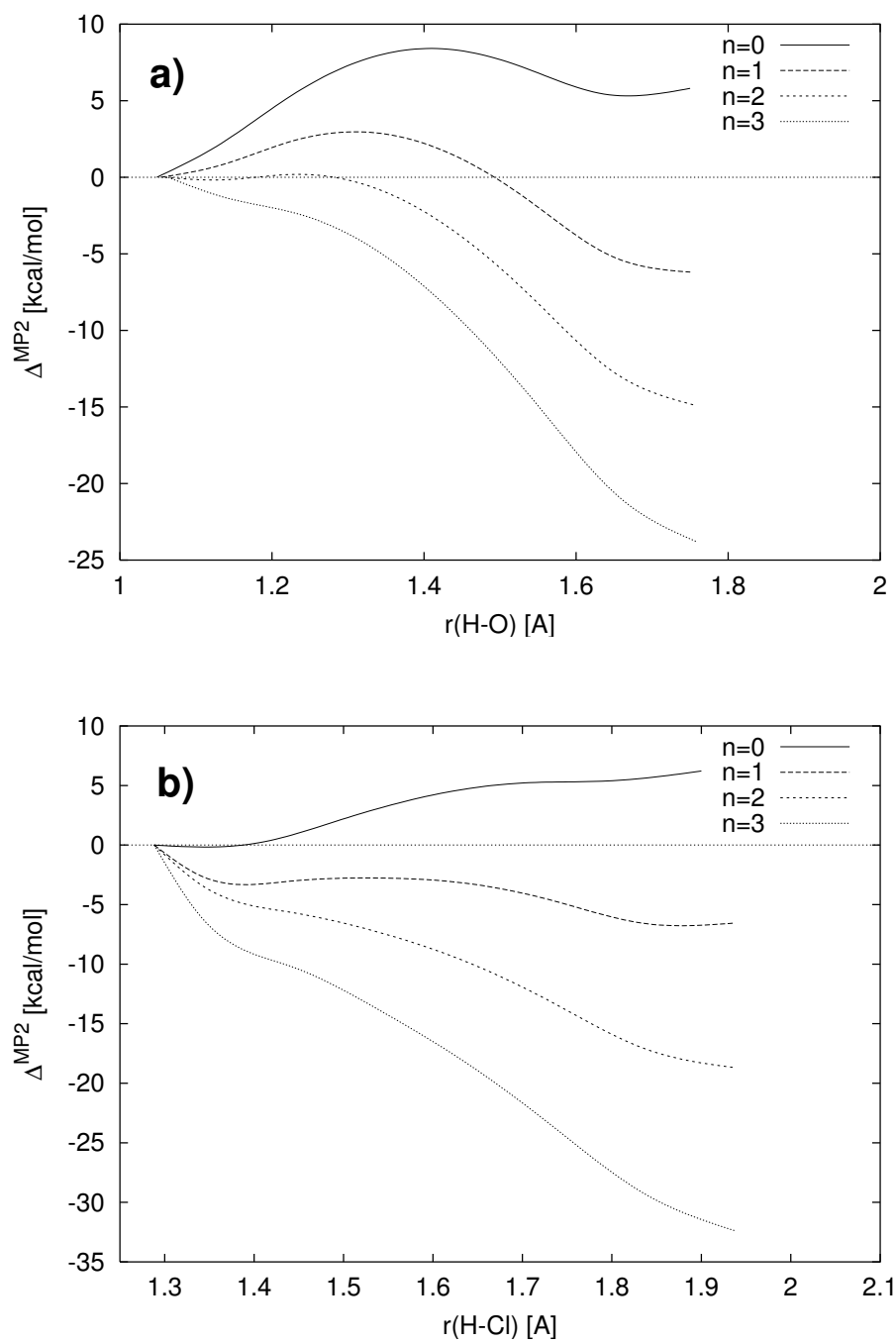
następuje – poszczególne cząsteczki układu pozostają neutralne, gdyż sól wewnętrzna (zwitterjon) jest mniej stabilny energetycznie oraz istnieje bariera aktywacji (ok. 8 kcal/mol). Bariera ta została przedstawiona na rys. 4.3 krzywą oznaczoną  $n = 0$ .

2. Dołączenie pierwszej cząsteczki wody (W1) powoduje, że układ zwitterjonowy jest już stabilniejszy, ale wciąż istnieje bariera aktywacji (ok. 4 kcal/mol, krzywa  $n = 1$ ).
3. Druga cząsteczka wody (W2) znosi barierę całkowicie w przypadku chlorowodoru lub prawie całkowicie ją niweluje dla kwasu azotowego (krzywa  $n = 2$ ).
4. Dołączenie trzeciej wody (W3) znosi barierę aktywacji także dla kwasu azotowego (krzywa  $n = 3$ ).

Barierę przedstawioną na rys. 4.3 uzyskano przy zamrożonej geometrii układów – optymalizowano jedynie parametry określające pozycje przeniesionego protonu. Było to konieczne, z uwagi na stosowanie w analizie natury oddziaływań schematu rachunku zaburzeń, w którym zakłada się niezmienną strukturę badanych podukładów. Obliczenia przeprowadzono metodą MP2 w bazie 6-31+G\*. Wykresy przedstawiają dane znormalizowane dla punktu startowego dla ruchu protonu po powierzchni energii potencjalnej.

### Oddziaływania wielociałowe

Ponieważ kompleksy te składają się z więcej niż dwóch oddziałujących cząsteczek, analiza natury tych oddziaływań powinna uwzględnić wpływ efektów dwu-, trój- i czterociałowych. Podział wartości obniżenia bariery aktywacji przeniesienia protonu ( $\Delta$ ) na wkłady wielociałowe pozwoli zbadać rolę efektów kooperatywnych na aktywność katalityczną otoczenia molekularnego. Wartość obniżenia bariery aktywacji jest tu różnicą energii stabilizacji stanu przejściowego reakcji (TS), lub w tym przypadku kompleksu produktów (PC), oraz kompleksu substratów (SC) przez otoczenie molekularne (C) składające się z szeregu cząsteczek wody (konsekwentnie jak równanie 2.20). Energia stabilizacji może zostać wyrażona wówczas jako suma energii od-



Rysunek 4.3. Zmiany energii podczas przeniesienia protonu dla kompleksów: a) kwasu azotowego i b) chlorowodoru, w zależności od liczby obecnych cząsteczek wody ( $n = 0 - 3$ ).

działań dwuciałowych ( $\Delta E(i, j)$ , równ. 4.1), trójciałowych ( $\Delta E(i, j, k)$ , równ. 4.3), czterociałowych ( $\Delta E(i, j, k, l)$ , równ. 4.4) itd. Konsekwentnie,  $N$ -ciałowa energia oddziaływania ( $\Delta E(1, 2, \dots, N)$ ) może zostać otrzymana [163] przez rekursywny podział całkowitej energii klastera na energie jednociąłowe ( $E(i)$ ), dwuciałowe ( $E(i, j)$ ) itd. (równania 4.1 – 4.4):

$$\Delta E(i, j) = E(i, j) - E(i) - E(j) \quad (4.1)$$

$$\begin{aligned} \Delta E(i, j, k) &= E(i, j, k) - \Delta E(i, j) - \Delta E(i, k) - \Delta E(j, k) \\ &\quad - E(i) - E(j) - E(k) \end{aligned} \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned} \Delta E(i, j, k, l) &= E(i, j, k, l) - \Delta E(i, j, k) - \Delta E(i, j, l) \\ &\quad - \Delta E(j, k, l) - \Delta E(i, k, l) - \Delta E(i, j) - \Delta E(i, k) \\ &\quad - \Delta E(i, l) - \Delta E(j, k) - \Delta E(j, l) - \Delta E(k, l) \\ &\quad - E(i) - E(j) - E(k) - E(l) \end{aligned} \quad (4.3)$$

W celu eliminacji błędu superpozycji bazy (BSSE) wszystkie energie z równań 4.1 – 4.4 zostały wyznaczone w bazach odpowiednio dimerów, trimerów lub tetramerów i skorygowano metodą CP (rozdział 2.1). Porównane zostały trzy poziomy teorii: metoda Hartree – Focka (HF), metoda HF z poprawką drugiego rzędu w rachunku zaburzeń Møllera – Plesseta (MP2), oraz teoria funkcyjałów gęstości (DFT) wykorzystująca funkcyjały B3LYP. Obliczenia wykonano w bazie 6-31+G\* programem Gaussian98.

Wyniki zestawione w Tabeli 4.1 wskazują na dominującą rolę oddziaływań dwuciałowych na wszystkich zastosowanych poziomach teorii. Oddziaływania te stanowią co najmniej 95% całkowitej energii stabilizacji kompleksu. Wskazuje to na dominującą rolę oddziaływań dwuciałowych, a tym samym usprawiedliwia podział kompleksu na podukłady pseudo – dwuciałowe: w których można rozważać oddzielnie oddziaływanie każdej cząsteczki wody z kompleksem kwas – zasada. Uzyskane wyniki wskazują również na niewielki

wpływ korelacji elektronowej na poprawny opis układu. Są to ważne wnioski, ponieważ pozwalają znacznie uprościć badania dużych układów molekularnych, takich jak modyfikowane zeolity [164] lub enzymy [165].

	$(O_2NO^- \cdots NH_4^+)(H_2O)_3$			$(Cl^- \cdots NH_4^+)(H_2O)_3$		
	2-ciał.	3-ciał.	4-ciał.	2-ciał.	3-ciał.	4-ciał.
$\Delta^{MP2}$	-29.64	-1.35	+0.00	-33.68	+0.75	+0.09
$\Delta^{B3LYP}$	-29.24	-1.48	+0.13	-32.85	+0.95	+0.09
$\Delta^{SCF}$	-30.82	-1.48	+0.08	-35.37	+0.70	-0.04

Tabela 4.1. Wkłady 2-, 3- i 4-ciałowe do różnicowej stabilizacji stanu z przeniesionym protonem ([kcal/mol]).

### Natura wpływu otoczenia

Dalszy wgląd w naturę wpływu poszczególnych cząsteczek wody na opisywane procesu możliwy jest dzięki dekompozycji tych oddziaływań na składowe. Wyniki zebrane w Tabelach 4.2 i 4.3 wskazują, że wkłady elektrostatyczne  $\Delta_{EL}$  odtwarzają od 60 do 99 % całkowitej różnicowej energii stabilizacji. Potwierdza to wcześniejsze obserwacje [166, 167, 168, 169] dla podobnych układów. Analiza tabeli wskazuje także, że jakkolwiek inne składowe często znoszą się nawzajem, to nie zawsze mogą zostać całkowicie zaniedbane.

W przypadku obu kompleksów, krzywa energii potencjalnej posiada wyraźne maksimum w obecności wody W1. Rola tej wody analizowana jest w Tabeli 4.4, gdzie ponownie oddziaływania elektrostatyczne manifestują się najsilniej.

Otoczenie (C)	$\Delta^{MP2}$	$\Delta^{B3LYP}$	$\Delta^{SCF}$	$\Delta_{EL}$	$\Delta_{EX}$	$\Delta_{DEL}$	$\Delta_{CORR}^{MP2}$
$H_2O(1)$	-12.31	-12.07	-12.34	-9.08	-0.33	-2.93	+0.03
$H_2O(2)$	-9.47	-9.29	-10.01	-6.45	-1.97	-1.60	+0.54
$H_2O(3)$	-7.86	-7.88	-8.48	-7.82	+1.03	-1.68	+0.62
2 $H_2O(1 + 2)$	-21.78	-21.36	-22.35	-15.53	-2.30	-4.52	+0.57
3 $H_2O(1 + 2 + 3)$	-29.64	-29.24	-30.82	-23.35	-1.27	-6.20	+1.18

Tabela 4.2. Kompleks  $(O_2NOH \cdots NH_3)(H_2O)_n$  – wpływ różnych wariantów otoczenia molekularnego C na energie różnicowej stabilizacji produktu (pary jonowej) w kcal/mol. Ostatnie dwa wiersze są sumą odpowiednich wierszy wyższych.



Otoczenie (C)	$\Delta^{MP2}$	$\Delta^{B3LYP}$	$\Delta^{SCF}$	$\Delta_{EL}$	$\Delta_{EX}$	$\Delta_{DEL}$	$\Delta_{CORR}^{MP2}$
$H_2O$ (1)	-11.22	-10.95	-11.79	-11.08	+1.79	-2.50	+0.57
$H_2O$ (2)	-11.22	-10.94	-11.78	-11.09	+1.80	-2.49	+0.56
$H_2O$ (3)	-11.24	-10.96	-11.80	-11.09	+1.78	-2.50	+0.56
2 $H_2O$ (1+2)	-22.44	-21.89	-23.57	-22.17	+3.59	-4.99	+1.13
3 $H_2O$ (1+2+3)	-33.68	-32.85	-35.37	-33.26	+5.37	-7.49	+1.69

Tabela 4.3. Kompleks  $(ClH \cdots NH_3)(H_2O)_n$  – wpływ różnych wariantów otoczenia molekularnego C na energie różnicowej stabilizacji produktu (pary jonowej) w kcal/mol. Ostatnie dwa wiersze są sumą odpowiednich wierszy wyższych.

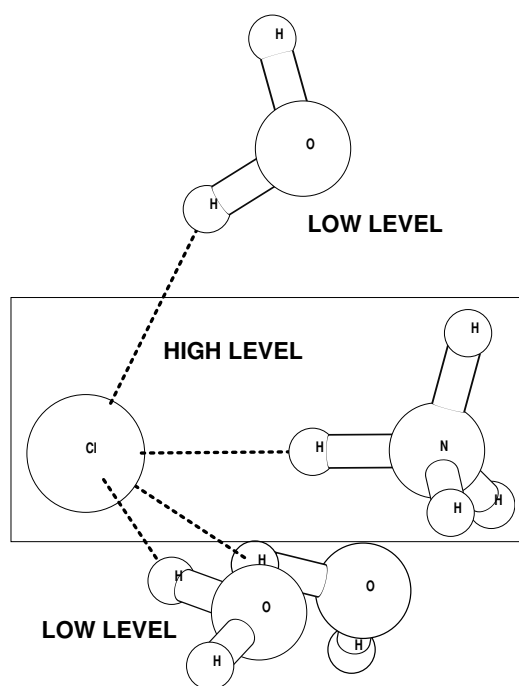
Kompleks	$\Delta^{MP2}$	$\Delta^{SCF}$	$\Delta_{EL}$	$\Delta_{EX}$	$\Delta_{DEL}$	$\Delta_{CORR}^{MP2}$
$(O_2NOH \cdots NH_3)(H_2O)$	-4.64	-4.73	-3.41	-0.28	-1.03	+0.09
$(ClH \cdots NH_3)(H_2O)$	-3.22	-3.34	-3.04	+0.31	-0.62	+0.12

Tabela 4.4. Kompleksy  $(O_2NOH \cdots NH_3)(H_2O)$  i  $(ClH \cdots NH_3)(H_2O)$  – różnicowa stabilizacja stanu przejściowego powstałego w obecności wody W1 Rys. 4.1 (kcal/mol).

Dalsza dekompozycja składowej elektrostatycznej  $\Delta_{EL}$  na człon penetrujący  $\Delta_{EL,PEN}$  oraz  $\Delta_{EL,MTP}$  przedstawiona jest w Tabeli 4.5. Zestawione zostały wyniki otrzymane dla rozwinięcia multipolowego otrzymanego z funkcji falowych wszystkich używanych w tym podrozdziale metod. W rozwinięciu uwzględnione zostały człony aż do wkładów monopol – oktopol, tj. jest to rozwinięcie typu *exponent truncated* (ET) zakończone na członach typu  $R^{-4}$ . Wyniki te wskazują, że składowa multipolowa oddziaływań elektrostatycznych daje wyniki prawie ilościowo zgodne z najbardziej dokładnymi wartościami uzyskanymi znacznie bardziej kosztowną metodą MP2.

Otoczenie (C)	$(O_2NO^- \cdots NH_4^+)(H_2O)_3$			$(Cl^- \cdots NH_4^+)(H_2O)_3$		
	$\Delta_{ET4}^{MP2}$	$\Delta_{ET4}^{B3LYP}$	$\Delta_{ET4}^{SCF}$	$\Delta_{ET4}^{MP2}$	$\Delta_{ET4}^{B3LYP}$	$\Delta_{ET4}^{SCF}$
$H_2O$ (1)	-11.08	-10.08	-10.59	-10.60	-9.75	-10.90
$H_2O$ (2)	-8.21	-7.76	-9.92	-10.63	-9.77	-10.92
$H_2O$ (3)	-9.01	-8.70	-8.47	-10.62	-9.76	-10.91
2 $H_2O$ (1+2)	-19.29	-17.84	-20.51	-21.23	-19.52	-21.83
3 $H_2O$ (1+2+3)	-28.30	-26.54	-28.98	-31.85	-29.28	-32.74

Tabela 4.5. Oszacowanie różnicowej stabilizacji produktu dla obu kompleksów. Porównanie wyników opartych o CAMM uzyskane z obliczeń MP2, DFT/B3LYP i HF (kcal/mol).



Rysunek 4.4. Podział kompleksu  $(Cl^- \cdots NH_4^+)(H_2O)_3$  na warstwy w obliczeniach QM/MM.

### Upraszczanie opisu otoczenia molekularnego

W przypadku badanych kompleksów można pokusić się o przetestowanie jakości opisu otoczenia molekularnego przy użyciu metodologii QM/MM. Zgodnie z opisem przedstawionym w rozdziale 2.4, warstwa wewnętrzna będzie zawierać kwas i zasadę i zostanie opisana metodologią *ab initio*. Cząsteczki wody opisane zostaną różnymi polami siłowymi mechaniki molekularnej, metodą EFP, oraz także metodą *ab initio*, ale na niższym poziomie. Schematyczny podział na warstwy pokazany został na Rysunku 4.4 dla kompleksu chlorowodoru. Stabilizacja produktu wyznaczana jest wtedy poprzez prostą różnicę energii kompleksów zwiterionowego i neutralnego w danym otoczeniu.

Opisane powyżej testy przeprowadzone zostały przy użyciu metody ONIOM (rozdział 2.4) dostępnej w pakiecie Gaussian98 [170]. Obliczenia z wykorzystaniem potencjałów EFP były wykonane w programie GAMESS [25].

Jako metodę dla warstwy głównej wybrano HF/6-31+G\*. Pozwoli to na dobre odniesienie się do wyników otrzymanych wcześniej. Warstwa ze-

High level	HF/6-31+G*				
Low level	HF/STO-3G	AM1	Dreiding	UFF	EFP
$H_2O$ (1)	-16.9	-9.86	+0.004	-0.45	-10.73
$H_2O$ (2)	-11.7	-7.38	-0.0003	-3.54	-8.91
$H_2O$ (3)	-10.1	-6.09	-0.81	-6.32	-6.44
2 $H_2O$ (1+2)	-28.66	-17.24	+0.004	-3.97	-19.64
3 $H_2O$ (1+2+3)	-38.71	-23.33	-0.81	-10.29	-26.08

Tabela 4.6. Kompleks  $(O_2NO \cdots H \cdots NH_3)(H_2O)$ : różnicowa stabilizacja produktu w metodzie QM/MM (kcal/mol).

High level	HF/6-31+G*				
Low level	HF/STO-3G	AM1	Dreiding	UFF	EFP
$H_2O$ (1)	-12.8	-9.25	-1.40	-8.49	-6.98
$H_2O$ (2)	-12.8	-9.24	-1.44	-8.53	-6.98
$H_2O$ (3)	-12.8	-9.25	-1.44	-8.53	-7.00
2 $H_2O$ (1+2)	-25.58	-18.49	-2.83	-17.02	-13.96
3 $H_2O$ (1+2+3)	-38.39	-27.74	-4.28	-25.55	-20.96

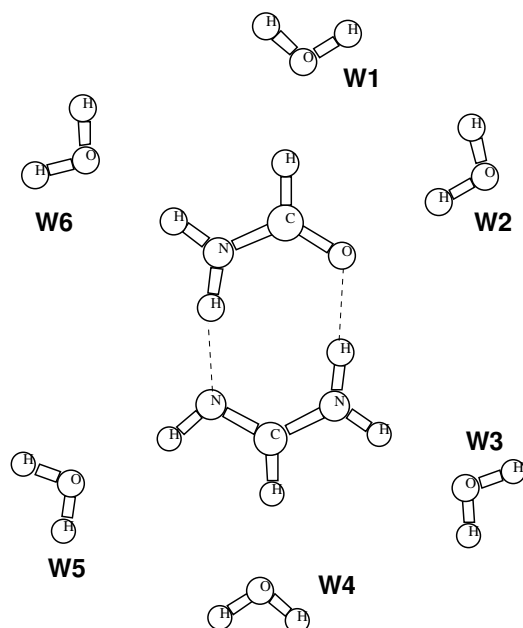
Tabela 4.7. Kompleks  $(ClH \cdots NH_3)(H_2O)_n$ : różnicowa stabilizacja produktu w metodzie QM/MM (kcal/mol).

wewnętrzna opisana była kolejno: polami siłowymi UFF i Dreiding, metodą półempiryczną AM1 oraz metodą *ab initio* HF/STO-3G. Otrzymane wyniki zostały porównane z metodologią EFP w Tabelach 4.6 and 4.7. Porównanie to wskazuje, że opis o akceptowalnej jakości umożliwia tylko metoda *ab initio*, jednak dalej należałoby rozważyć powiększenie bazy funkcyjnej. Wyniki otrzymane przy pomocy pól siłowych są albo wręcz jakościowo nieprawidłowe (pole Dreiding) albo znacznie niedoszacowane (pole UFF). Podobne wnioski można wysnuć dla metod AM1 i EFP.

#### 4.1.2. Kompleks formamid – formamidyna

##### Wprowadzenie

Wiele prac teoretycznych i eksperymentalnych [171, 172, 173] wskazuje, że równowagi tautomeryczne mogą silnie zależeć od otoczenia molekularnego. Prowadzone badania dotyczą jednak wielu różnych otoczeń, a wyniki uzyskiwane w ramach podejścia supermolekularnego nie pozwalają na dokonanie uogólnień.

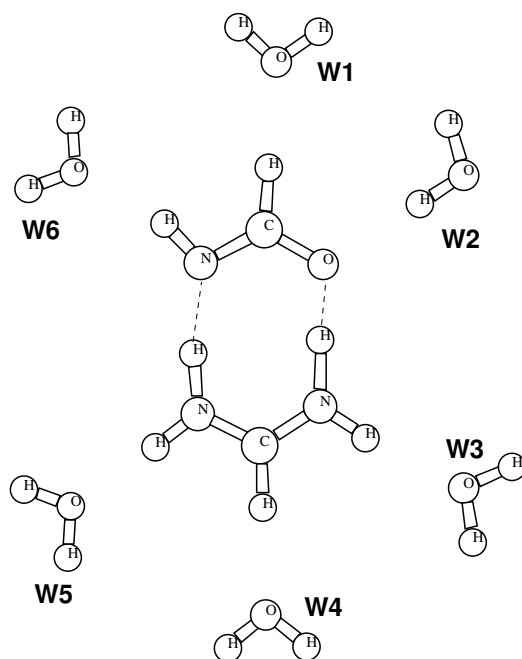


Rysunek 4.5. Forma kanoniczna dla procesu podwójnego przeniesienia protonu w układzie formamid – formamidyna.

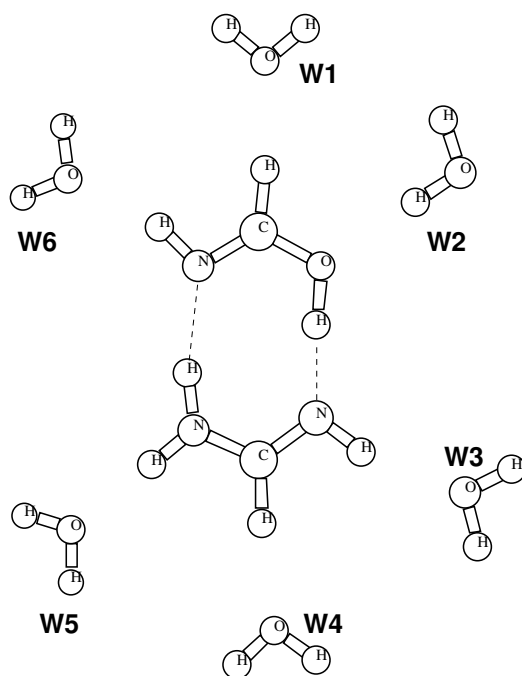
Przykładem takich układów, gdzie zasadnicze różnice strukturalne pomiędzy tautomerami dotyczą jedynie położenia protonów, są pary zasad nukleinowych [174]. Kompleks formamid – formamidyna (Fi:Fa) może być traktowany jako najmniejszy model pary zasad adenina – tymina (A:T) [175, 176, 177, 178]. Rysunki 4.5, 4.6 i 4.7 przedstawiają odpowiednio kolejne etapy podwójnego przeniesienia protonu w układzie Fi:Fa – jest to forma kanoniczna, stan przejściowy (TS) i forma rzadka.

Z kolei jednym z najprostszyc modeli otoczenia molekularnego kompleksu Fi:Fa może stanowić fragment powłoki hydratacyjnej składający się z sześciu cząsteczek wody. Celem obliczeń przedstawionych w niniejszym rozdziale jest szczegółowa analiza fizycznej natury aktywności katalitycznej każdej cząsteczki wody w procesie podwójnego przeniesienia protonu.

Przedstawione na rysunkach 4.5, 4.6 i 4.7 struktury, jak i wszelkie inne wyniki przedstawione w tym rozdziale, otrzymane zostały przy użyciu metody MP2, w bazie funkcyjnej aug-cc-pVDZ. Struktura powłoki hydratacyjnej ustalona została poprzez optymalizację geometrii cząsteczek wody umieszczonych w standardowej odległości tlen – tlen (lub azot), równej 3.0 Å.



Rysunek 4.6. Stan przejściowy dla procesu podwójnego przeniesienia protonu w układzie formamid – formamidyna.



Rysunek 4.7. Forma rzadka dla procesu podwójnego przeniesienia protonu w układzie formamid – formamidyna.

Wpływ poszczególnych cząsteczek wody oszacowany został metodą różnicowej stabilizacji stanu przejściowego (rozdz. 2.6). Przykładowo, dla procesu tautomerizacji przebiegającego w kierunku od formy kanonicznej do formy rzadkiej, wpływ cząsteczki wody nr 1 na zmianę bariery przeniesienia protonów można zdefiniować jako różnicę energii oddziaływań tej wody ze stanem przejściowym względnie formą kanoniczną:

$$\Delta_{f,rzadka}^{W1} = \Delta E_{TS-W1} - \Delta E_{f.kanoniczna-W1} \quad (4.4)$$

Każdą z tych energii oddziaływań można przedstawić następnie jako sumę składowych opisanych w rozdziale 2.2. Składowe te definiują szereg poziomów teorii użytych do opisu układu, tj.: metodę uwzględniającą efekty korelacji elektronów MP2 ( $\Delta^{MP2}$ ), nieskorelowaną metodę pola samouzgodnionego SCF ( $\Delta^{SCF}$ ), metodę Heitlera – Londona odpowiadającą pierwszemu rzędowi rachunku zaburzeń, przybliżenie elektrostatyczne ( $\Delta_{EL}^{(1)}$ ) oraz przybliżenie multipolowe członu elektrostatycznego ( $\Delta_{EL.MTP}^{(1)}$ ). Składowa multipolowa oszacowana została z uwzględnieniem członów monopol – oktupol w rozwinięciu ET(4).

W sytuacji gdy dominującą składową jest człon elektrostatyczny możliwe jest uogólnienie opisu katalitycznego otoczenia molekularnego przez rozwiązanie najprostszej postaci – jednostkowego dodatniego ładunku punktowego. Pozwoli to na uzyskanie uogólnionej statycznej i dynamicznej charakterystyki otoczenia molekularnego o optymalnej aktywności katalitycznej.

Styczna charakterystyka zdefiniowana jest w postaci różnicowej mapy potencjału elektrostatycznego  $\Delta_s = V^{TS} - V^{f.kanoniczna}$  [77], natomiast charakterystyka dynamiczna zdefiniowana jest w postaci analogicznej różnicowej mapy pól elektrycznych [179].

### Przegrupowanie formy kanonicznej do formy rzadkiej.

Tabela 4.8 przedstawia wartości obniżenia bariery dla procesu tautomerizacji formy kanonicznej do formy rzadkiej. Przedstawione wyniki wskazują, że oddziaływania elektrostatyczne  $\Delta_{EL}^{(1)}$  wnoszą największy przyczynek do całkowitego obniżenia bariery, i największy udział ma składowa multipolowa.

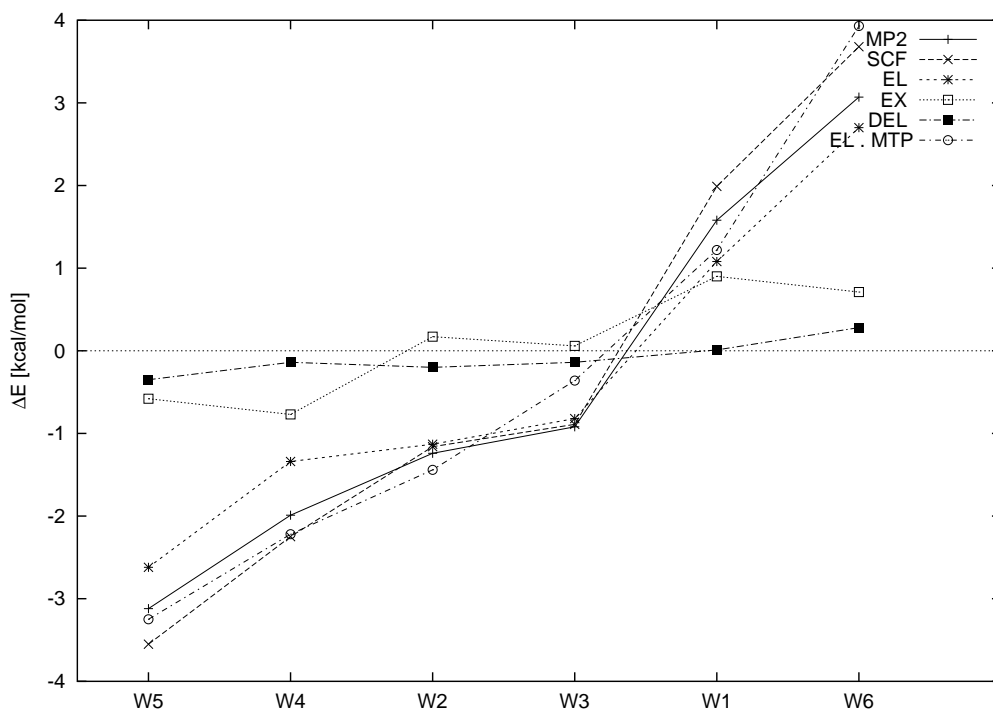
	$\Delta_{MP2}$	$\Delta_{SCF}$	$\Delta_{EL}^{(1)}$	$\Delta_{EX}^{(1)}$	$\Delta_{DEL}^{(R)}$	$\Delta_{EL.MTP}^{(1)}$	$\Delta_{EL.PEN}^{(1)}$	$\Delta_{CORR}$
W1	1.58	1.99	1.08	0.9	0.01	1.22	-0.14	-0.41
W2	-1.24	-1.16	-1.13	0.17	-0.2	-1.44	0.31	-0.08
W3	-0.92	-0.89	-0.82	0.06	-0.14	-0.36	-0.46	-0.03
W4	-1.99	-2.25	-1.34	-0.77	-0.14	-2.22	0.88	0.26
W5	-3.12	-3.55	-2.62	-0.58	-0.35	-3.25	0.63	0.43
W6	3.07	3.68	2.7	0.71	0.28	3.93	-1.23	-0.61

Tabela 4.8. Forma kanoniczna  $\rightarrow$  forma rzadka: wpływ poszczególnych cząsteczek wody na obniżenie bariery aktywacji przeniesienia protonów. [kcal/mol]

Pozostałe składowe znoszą się w dużym stopniu, co obrazuje rys. 4.8. Wykresy  $\Delta_{MP2}$  i  $\Delta_{SCF}$  są prawie równoległe, a wykres  $\Delta_{EL.MTP}^{(1)}$  lepiej obrazuje tendencje zmian  $\Delta_{MP2}$  niż pierwszorzędowa składowa elektrostatyczna  $\Delta_{EL}^{(1)}$ . Oznacza to, że wyniki otrzymane przy użyciu rozwinięcia multipolowego stanowią jakościowo bardzo dobry opis wpływu otoczenia molekularnego na przebiegający proces, oraz, że składowa penetracyjna oddziaływań elektrostatycznych ( $\Delta_{EL.PEN}^{(1)}$  w tabeli 4.8) znosi się z pozostałymi zaniedbanymi składowymi.

Rysunek 4.9 przedstawia schematycznie optymalne statyczne i dynamiczne pole katalityczne otoczenia promujące reakcje przeniesienia protonów w kierunku od formy kanonicznej do rzadkiej.

Na rysunku a) przyjęto następujący schemat oznaczeń: im większe jest obniżenie bariery przeniesienia protonów wynikające z obecności jednostkowego ładunku punktowego, tym większy jest rozmiar znaków "+" lub "-" na powierzchni van der Waalsa wokół układu. Z rysunku tego można przewidzieć, że wody W2, W4 i W5 będą sprzyjać przebiegowi reakcji, a wody W1 i W6 będą temu procesowi przeciwdziały. Wynika to z faktu, że ładunki umiejscowione na najbliższych atomach poszczególnych cząsteczek wody odpowiadają przewidywanym znakom optymalnego potencjału w danym fragmencie przestrzeni. Wnioski uzyskane w tak prosty i ogólny sposób znajdują pełne potwierdzenie w wynikach analizy uwzględniającej wszystkie człony energii oddziaływań zebrane w tabeli 4.8.



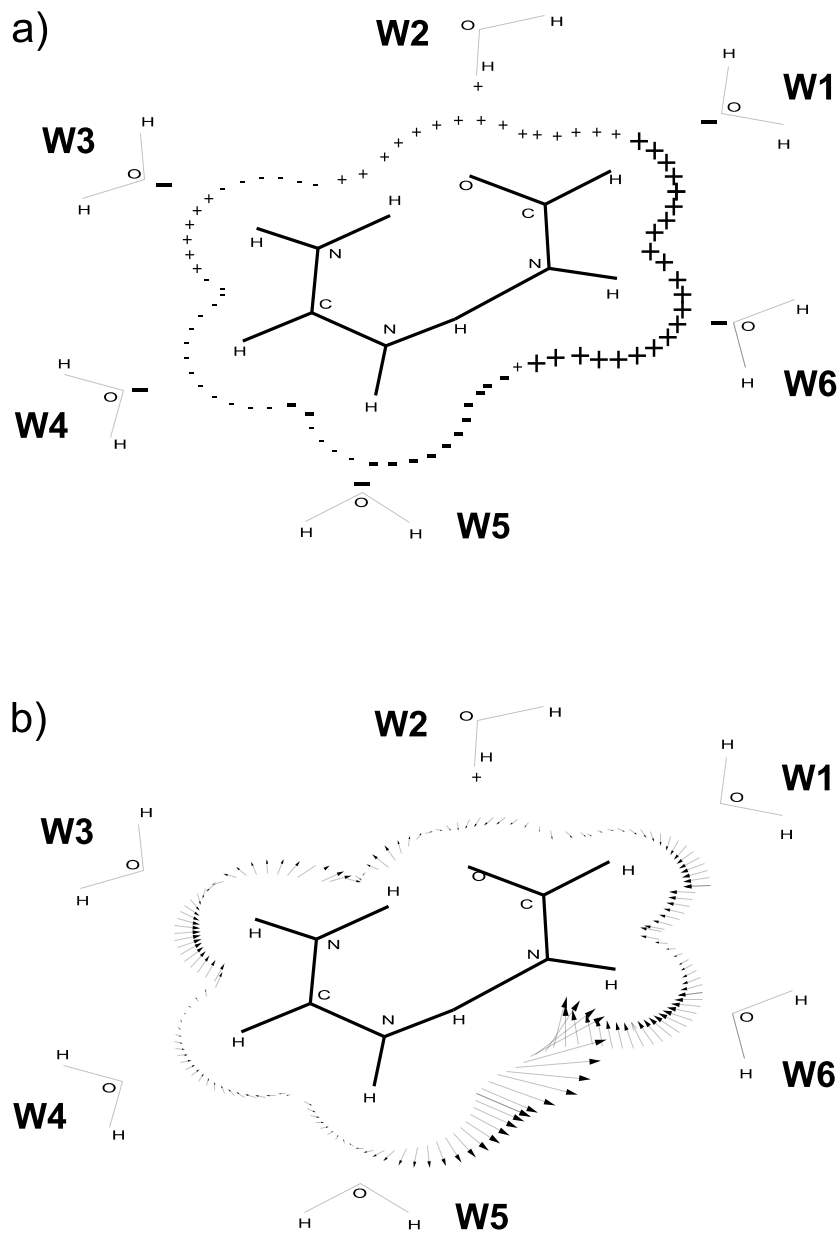
Rysunek 4.8. Przegrupowanie tautomeryczne kompleksu Fi:Fa: forma kanoniczna  $\rightarrow$  forma rzadka: wpływ poszczególnych cząsteczek wody na obniżenie bariery aktywacji przeniesienia protonów na różnych poziomach teorii [kcal/mol]

Cześć b) rysunku 4.9 przedstawia charakterystykę dynamiczną optymalnego otoczenia katalitycznego – jest to różnicowe pole wektorowe:

$$-\text{grad}\Delta_d = \vec{E}_{TS} - \vec{E}_{f.kanoniczna} \quad (4.5)$$

gdzie  $\vec{E}$  oznacza wektor pola elektrycznego. Strzałki obrazują kierunek w jakim należy przesunąć jednostkowy ładunek punktowy sprzężony ze współrzędną badanej reakcji, co powoduje dalsze, dynamiczne, obniżenie bariery aktywacji tej reakcji. Długość strzałki jest wprost proporcjonalna do oczekiwanych zmian wysokości bariery. Oznacza to, że (przykładowo) odsuwanie wody W5 powinno dać pożądany efekt katalityczny.





Rysunek 4.9. Uogólniona charakterystyka statyczna (a) i dynamiczna (b) idealnego otoczenia katalitycznego promującego przeniesienie protonów w kierunku od formy kanonicznej do rzadkiej

## Przegrupowanie formy rzadkiej do formy kanonicznej.

Również dla odwrotnego procesu tautomerizacji przebiegającego od formy rzadkiej do kanonicznej, składowa multipolowa oddziaływań elektrostatycznych ( $\Delta_{EL.MTP}^{(1)}$ , tabela 4.9) poprawnie odtwarza jakościowo zmiany bariery aktywacji przeniesienia protonów wynikające z obecności poszczególnych cząsteczek wody. W tym przypadku nie można jednak zaniedbać wpływu innych składowych, np. wymiennej dla wody W1. Wynika to z faktu, że stosowane podejście perturbacyjne wymusza wykorzystanie położeń cząsteczek wody uzyskane przez optymalizację w stosunku do formy kanonicznej, bez relaksacji w stosunku do reagentów formy rzadkiej.

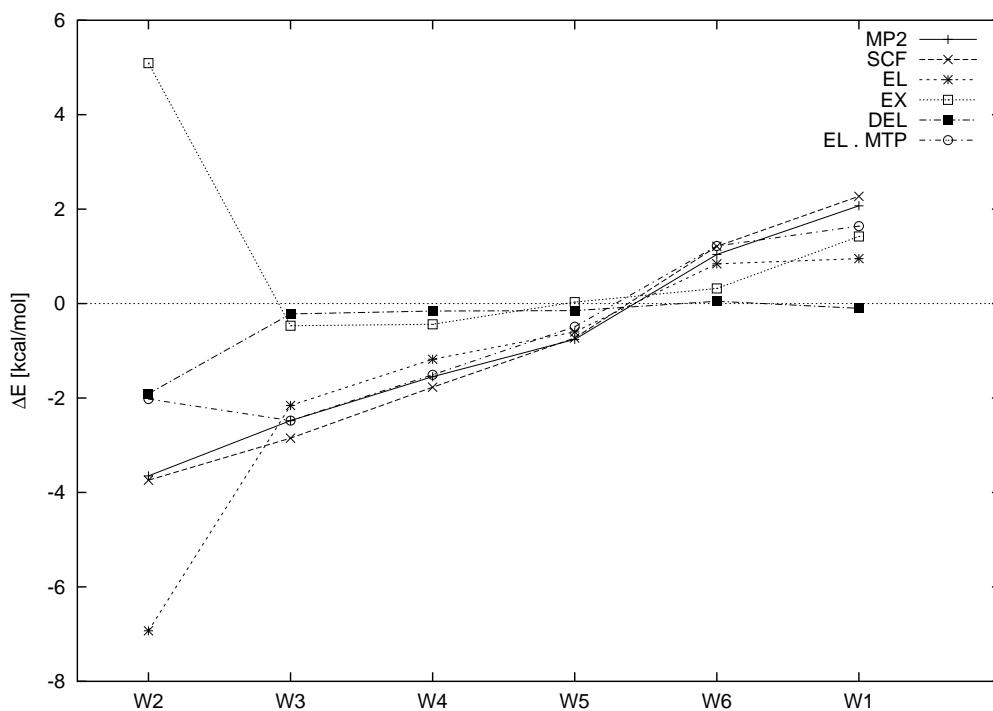
Analiza wyników w tabeli 4.9 wskazuje również, że stosunkowo niewielka bariera aktywacji dla konwersji formy rzadkiej do kanonicznej (ok. 4 kcal/mol) może zostać z łatwością wyeliminowana już przez oddziaływania z wodą W2. Oddziaływania wszystkich sześciu wód nie są natomiast w stanie wywołać podwójnego przeniesienia protonu w kierunku przeciwnym.

	$\Delta_{MP2}$	$\Delta_{SCF}$	$\Delta_{EL}^{(1)}$	$\Delta_{EX}^{(1)}$	$\Delta_{DEL}^{(R)}$	$\Delta_{EL.MTP}^{(1)}$	$\Delta_{EL.PEN}^{(1)}$	$\Delta_{CORR}$
W1	2.07	2.27	0.95	1.42	-0.1	1.64	-0.69	-0.20
W2	-3.65	-3.74	-6.93	5.09	-1.91	-2.02	-4.91	0.09
W3	-2.48	-2.85	-2.16	-0.47	-0.22	-2.48	0.32	0.37
W4	-1.55	-1.77	-1.18	-0.44	-0.16	-1.51	0.33	0.22
W5	-0.76	-0.73	-0.6	0.03	-0.15	-0.49	-0.11	-0.03
W6	1.04	1.21	0.84	0.32	0.05	1.22	-0.38	-0.17

Tabela 4.9. Forma rzadka  $\rightarrow$  forma kanoniczna: wpływ poszczególnych cząsteczek wody na obniżenie bariery aktywacji przeniesienia protonów. [kcal/mol]

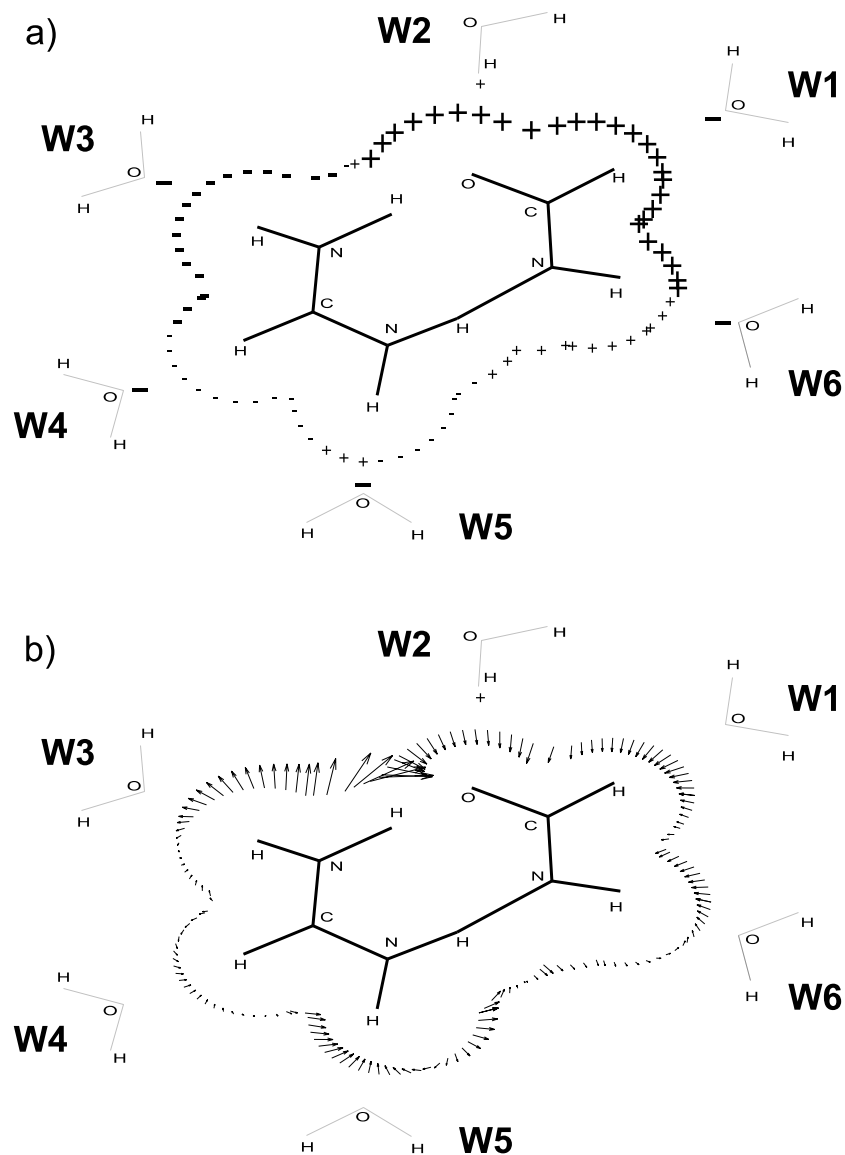
Optymalne pole katalityczne dla przejścia od formy rzadkiej do kanonicznej, przedstawione na rysunku 4.11 może być podobnie interpretowane jak rysunek 4.9: przeniesienie protonów promują przysuwane wody W2 i W4, oraz odsuwana woda W3.

Na bazie zebranych powyżej doświadczeń można zaproponować postać hipotetycznego otoczenia molekularnego o najlepszych własnościach katalitycznych (Rys. 4.12), które będzie generować optymalny statyczny rozkład

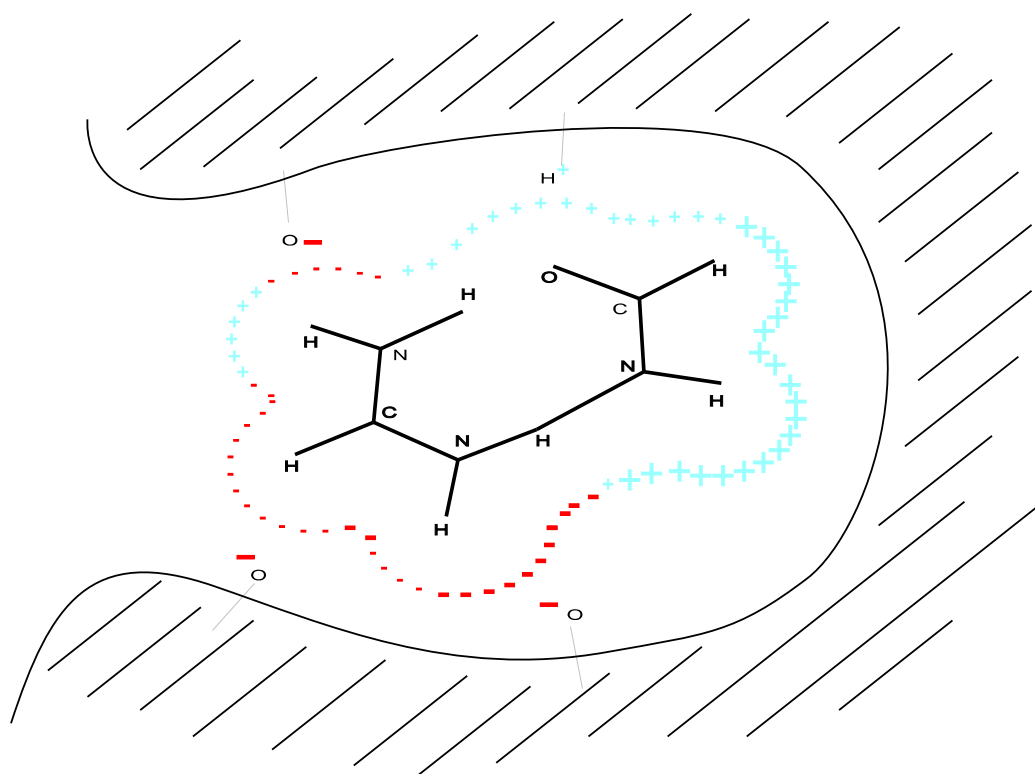


Rysunek 4.10. Forma rzadka → forma kanoniczna: wpływ poszczególnych cząsteczek wody na obniżenie bariery aktywacji przeniesienia protonów na różnych poziomach teorii [kcal/mol]

ładunków oraz będzie zawierać fragmenty, których zmiana pozycji będzie dodatkowo stabilizować stan przejściowy reakcji lub jej produkty.



Rysunek 4.11. Uogólniona charakterystyka statyczna (a) i dynamiczna (b) idealnego otoczenia katalitycznego promującego przeniesienie protonów w kierunku od formy rzadkiej do kanonicznej



Rysunek 4.12. Proponowane hipotetyczne otoczenie molekularne o optymalnych właściwościach katalitycznych promujących przeniesienie protonów w kierunku od formy rzadkiej do kanonicznej

## 4.2. Analiza aktywności katalitycznej zeolitu ZMS-5

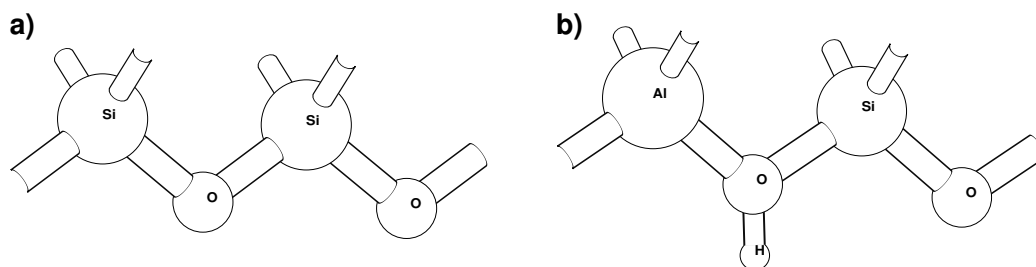
### 4.2.1. Wprowadzenie

Rozdział ten przedstawia wyniki szczegółowej analizy natury oddziaływań wynikających z podstawień  $Si \rightarrow Al$  w zeolicie ZMS-5 na reakcję protonowania prostych olefin. Otrzymane wyniki pozwolą również określić zakres stosowalności przybliżonych modeli oddziaływań w zeolitach.

Jednym z istotnych elementów stosowanej w niniejszej rozprawie metodologii jest konstrukcja makromolekularnych modeli rozkładu ładunku wykorzystujących atomowe momenty multipolowe uzyskane dla elementarnych fragmentów strukturalnych zeolitów. Pierwszym krokiem obliczeń było wyznaczenie postaci fragmentu strukturalnego (*building block*), który spełniałby następujące kryteria: jego powielenie operacjami symetrii pozwalałoby odtworzyć całą strukturę zeolitu; jego wielkość byłaby na tyle mała, aby koszty obliczeniowe uzyskania atomowych momentów multipolowych były niewielkie, oraz aby ładunek fragmentu był równy zeru, tak aby odtworzony zeolit również pozostał układem obojętnym.

Takie założenia spełnia fragment podobny do otoczenia mostkowej grupy hydroksylowej, który powiększony został o jeden atom tlenu (Rys. 4.13). Przecięte wiązania pozwalają logicznie łączyć fragmenty w większą całość. Chociaż pojedynczy fragment nie stanowi samodzielnej cząsteczki chemicznej, to jednak jego atomowe momenty multipolowe umożliwiają badanie oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy poszczególnymi fragmentami oraz stanowią bardzo zwarta reprezentacją lokalnych zmian rozkładu ładunku pod wpływem podstawień chemicznych.

Korzystając z faktu, że oddziaływania elektrostatyczne są całkowicie addytywne, można odtworzyć potencjał elektrostatyczny całego zeolitu poprzez powielenie atomowych momentów multipolowych odpowiednimi operacjami symetrii. Pozwala to więc wyznaczać jedynie energie oddziaływań pomiędzy fragmentami, a całkowita energia oddziaływań będzie prostą sumą wszystkich wkładów pochodzących od wszystkich fragmentów. Dysponując multipo-



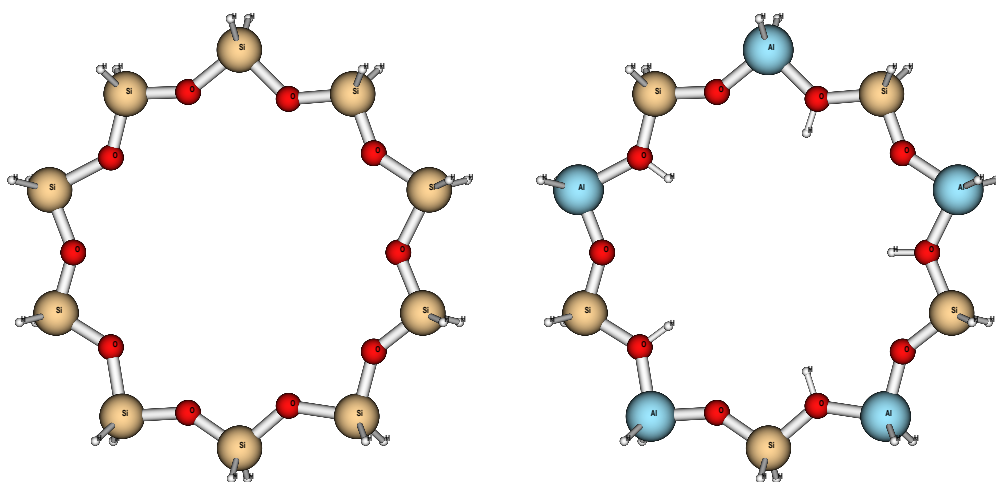
Rysunek 4.13. Fragment strukturalny zeolitu ZMS-5: a – fragment nie podstawiony glinem; b – fragment podstawiony glinem.

lami atomowymi dla stanu przejściowego badanej reakcji (TS), jej kompleksu substratów (SC) oraz dla podstawionych (C') i niepodstawionych (C) fragmentów zeolitu, można na bazie metody różnicowej stabilizacji stanu przejściowego określić w którym miejscu należy podstawić zeolit, aby osiągnąć maksymalne obniżenie aktywacji  $\Delta$ , którą można wyznaczyć następująco:

$$\Delta = (\Delta E_{TS.C'} - \Delta E_{TS.C}) - (\Delta E_{SC.C'} - \Delta E_{SC.C}) \quad (4.6)$$

gdzie:  $\Delta E_{TS.C'}$  to energia oddziaływania stanu przejściowego z podstawionym zeolitem,  $\Delta E_{TS.C}$  – energia oddziaływania stanu przejściowego z niepodstawionym zeolitem,  $\Delta E_{SC.C'}$  i  $\Delta E_{SC.C}$  – analogicznie dla kompleksu substratów.

Wybierając więc (arbitralnie) miejsce reakcji w strukturze zeolitu oraz analizując wszystkie możliwe podstawienia  $Si \rightarrow Al$  w pewnym promieniu wokół tego miejsca można niskim kosztem obliczeniowym zbadać wpływ podstawień w tej objętości zeolitu, co w podejściu supermolekularnym byłoby technicznie niewykonalne ze względu na konieczność rozważenia ogromnej liczby podstawień. Każdy krzem tworzy bowiem jedną jednostkę T ale łącząc się z czterema tlenami tworzy jednocześnie 8 możliwych miejsc podstawienie – 8 bo tworzone są 4 mostki  $Si-O-Si$ , ale glin można podstawić za dowolny z obu krzemów. Pewne ograniczenie nakłada tu reguła Loewensteina [180], która mówi, że ten żaden tlen nie może tworzyć mostka z dwoma glinami.



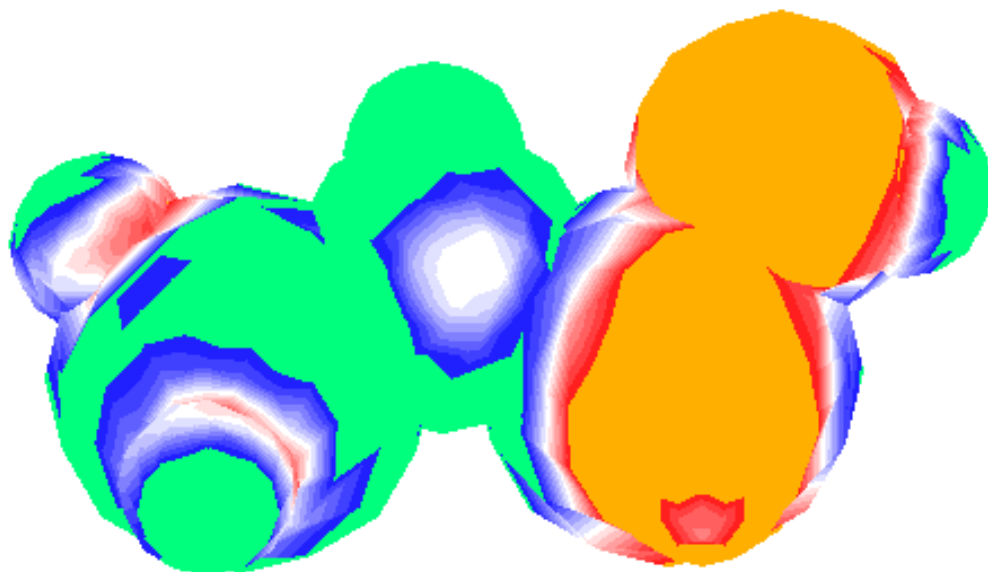
Rysunek 4.14. Modelowe pierścienie składające się z 5 identycznych fragmentów: prawy składa się jedynie z fragmentów niepodstawionych glinem ( $5 * Si_2O_2H_4 = Si_{10}O_{10}H_{20}$ , lewy wyłącznie z podstawionych ( $5 * SiAlO_2H_5 = Si_5Al_5O_{10}H_{25}$ ).

#### 4.2.2. Wyznaczanie atomowych momentów multipolowych dla fragmentów strukturalnych zeolitów

Atomowe momenty multipolowe CAMM otrzymywane są przy pomocy pakietu Gaussian [170] oraz programu CAMM [181]. Procedura obliczeniowa obejmuje wykonanie dowolnych standardowych obliczeń *ab initio* pozwalających uzyskać gęstość elektronową badanego układu. Wymusza to w oczywisty sposób konieczność zbudowania modelu będącego kompletną cząsteczką chemiczną, która nie posiada przeciętych wiązań. Rozsądnym podejściem wydaje się być wycięcie ze struktury zeolitu w miarę dużego podukładu, który byłby wielokrotnością fragmentu strukturalnego, a jednocześnie byłby na tyle mały, aby obliczenia nie były zbyt kosztowne. Takim podukładem może być na przykład pierścień obecny w najszerszej porze zeolitu ZMS-5 (Rys. 4.14), który składa się z pięciu identycznych fragmentów przedstawionych na rys. 4.13, gdzie część przeciętych wiązań została wysycona protonami.

Dla takich pierścieni wygenerowane zostały następnie multipole atomowe w ramach metod określonych w podrozdziałach 4.2.6 i 4.2.7. Pierścienie zostały następnie przecięte na części odpowiadające fragmentom strukturalnym – otrzymano w ten sposób nowe fragmenty (różniące się od tych z Rys.





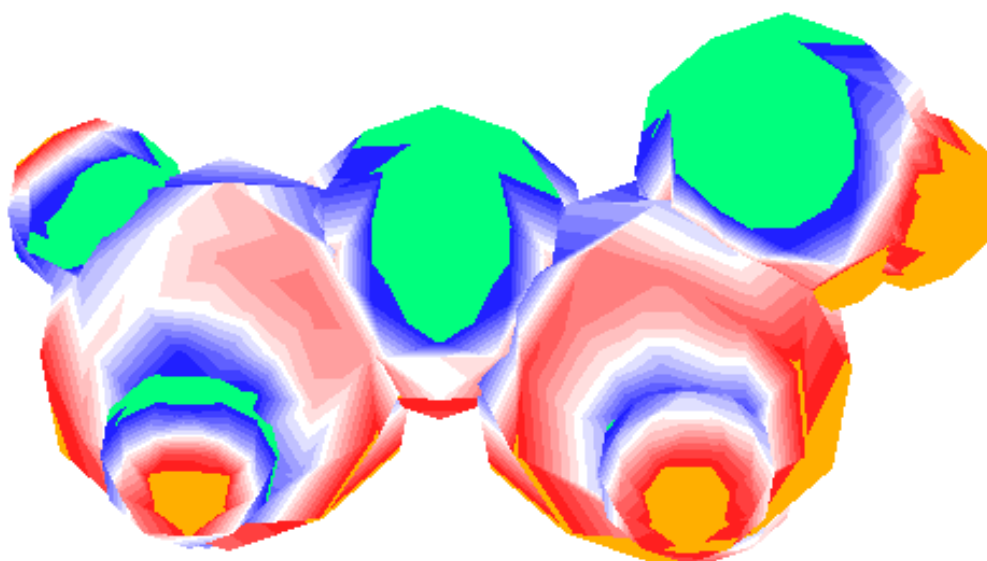
Rysunek 4.15. Mapa potencjału elektrostatycznego układu modelującego podstawiony fragment ( $Si - O - Al$ ).

4.13 tym, że część wiązań wysycona jest protonami) oraz multipole dla nich. Rysunki 4.15 i 4.16 przedstawiają mapy rozkładu potencjału elektrostatycznego obu modeli miejsca podstawienia wyznaczone na powierzchni van der Waalsa z uwzględnieniem rozwinięcia ET(3). Rysunek 4.17 przedstawia natomiast mapę różnicową, tj. jak zmienia się rozkład potencjału po podstawieniu  $Si \rightarrow Al$ . Skala użytych kolorów przedstawiona jest na rysunku 4.18.

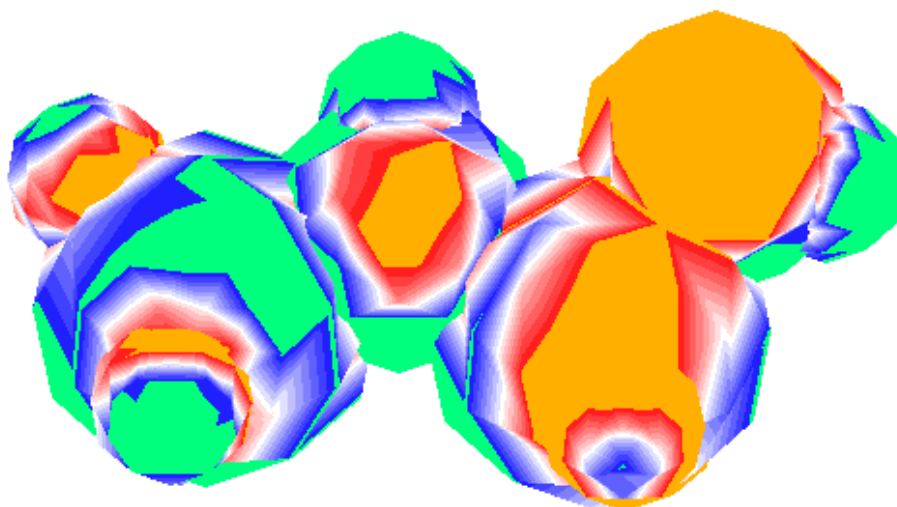
#### 4.2.3. Analiza przenośności multipoli atomowych

Z danych otrzymanych jak w poprzednim rozdziale, skonstruowano trzeci pierścień (Rys. 4.19) składający się z czterech fragmentów niepodstawionych i jednego podstawionego. Układ ten posłużył do wytestowania przenośności atomowych multipoli uzyskanych dla fragmentów molekularnych i jednocześnie reprezentuje jednokrotne podstawienie pierścienia glinem.

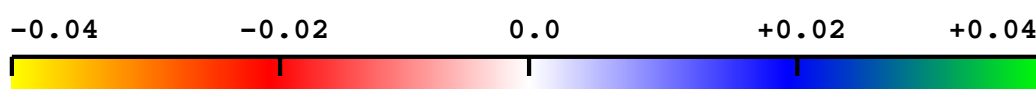
Dla tego pierścienia również wygenerowano multipole atomowe. W ten sposób możliwe stało się porównanie danych otrzymanych z fragmentów oraz z podejścia supermolekularnego. Rysunek 4.20 przedstawia mapy rozkładu



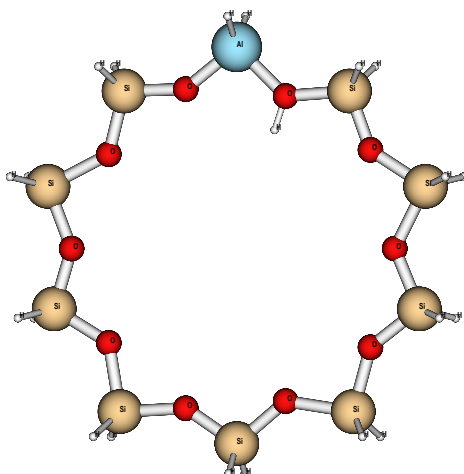
Rysunek 4.16. Mapa potencjału elektrostatycznego układu modelującego fragment niepodstawiony ( $Si - O - Si$ ).



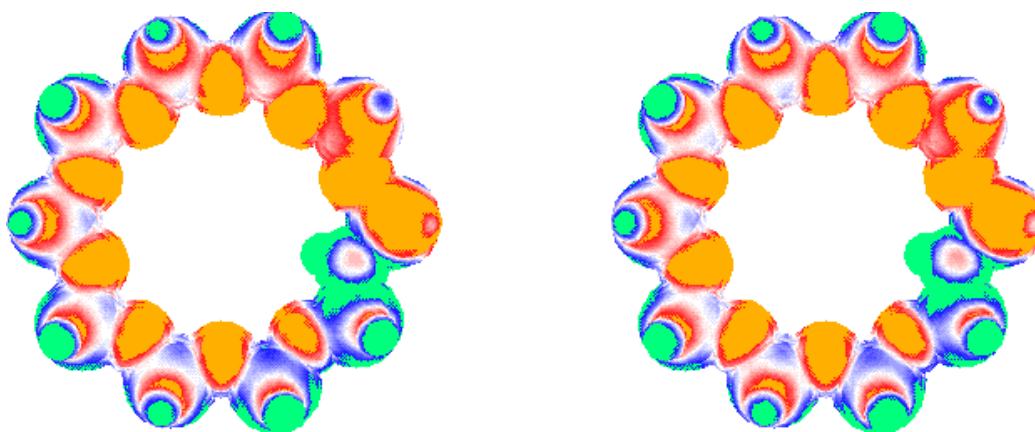
Rysunek 4.17. Różnicowa mapa potencjału elektrostatycznego ilustrująca zmiany związane z podstawieniem  $Si \rightarrow Al$ .



Rysunek 4.18. Skala kolorów użyta do konstrukcji map potencjałów elektrostatycznych.



Rysunek 4.19. Jednokrotnie podstawiony glinem pierścień  $Si_9AlO_{10}H_{21}$ .



Rysunek 4.20. Mapy rozkładu molekularnych potencjałów elektrostatycznych dla pierścieni  $Si_9AlO_{10}H_{21}$ . Mapę prawą uzyskano stosując CAMM wyznaczone bezpośrednio z funkcji falowej dla  $Si_9AlO_{10}H_{21}$  zaś lewą złożono z fragmentów innych związków modelowych przedstawionych na Rys. 4.14.

potencjałów elektrostatycznych dla obu jednokrotnie podstawionych pierścieni.

Wykonana została również ścisła analiza numeryczna przenośności obu zestawów multipoli CAMM. Dla pierścienia jednokrotnie podstawionego utworzono powierzchnię Connolly'ego [182] przy pomocy sondy o średnicy 0 (zero) ale promienie van der Waalsa badanej molekuly zostały powiększone o 1.4 Å, co odpowiada średnicy cząsteczki wody. Powierzchnia taka jest więc raczej powierzchnią kontaktu niż powierzchnią Connolly'ego. Na tej powierzchni ustalono siatkę o gęstości 10 punktów na Å<sup>2</sup>, w których wyznaczono

wartości potencjału elektrostatycznego przy pomocy obu zestawów multipoli CAMM. Otrzymane wyniki porównane zostały przy pomocy zaproponowanego przez Kollmana [183] względnego średniego odchylenia kwadratowego (*relative root mean square*, RRMS):

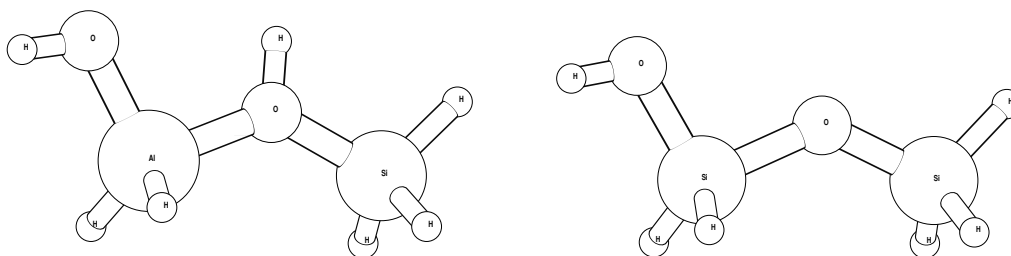
$$V_{RRMS} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (V_i - V'_i)^2}{\sum_{i=1}^n V_i^2}} \quad (4.7)$$

gdzie  $V$  to wartości potencjału elektrostatycznego, a sumowania przebiegają po wszystkich punktach  $i$  i  $i'$  na powierzchniach odpowiednio odniesienia i porównywanej.

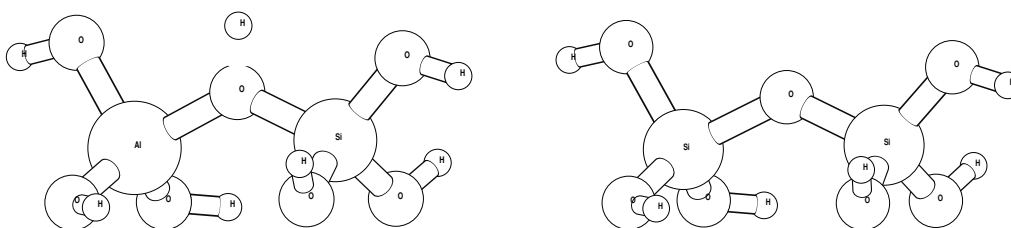
Obliczenia wykonane zostały przy pomocy oprogramowania Multipol udostępnionego przez dra Pawła Kędzierskiego. Otrzymany błąd RRMS wyniósł 24.9% dla rozwinięcia typu ET(3), czyli uwzględniającego człony aż do wyrażenia monopol – kwadrupol. Źródłem błędu może być właśnie tak krótkie rozwinięcie. Można oczekiwać, że użycie rozwinięcia ET(4) (zawiera człony do wyrażenia monopol – oktupol) pozwoli zredukować błąd co najmniej dwukrotnie. Użycie takiego rozwinięcia jednak nieco podnosi koszty obliczeniowe. Drugim źródłem błędu może być postać powierzchni, która zawiera głębokie, ostro zakończone wnęki na stykach kul generowanych przez poszczególne atomy.

#### 4.2.4. Model multipolowy a model fizyczny

Jak wspomniano wcześniej (rozdz. 4.2.2), wyniki otrzymane przy użyciu rozwinięcia multipolowego zostaną porównane z danymi otrzymanymi metodą *ab initio* uwzględniającą efekty korelacyjne. Porównanie takie będzie miało sens tylko wtedy, gdy układy użyte w obu przypadkach będą identyczne. Ponieważ fragmenty strukturalne uzyskane w sposób opisany w poprzednich rozdziałach nie stanowią kompletnych cząsteczek, nie można użyć ich do obliczeń *ab initio*. Pojawia się więc konieczność opracowania dodatkowego modelu multipolowego jedynie na użytek takiego porównania. Model taki najprościej jest uzyskać poprzez uzupełnienie przeciętych wiązań protonami (Rys. 4.21) lub grupami hydroksylowymi (Rys. 4.22).



Rysunek 4.21. Fragmenty strukturalne zeolitu ZMS-5 z wiązaniami wysyconymi protonami: fragment postawiony glinem i nie podstawiony.



Rysunek 4.22. Fragmenty strukturalne zeolitu ZMS-5 z wiązaniami wysyconymi grupami hydroksylowymi: fragment postawiony glinem i nie podstawiony.

#### 4.2.5. Procedura obliczeniowa

Mając ustaloną geometrię fragmentu strukturalnego oraz multipole, można przez powielenie tego fragmentu operacjami symetrii odtworzyć całą strukturę zeolitu oraz rozkład gęstości elektronowej wewnątrz por. Pozwala to na obliczenie energii oddziaływań dla czterech przypadków:

1. stan przejściowy – fragment niepodstawiony ( $\Delta E_{TS.C}$ ),
2. stan przejściowy – fragment podstawiony ( $\Delta E_{TS.C'}$ ),
3. kompleks substratów – fragment niepodstawiony ( $\Delta E_{SC.C}$ ),
4. kompleks substratów – fragment podstawiony ( $\Delta E_{SC.C'}$ ).

Daje to wszystkie składniki równania 4.6 pozwalającego wyznaczyć wpływ podstawienia  $Si \rightarrow Al$  na wysokość bariery  $\Delta$ , tj. przejścia układu od kompleksu substratów do stanu przejściowego reakcji. Obliczenia te należy powtórzyć dla wszystkich możliwych miejsc podstawień  $Si \rightarrow Al$  w wybranym fragmencie struktury zeolitu.

Szczegółowa procedura obliczeń przewidziana została następująco:

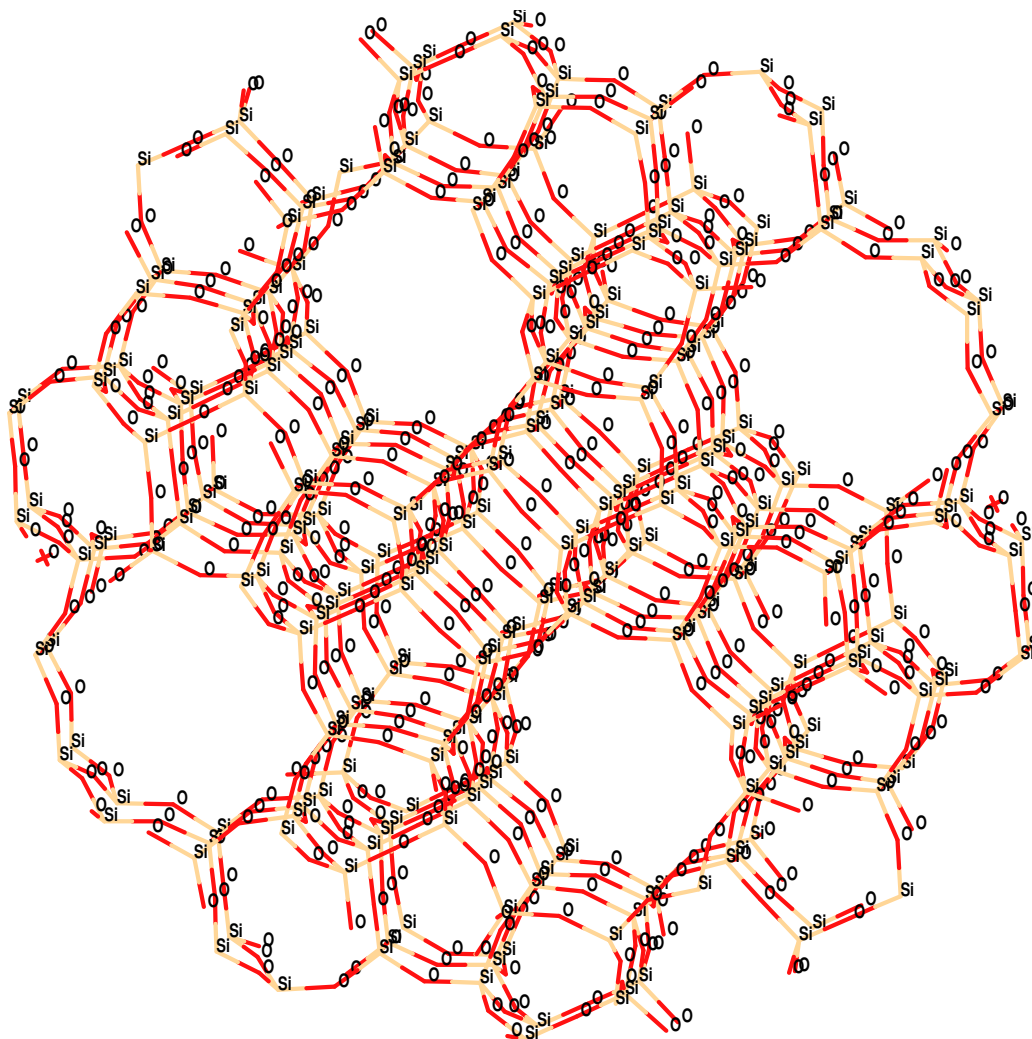
1. konstrukcja fragmentu zeolitu ZMS-5 na podstawie danych krystalograficznych, wielkość bryły wybrana arbitralnie,
2. zadokowanie stanu przejściowego oraz kompleksu substratów w arbitralnie wybranym miejscu wewnątrz największej z por zeolitu,
3. wyznaczenie na podstawie struktury zeolitu wszystkich możliwych miejsc podstawienia  $Si \rightarrow Al$ ,
4. wykonanie obliczeń energii oddziaływania przy użyciu metodologii CAMM dla fragmentów strukturalnych nie posiadających przeciętych wiązań,
5. wykonanie obliczeń energii oddziaływania przy użyciu metodologii *ab initio* dla wybranych miejsc podstawienia wziętych z kroku poprzedniego
6. dekompozycja oddziaływań z kroku poprzedniego i porównanie z wynikami CAMM – analiza stosowalności modeli elektrostatycznych,
7. w przypadku pozytywnej weryfikacji modeli elektrostatycznych – wykonanie obliczeń energii oddziaływania przy użyciu metodologii CAMM dla fragmentów strukturalnych posiadających przecięte wiązania.

### **Konstrukcja bryły zeolitu ZMS-5**

Struktura zeolitu ZMS-5 skonstruowana została z danych zawartych w programie MSI InsightII [184] dla ortorombowego krzemianu MFI [185] jako kula o średnicy 15Å. Wielkość ta wybrana została arbitralnie. Bryła taka zawiera ponad 700 atomów krzemu i tlenu, co definiuje prawie 300 jednostek T. Pozwala to na wyznaczenie ponad 900 możliwych miejsc podstawienia  $Si \rightarrow Al$  (Rys. 4.23).

### **Dokowanie reagentów w zeolicie**

Dokowanie stanu przejściowego oraz kompleksu substratów wykonywane było w programie InsightII. W każdym przypadku wybierano arbitralnie miejsce dokowania wewnątrz największej z por zeolitu, możliwie nie w samym centrum bryły, tak aby móc badać także wpływ dalekich podstawień. Dokowanie wykonywano poprzez nałożenie metodą najmniejszych kwadratów fragmentu zeolitu z modelu stanu przejściowego na strukturę ściany pory ze-



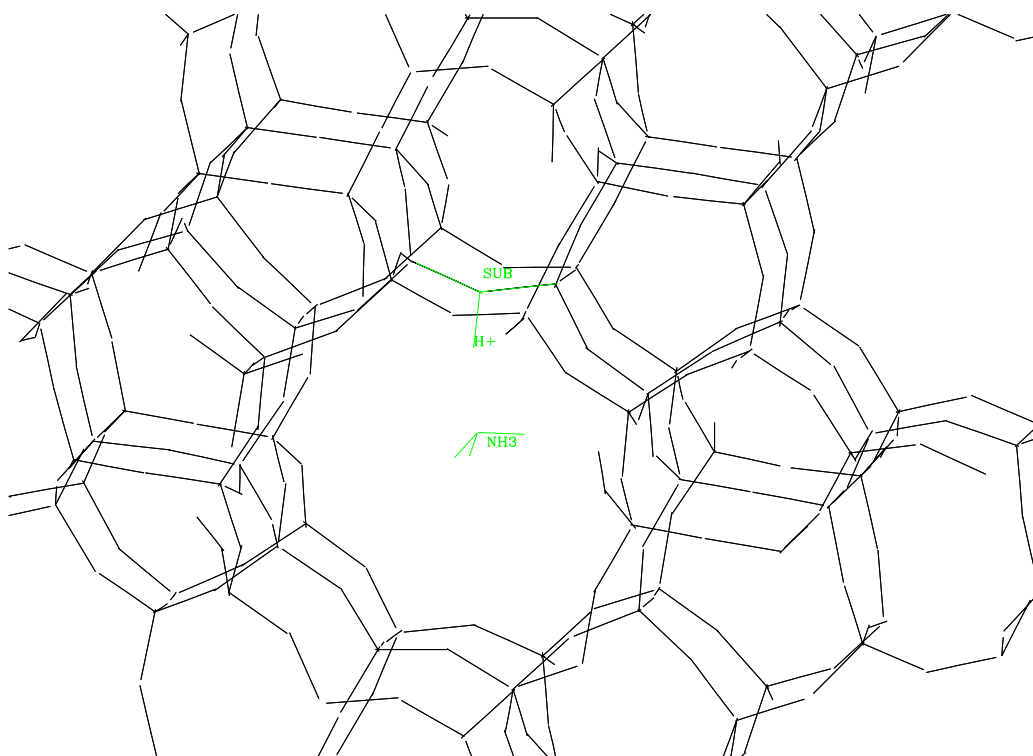
Rysunek 4.23. Zeolit ZMS-5

olitu. Rysunek 4.24 przedstawia przykładowe dokowanie kompleksu substratów reakcji przeniesienia protonu pomiędzy zeolitem a cząsteczką amoniaku.

### Wyznaczenie możliwych miejsc podstawienia $Si \rightarrow Al$

Jak wspomniano w poprzednich rozdziałach, wybrana bryła zeolitu miała 15Å średnicy i zawierała 268 atomów krzemu i 455 atomów tlenu. Jak przedstawiono na rysunkach 4.21 i 4.22, podstawowy szkielet modelu miejsca podstawionego i niepodstawionego to mostek  $Si - O - Si/Al$ . Tym samym w bryle zeolitu można znaleźć 908 miejsc podstawienia (z uwzględnieniem faktu, że glin może zostać podstawiony za pierwszy lub drugi atom krzemu).

Dane geometryczne zeolitu eksportowane są w programie InsightII w for-



Rysunek 4.24. Kompleks substratów dla reakcji przeniesienia protonu pomiędzy zeolitem ZMS-5 a cząsteczką amoniaku (struktura zaznaczona na zielono).

macie XYZ. Plik danych wczytywany jest następnie do napisanego przeze mnie w Fortranie 77 programu, który wyznacza na podstawie parametrów geometrycznych które atomy tworzą trójki  $Si - O - Si$ . Wynikowe dane zapisywane są w formacie PDB, gdzie poszczególne miejsca podstawienia tworzą, analogicznie do białek, osobne podjednostki o unikalnych numerach.

### Technika obliczeń CAMM

Jak wspomniano w rozdziale 4.2.2, dane multipolowe dla reagentów oraz modeli miejsc podstawienia otrzymane są programami Gaussian i CAMM. Należy zwrócić uwagę na wyłączenie w Gaussianie symetrii (NOSYMM) oraz narzucenie programowi zapisu gęstości elektronowej do pliku checkpoint wygenerowanej w metodzie POST-SCF, o ile taka była użyta, a nie tyl-



ko danych z SCF (DENSITY=CURRENT). Warto jest wykonać dwa przebiegi programu: najpierw dla metody SCF, a potem dla POST-SCF, co pozwala uzyskać multipole skorelowane i nieskorelowane.

Otrzymane multipole wczytujemy następnie wraz z geometrią zeolitu (plik PDB, opis w rozdziale poprzednim) do napisanego przeze mnie programu Multipol. Program tworzy najpierw różnicowe ( $TS$  minus  $SC$ ) momenty multipolowe dla reagentów i nakłada je metodą najmniejszych kwadratów na wybrane miejsce w zeolicie. Analogicznie postępuje się ze wszystkimi miejscami podstawienia - multipole różnicowe ( $Si - O - Al$  minus  $Si - O - Si$ ) nakładane są na trójki  $T - O - T$  i wyznaczana jest energia oddziaływania reagenty - miejsce podstawienia. Program umożliwia określenie długości rozwinięcia multipolowego użytego do obliczeń, eliminuje przypadki podstawienia sąsiednich krzemów oraz sortuje wyniki według rosnącego wpływu katalitycznego, tj. według malejącej wartości  $\Delta$ . Obliczany jest również sumaryczny wpływ wszystkich podstawień.

Podsumowując: wyznaczenie wpływu katalitycznego wszystkich dozwolonych podstawień  $Si \rightarrow Al$  w zeolicie składającym się z prawie 2000 atomów wymaga jedynie wykonania krótkich obliczeń *ab initio* dla małych modeli reagentów i miejsc podstawień oraz obliczeń z użyciem multipoli. Przykładowo: wyniki przedstawione w rozdziale 4.2.7 wykonane zostały w czasie poniżej pół godziny na procesorze SGI R10000 (część *ab initio* w metodzie MP2/6-31G\*).

### Technika obliczeń składowych energii oddziaływań

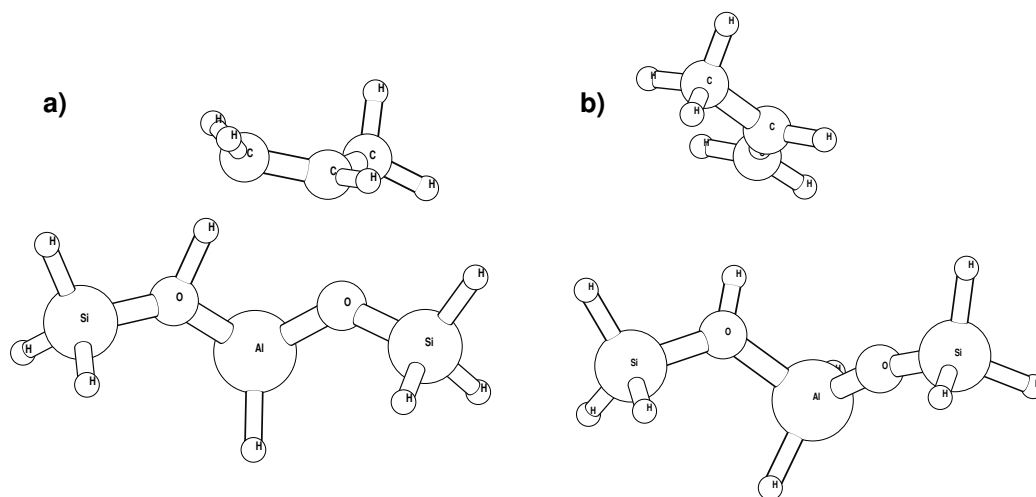
Oprogramowanie realizujące obliczenia CAMM pozwala wyeksportować wszystkie wyniki i dane pośrednie. Pozwala to między innymi uzyskać geometrie reagentów oraz podstawionych fragmentów. Kolejnym krokiem, zgodnie ze schematem przedstawionym w rozdziale 4.2.5, było wykonanie obliczeń składowych energii oddziaływań pozwalające na określenie czy zastosowane przybliżenie elektrostatyczne nie jest zbyt drastyczne.

Ponieważ zarówno badane podukłady molekularne jak i ilość podstawień

jest zbyt duża (908 podstawień, każde w układzie molekularnym opisanym ok. 300 orbitalami atomowymi w bazie 6-31G\*), obliczenia porównawcze *ab initio* wykonano tylko dla najważniejszych podstawień – będą to przypadki charakteryzujące się największym obniżeniem bariery aktywacji rozważanej reakcji.

#### 4.2.6. Reakcja protonowania propylenu

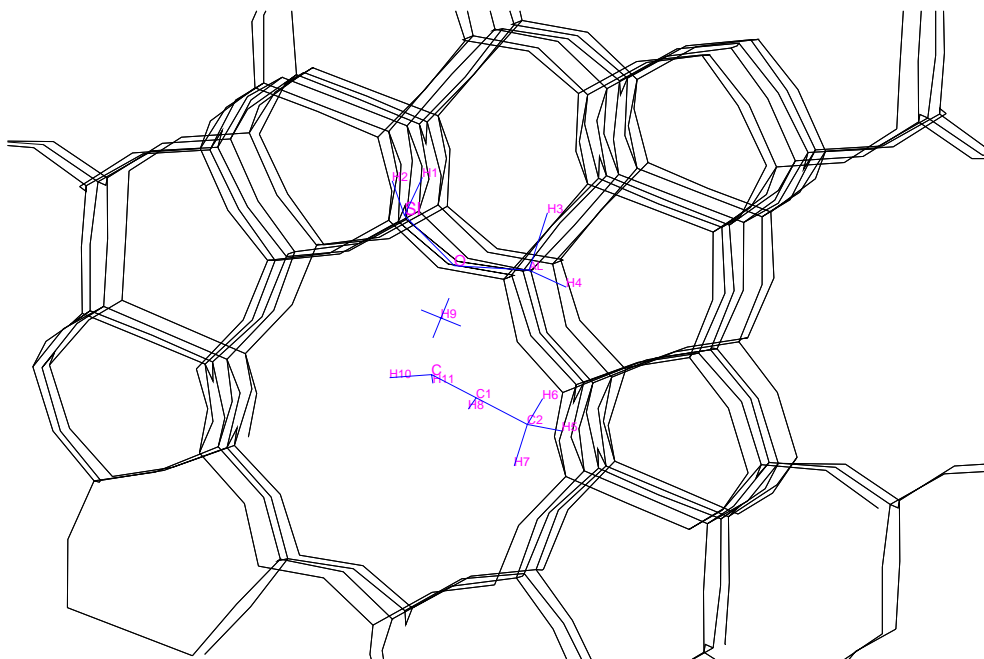
W rozdziale tym przedstawiona zostanie analiza stosowalności elektrostatycznych modeli oddziaływań dla reakcji przeniesienia protonu pomiędzy zeolitem ZMS-5, a propylenem. Struktury stanu przejściowego i kompleksu substratów (kompleksy  $H_3Si-OH-AlH_2-O-SiH_3 : H_2C=CH-CH_3$ ) uzyskane zostały z pracy Virueli i in. [186] i przedstawione są na Rys. 4.25.



Rysunek 4.25. Modelowe reagenty reakcji przeniesienia protonu pomiędzy cząsteczką propylenu a zeolitem ZMS-5: a) stan przejściowy, b) kompleks substratów.

Stan przejściowy i kompleks substratów zadokowane zostały w porze zeolitu tak, aby cząsteczka propylenu znalazła się w swobodnej pozycji w przestrzeni pory (Rys. 4.26).

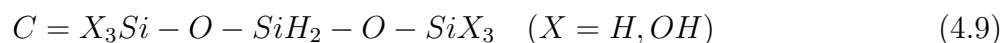
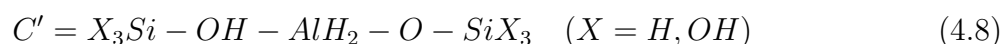
W następnym kroku obliczeń uzyskano momenty multipolowe dla stanu przejściowego oraz kompleksu substratów w metodzie MP2 i bazie funkcyjnej 6-31G\*. Rysunki 4.27, 4.28 i 4.29 przedstawiają mapy rozkładu potencjału elektrostatycznego na powierzchni van der Waalsa uzyskana przy pomocy



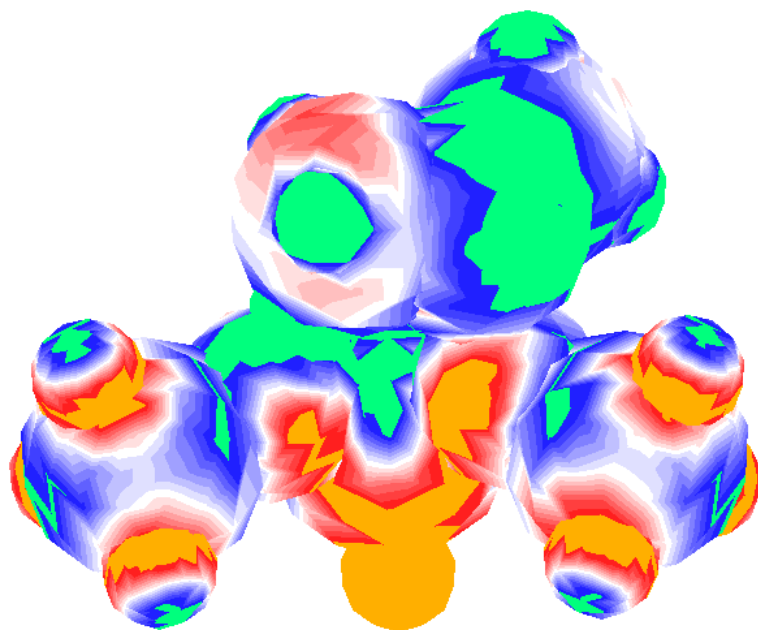
Rysunek 4.26. Stan przejściowy dla reakcji przeniesienia protonu pomiędzy zeolitem ZMS-5 a propylenem – dokowanie w porze zeolitu.

rozwinęcia typu ET(3). Zastosowana skala kolorów przedstawiona jest na rysunku 4.18.

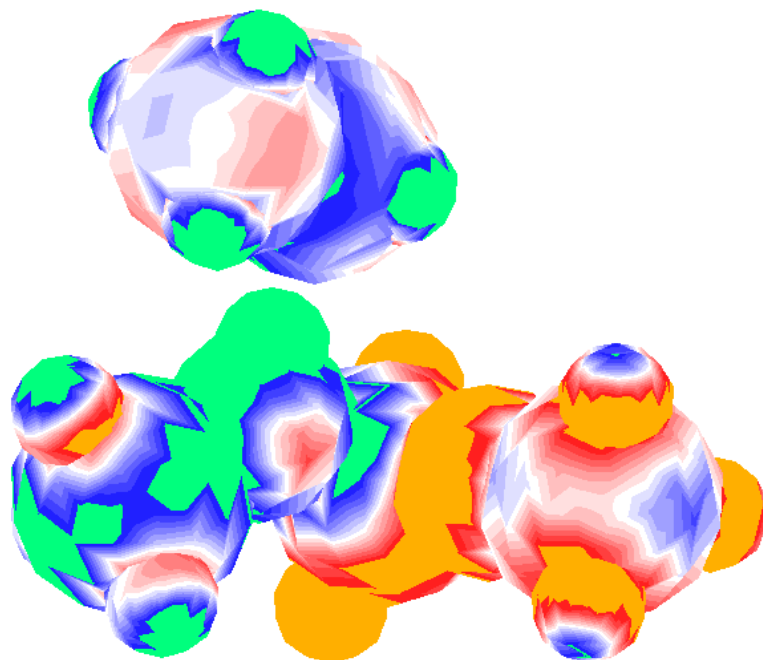
Następnie wykonano obliczenia składowych energii oddziaływań dla obu modeli podstawienia  $Si \rightarrow Al$  wg. równ. 4.6, gdzie podstawione (C') i niepodstawione (C) fragmenty strukturalne to:



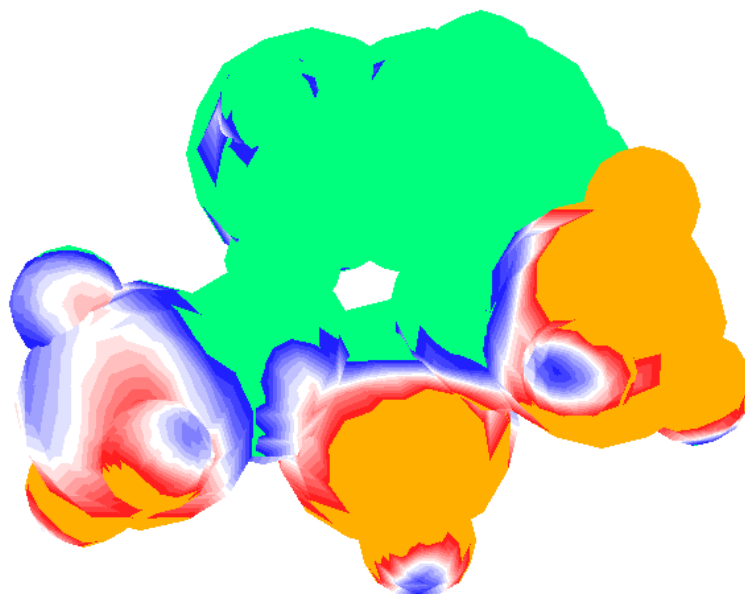
Wyniki zestawione w tabeli 4.10 przedstawiają zmiany bariery aktywacji dla 11 wybranych przypadków podstawień  $Si \rightarrow Al$ . Wybrane podstawienia charakteryzują się największym wkładem katalitycznym spośród wszystkich 908 przebadanych przypadków. Jak wcześniej wspomniano, zastosowanie do analizy rachunku zaburzeń wymaga utrzymania zamrożonych geometrii wszystkich podukładów molekularnych. Pozwala to na oszacowanie oddziaływań pomiędzy poszczególnymi fragmentami zeolitu a reagentami unikając problemów właściwych modelom w pełni zoptymalizowanym [115, 116, 117].



Rysunek 4.27. Stan przejściowy dla reakcji przeniesienia protonu pomiędzy zeolitem ZMS-5 a propylenem – mapa rozkładu potencjału elektrostatycznego.



Rysunek 4.28. Kompleks substratów dla reakcji przeniesienia protonu pomiędzy zeolitem ZMS-5 a propylenem – mapa rozkładu potencjału elektrostatycznego.



Rysunek 4.29. Różnicowa mapa potencjału elektrostatycznego dla stanu przejściowego i kompleksu substratów reakcji przeniesienia protonu pomiędzy zeolitem ZMS-5 a propylenem.

#	X	R	$\Delta_{MP2}$	$\Delta_{SCF}$	$\Delta_{EL}^{(1)}$	$\Delta_{EX}^{(1)}$	$\Delta_{DEL}^{(R)}$	$\Delta_{CORR}^{(R)}$	$\Delta_{EL,MTP}^{(1)}$	$\Delta_{EL,PEN}^{(1)}$
230	H	0.97	-21.93	-24.25	0.87	-48.02	22.91	2.31	-23.57	24.44
	OH	1.12	2.36	0.12	15.42	-35.57	20.28	2.24		
644	H	2.06	-7.08	-7.81	-7.39	-0.36	-0.07	0.73	-7.85	0.46
	OH	2.63	-7.44	-8.11	-7.47	-0.30	-0.34	0.67		
615	H	1.85	-6.63	-7.34	-7.29	0.07	-0.13	0.71	-7.23	-0.06
	OH	1.90	-5.90	-6.57	-7.28	0.21	0.50	0.67		
190	H	1.69	-5.55	-6.53	-5.45	-3.33	2.24	0.98	-7.36	1.91
	OH	2.38	-5.23	-6.15	-5.24	-3.45	2.53	0.93		
294	H	2.20	-4.92	-5.49	-3.91	-1.95	0.37	0.57	-4.44	0.53
	OH	2.15	-3.86	-4.28	-3.86	-0.73	0.31	0.42		
702	H	2.08	-4.53	-4.99	-3.38	-2.00	0.39	0.47	-3.80	0.42
	OH	3.04	-2.26	-2.41	-2.85	-0.76	1.20	0.15		
295	H	2.58	-3.52	-3.98	-3.65	-0.19	-0.14	0.46	-3.81	0.16
	OH	2.93	-2.80	-3.19	-3.54	0.13	0.22	0.39		
795	H	2.04	-2.67	-2.91	-3.24	0.36	-0.03	0.25	-2.85	-0.39
	OH	2.11	-3.02	-3.11	-3.16	0.54	-0.49	0.09		
	OH*	1.75	-10.59	-11.06	-8.64	-1.89	-0.53	0.46		
216	H	3.56	-2.28	-2.59	-2.56	0.00	-0.03	0.31	-2.54	-0.02
	OH	3.50	-2.32	-2.58	-2.59	0.01	0.01	0.26		
881	H	6.06	-1.44	-1.64	-1.64	0.00	0.00	0.20	-1.64	0.00
	OH	6.49	-1.45	-1.64	-1.64	0.00	-0.00	0.19		
642	H	3.61	-1.40	-1.61	-1.58	-0.04	0.00	0.21	-1.61	0.03
	OH	3.83	-1.41	-1.59	-1.59	-0.02	0.03	0.18		
	OH*	2.80	0.08	0.01	0.12	-0.11	0.00	0.07		

Tabela 4.10. Obniżenia bariery aktywacji ([kcal/mol]) i jej składowe w reakcji protonowanie propylenu, wynikające z podstawień  $Si \rightarrow Al$  w strukturze zeolitu ZMS-5. X oznacza grupę funkcyjną użytą do wysycenia przeciętych wiązań w modelu zeolitu. OH oznacza, że wiązanie  $Si - O$  leży w kierunku narzuconym jak w kryształce zeolitu, OH\* oznacza w pełni zoptymalizowaną reprezentację fragmentu  $Si(OH)_3$ . R – odległość najkrótszego kontaktu w [Å], # – numer porządkowy podstawienia.

Dodatkowo rozważony został wpływ użycia różnych sposobów wysycania przeciętych wiązań zeolitu we fragmentach  $-Si - X_3$  jak opisano to w rozdziale 4.2.4. Pod uwagę wzięto grupy  $X = H$  lub  $OH$ , przy czym grupy  $OH$  zostały uwzględnione w analizie na dwa sposoby: przez utrzymanie kierunku wiązania  $Si - O$  jak w strukturze zeolitu i zoptymalizowanie jedynie położenia protonów (oznaczenie  $X = OH$ ), lub pełne zoptymalizowanie całej grupy  $OH$  (oznaczenie  $X = OH^*$ ). Jak wskazują dane zebrane w tabeli 4.10, wyniki uzyskane dla  $X = H$  i  $X = OH$  są bardzo dobrze ze sobą zgodne, często wręcz ilościowo – średnio wyniki te odbiegają od siebie o 0.35 kcal/mol. Niezgodności w przypadku nr 230 wynikają z bardzo krótkiej odległości miejsca podstawienia od miejsca reakcji. Zgodność ta znika jeśli zastosujemy zoptymalizowane grupy  $OH$  – średnio różnice wynoszą już 4.7 kcal/mol! Wynika to z faktu, że po optymalizacji położenie grup  $OH$  jest inne w modelu podstawionym i niepodstawionym – kierunki wiązań  $OH$  nie pokrywają się ani ze sobą ani ze strukturą zeolitu. Może to wyjaśniać niedawne częste doniesienia o silnej zależności stabilności reagentów od lokalnej geometrii modelowych klastrów [115, 116, 117]. Oznacza to, że w obliczeniach wariacyjnych należy utrzymywać geometrię modelu zgodną z geometrią układu rzeczywistego i wówczas wyniki uzyskane dla wodoru jako grupy końcowej nie odbiegają od znacznie bardziej kosztownych modeli wykorzystujących grupy hydroksylowe.

Problem ten nie występuje w rachunku zaburzeń, gdzie geometrie oddziałujących podukładów muszą pozostać sztywne, a użycie grup  $Si - O - H$  zamiast  $Si - H$  wprowadza znacząco mniejsze błędy.

Wyniki przedstawione w tabeli 4.10 wskazują w większości przypadków na dominującą rolę multipolowej składowej oddziaływań elektrostatycznych ( $\Delta_{EL,MTP}^{(1)}$ ), która dobrze odtwarza wyniki uzyskane metoda SCF ( $\Delta_{SCF}$ ) dla odległości międzycząsteczkowych większych niż ok. 2.5Å od reagentów. Krótsze kontakty powodują, że wkłady wymienny ( $\Delta_{EX}^{(1)}$ ) i delokalizacyjny ( $\Delta_{DEL}^{(R)}$ ) nie kasują się. Ta progowa odległość jest jednak krótsza niż analogiczna odległość obserwowana w badaniach oddziaływań w centrach aktywnych enzymów [165, 78].

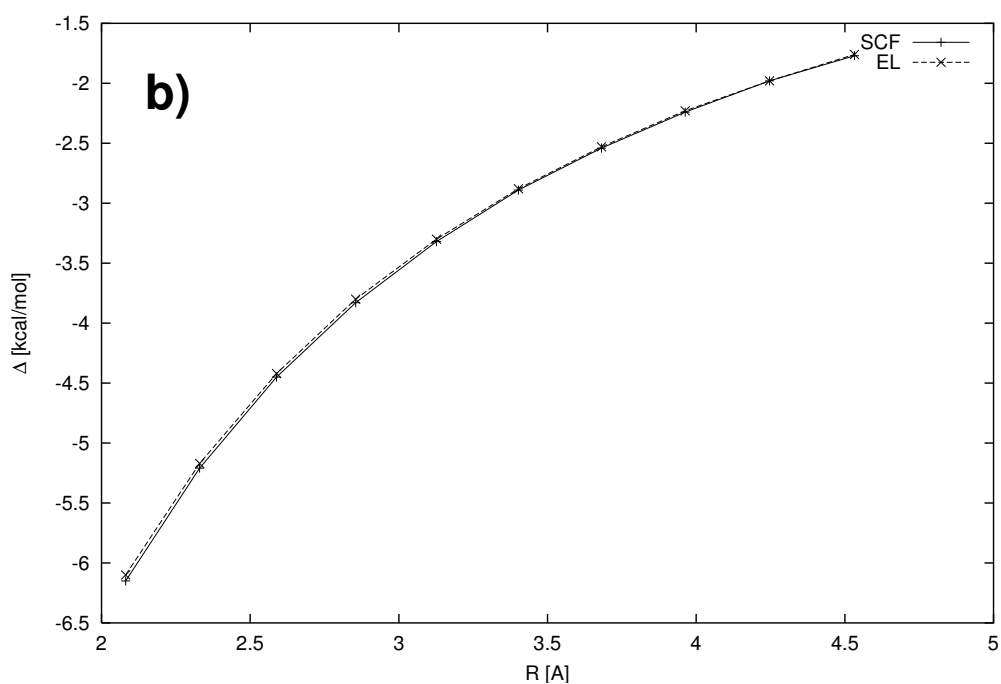
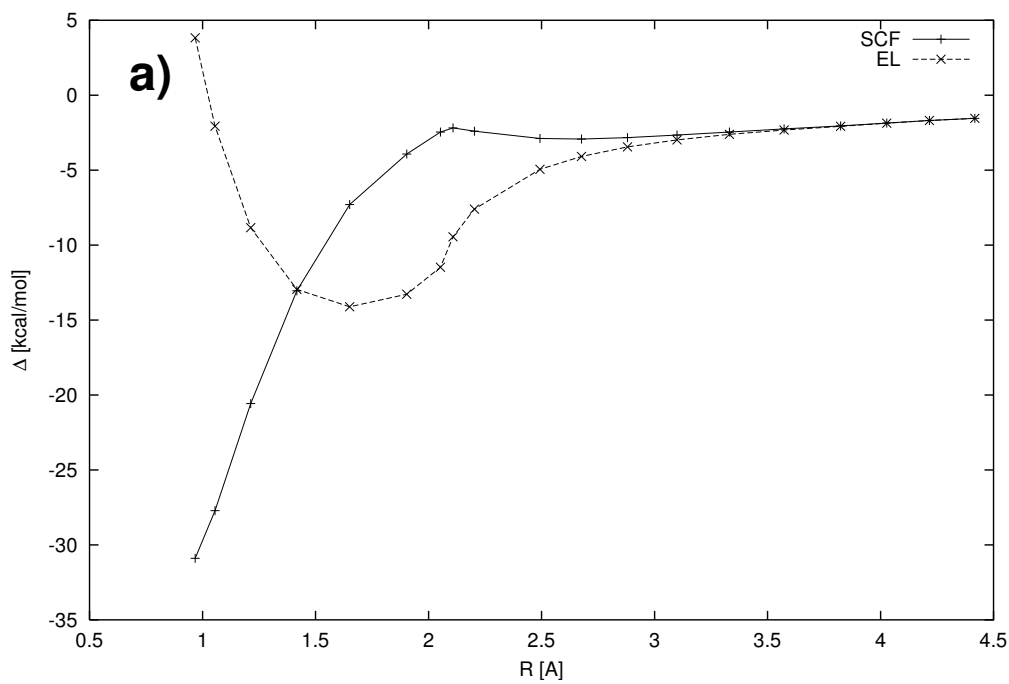
Zależność składowych energii oddziaływania od odległości w tym układzie zostanie przeanalizowana bardziej szczegółowo. Do tego celu wybrano podstawienia nr 230 i 615, które najsilniej oddziałują z reagentami. Rysunek 4.30 przedstawia zmiany składowej elektrostatycznej ( $\Delta_{EL}^{(1)}$ ) obniżenia bariery aktywacji i pełnej bariery wyznaczonej na poziomie SCF ( $\Delta_{SCF}$ ) w trakcie odsuwania miejsca podstawienia  $Si \rightarrow Al$  od miejsca reakcji. W przypadku podstawienia nr 615, składowa elektrostatyczna prawie dokładnie pokrywa się z wartościami SCF. Dla podstawienia nr 230 ta zgodność zostaje osiągnięta dla odległości powyżej ok.  $3.0\text{\AA}$ . Oznacza to, że bezpiecznie jest przyjąć poprawność modeli elektrostatycznych dla odległości od  $3\text{\AA}$ .

Wniosek ten ma istotne konsekwencje – tylko obszary najbliższe miejscu reakcji powinny być opisywane metodami gwarantującymi większą precyzję uzyskiwanych wyników. Dalsze otoczenie może być już modelowane w uproszczony, a tym samym tani sposób, np. przy użyciu atomowego rozwinięcia multipolowego.

Przeanalizowana hierarchia modeli wskazuje, że:

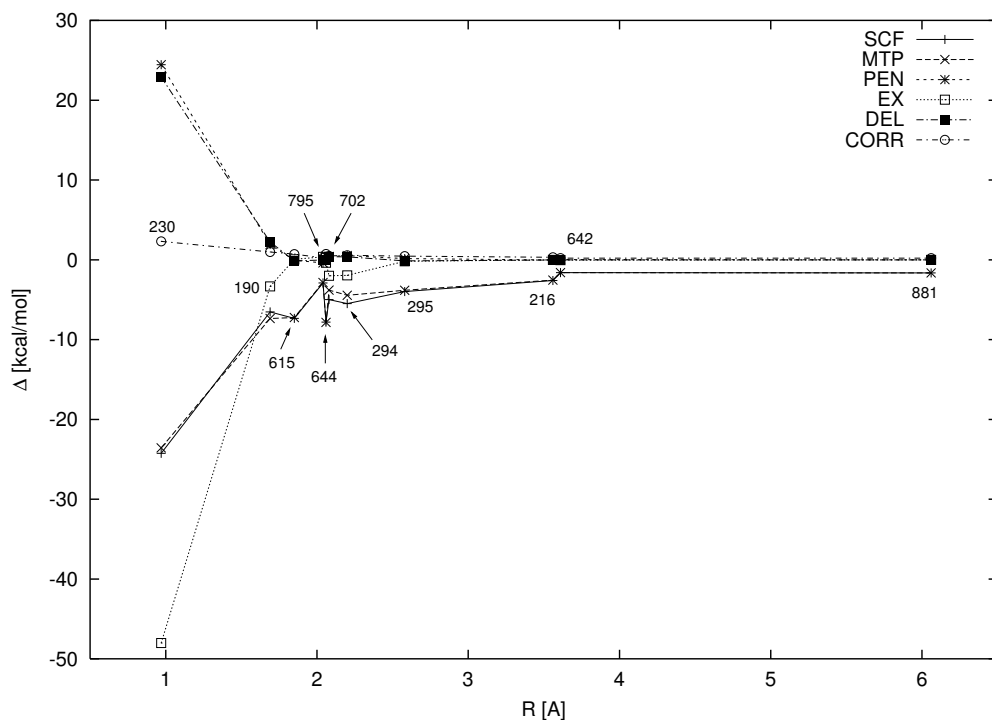
1. Korelacja elektronowa ma w analizowanym przypadku niewielkie znaczenie.
2. Modele SCF mogą zostać zastąpione przez uproszczone modele elektrostatyczne dla odległości powyżej ok.  $3\text{\AA}$ .
3. Modele multipolowe o jeszcze mniejszej złożoności obliczeniowej są dla takich odległości w pełni wystarczające.

Interesujący jest również fakt, że obserwowane zmiany aktywności katalitycznej nie zmieniają się w sposób monotoniczny wraz z odległością od miejsca reakcji, co przedstawia rysunek 4.31. Oznacza to anizotropowy charakter aktywności katalitycznej otoczenia molekularnego zeolitu. Wnioski te są zgodne z dostępnymi ostatnio wynikami badań Boronata nad procesem izomeryzacji but-1-enu katalizowanej przez zeolit [114]. Warto podkreślić, że zoptymalizowana geometria stanu przejściowego nie zależy w naszym przypadku od wielkości modelowego klastra, a wzrost tej wielkości wpływał u



Rysunek 4.30. Obniżenia bariery aktywacji  $\Delta$  w funkcji odległości R od reagentów reakcji przeniesienia protonu pomiędzy propylenem a zeolitem ZMS-5. a) podstawienie nr 230, b) podstawienie nr 615.





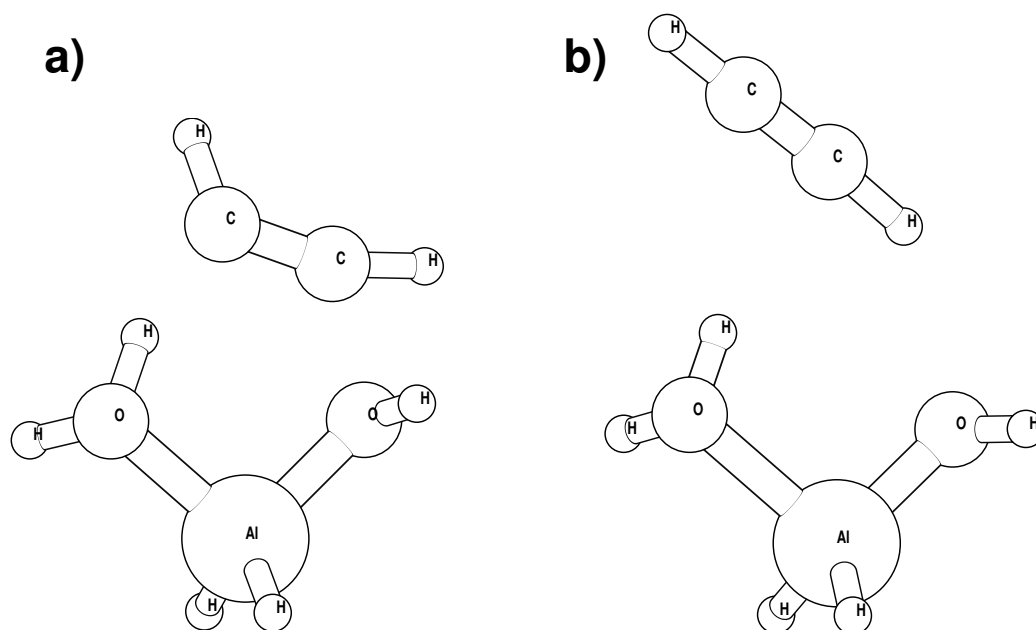
Rysunek 4.31. Zależność obniżenia bariery aktywacji  $\Delta$  dla reakcji protonowania propylenu od odległości  $R$  miejsca reakcji od miejsca podstawienia  $Si \rightarrow Al$  w zeolicie ZMS-5.

Boronata na obniżenie bariery aktywacji. Można to interpretować jako wynik oddziaływań elektrostatycznych krótko- i średniozasięgowych. Z drugiej strony, uwzględnienie oddziaływań dalekozasięgowych (przez wykorzystanie w obliczeniach metody orbitali krystalicznych HF) nie zmienia bariery aktywacji [115]. Podobne wnioski wyciągnięto w badaniach DFT innej reakcji zachodzącej w zeolicie [116].

#### 4.2.7. Reakcja protonowania acetyleny

Niniejszy rozdział przedstawia porównanie wyników modelowania zmian aktywności katalitycznej dla reakcji protonowania acetyleny przebiegającej w porach zeolitu ZMS-5, a wywołanych podstawieniami  $Si \rightarrow Al$ .

Opierając się na wnioskach uzyskanych w rozdziale 4.2.6, zmiany te będą modelowane na poziomie metody HF SCF w bazie 6-31G\* oraz przy pomocy przybliżonego modelu elektrostatycznego wykorzystującego atomowe rozwinięcie multipolowe zakończone na członie monopol – oktupol ET(4).



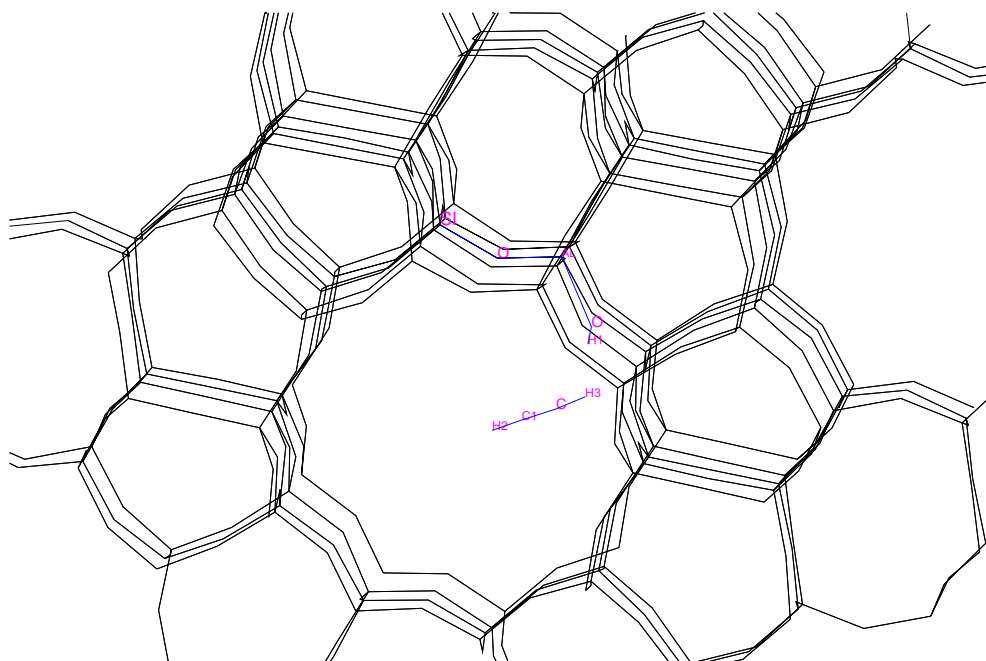
Rysunek 4.32. Modelowe reagenty reakcji alkilowania acetylenem miejsca kwasowego zeolitu ZMS-5 [187]: a) stan przejściowy, b) kompleks substratów.

Przypadki szczególne będą analizowane z uwzględnieniem efektów korelacji elektronowej metodą MP2, w tej samej bazie funkcyjnej.

Struktury stanu przejściowego i kompleksu substratów uzyskane zostały z pracy Evletha i in. [187] (kompleks  $HO - AlH_2 - OH : HCCH$ , Rys. 4.32) a miejsca podstawione i niepodstawione glinem (klaster  $H_3Si - OH - AlH_2 - OH$  i  $H_3Si - O - SiH_2 - OH$ ) oraz struktura zeolitu są identyczne z użytymi w rozdziale 4.2.6.

Miejsce reakcji umieszczone zostało na ścianie poru zeolitu miejscu pokazanym na Rys. 4.33.

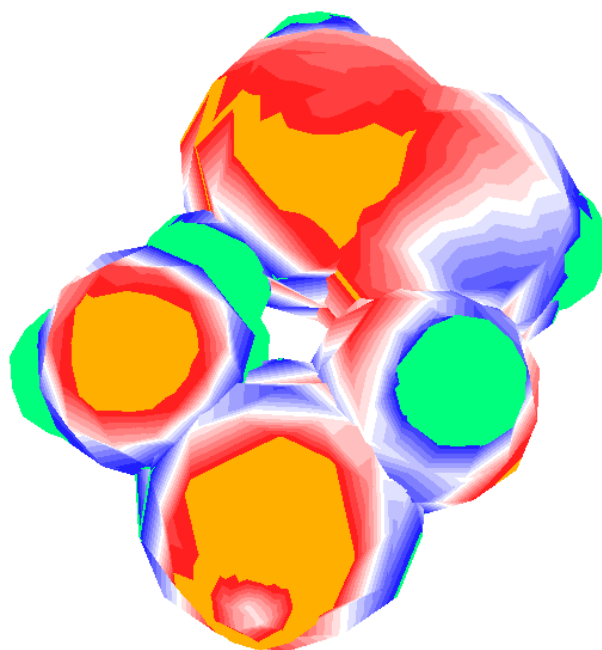
Zgodnie z procedurą opisaną w poprzednich rozdziałach, najpierw uzyskano momenty multipolowe dla stanu przejściowego i kompleksu substratów używając metody HF w bazie funkcyjnej 6-31G\*. Rysunki 4.34, 4.35 i 4.36 przedstawiają mapy rozkładu potencjału elektrostatycznego na powierzchni van der Waalsa uzyskana przy pomocy rozwinięcia typu ET(3). Zastosowana skala kolorów przedstawiona jest na rysunku 4.18. Momenty te, łącznie z danymi multipolowymi dla miejsc podstawienia, pozwoliły na oszacowanie energii oddziaływania reagentów z modyfikowanymi fragmentami zeolitu.



Rysunek 4.33. Stan przejściowy reakcji przeniesienia protonu pomiędzy zeolitem ZMS-5 a acetylenem – dokowanie w porze zeolitu.

Uzyskano wyniki świadczące o tym, że spośród 908 możliwych podstawień, 445 z nich zwiększa aktywność katalityczną zeolitu ( $\Delta < 0$ ), a pozostałe 463 podstawienia mają wpływ inhibicyjny ( $\Delta > 0$ ).

Do szczegółowej analizy fizycznej natury aktywności katalitycznej metodą wariacyjno – perturbacyjną wybrano 12 wariantów podstawień prowadzących do największych obniżen bariery aktywacji oraz jedno podstawienie  $Si \rightarrow Al$  prowadzące do podwyższenia bariery. Najkrótsze odległości ( $R_{MIN}$ ) między reagentami, a miejscem podstawienia zawierały się w przedziale od 1.0 do 5.4 Å. Pierwszych 12 przypadków odpowiada najbardziej aktywnym katalitycznie podstawieniom (najbardziej ujemne  $\Delta$  oszacowane perturbacyjnie). Podstawienie oznaczone numerem 291 charakteryzuje się aktywnością inhibicyjną. W nomenklaturze przedstawionej w pracy Ricchardiego i Newsama [188], zawierającej unikalny sposób numerowania jednostek T w podjednostce asymetrycznej zeolitu MFI (Rys. 4.32), reagująca mostkowa grupa hydroksylowa jest ulokowana pomiędzy miejscem 5 a 6. Numery miejsc podstawień uwzględnionych w tej pracy podane są w nawiasach: miejsce 666 =  $Si(7) - O - Al(8)$ ,



Rysunek 4.34. Mapa potencjału elektrostatycznego dla stanu przejściowego reakcji przeniesienia protonu pomiędzy zeolitem ZMS-5 a acetylenem.

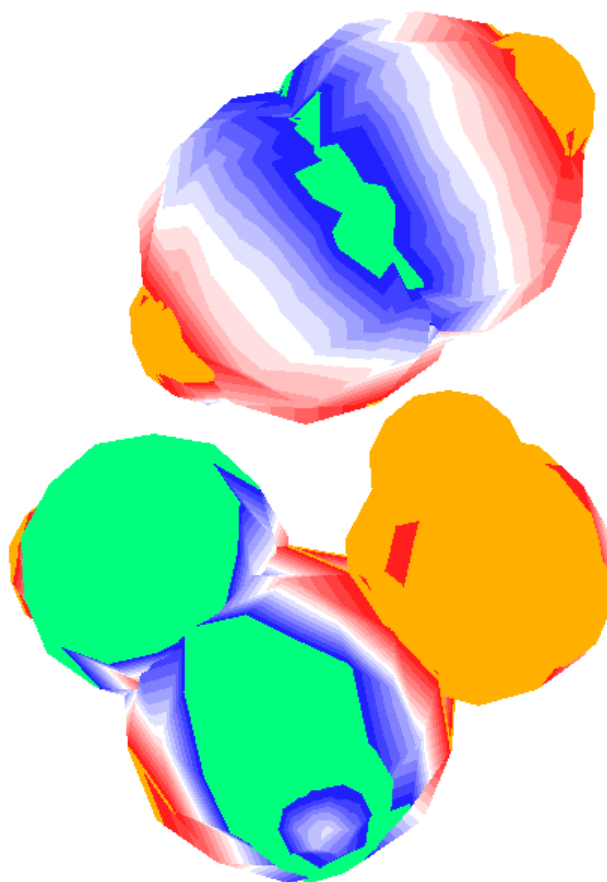
miejsce 609 i 627 =  $Si(3) - O - Al(2)$ , miejsce 795 =  $Si(10) - O - Al(9)$ ,  
miejsce 679 i 688 =  $Si(7) - O - Al(10)$ , miejsce 784 =  $Si(11) - O - Al(12)$ ,  
miejsce 586 =  $Si(6) - O - Al(5)$ , miejsce 569 =  $Si(1) - O - Al(2)$ , miejsce  
531 =  $Si(4) - O - Al(7)$ , miejsce 481 =  $Si(11) - O - Al(7)$ , miejsce 517 =  
 $Si(4) - O - Al(1)$ , miejsce 291 =  $Si(1) - O - Al(10)$ .

Poniżej podano przykładowe energie HF użyte do wyliczenia skorygowanych na BSSE wartości  $\Delta$  dla podstawienia  $Si \rightarrow Al$ :

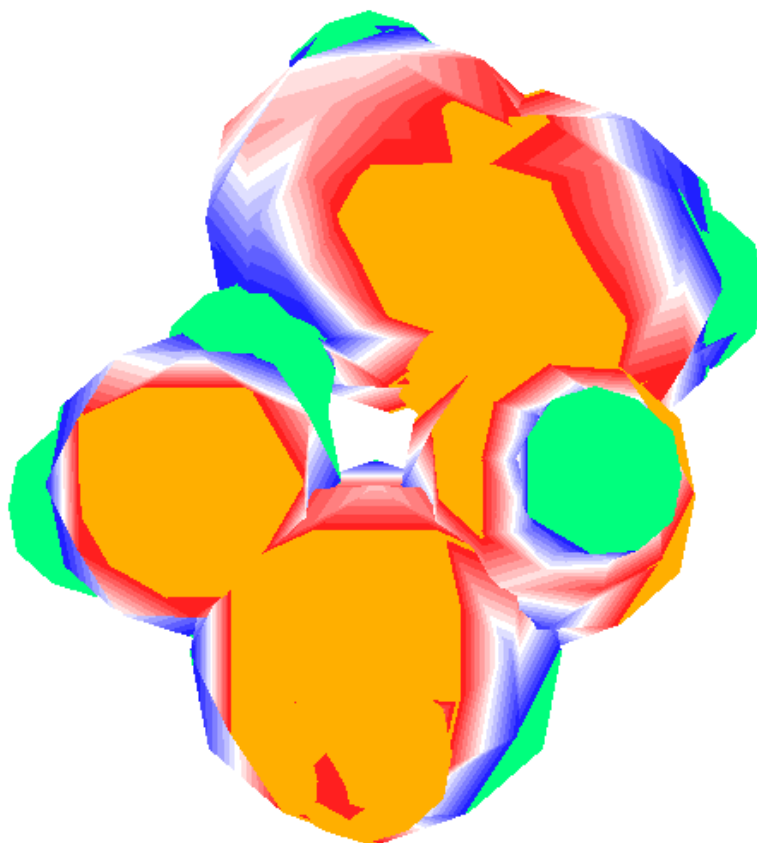
$$\begin{aligned}
 \Delta (C = H_3Si - OH - AlH_2 - OH) &= \\
 &= (E_{Ts.C} - E_{Ts} - E_C) - (E_{Sc.C} - E_{Sc} - E_C) \\
 &= (-1156.05229 + 471.35926 + 684.68550) \\
 &- (-1156.10059 + 471.41372 + 684.68528) \\
 &= -0.00753 + 0.00159 = -0.00594 \text{ au} = -3.7 \text{ kcal/mol} \quad (4.10)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta (C = H_3Si - O - SiH_2 - OH) &= \\
&= (E_{TS.C} - E_{TS} - E_C) - (E_{SC.C} - E_{SC} - E_C) \\
&= (-1202.46143 + 471.35908 + 731.10625) \\
&- (-1202.51431 + 471.41357 + 731.10625) \\
&= +0.00390 - 0.00551 = -0.00161 \text{ au} = -1.0 \text{ kcal/mol} \quad (4.11)
\end{aligned}$$

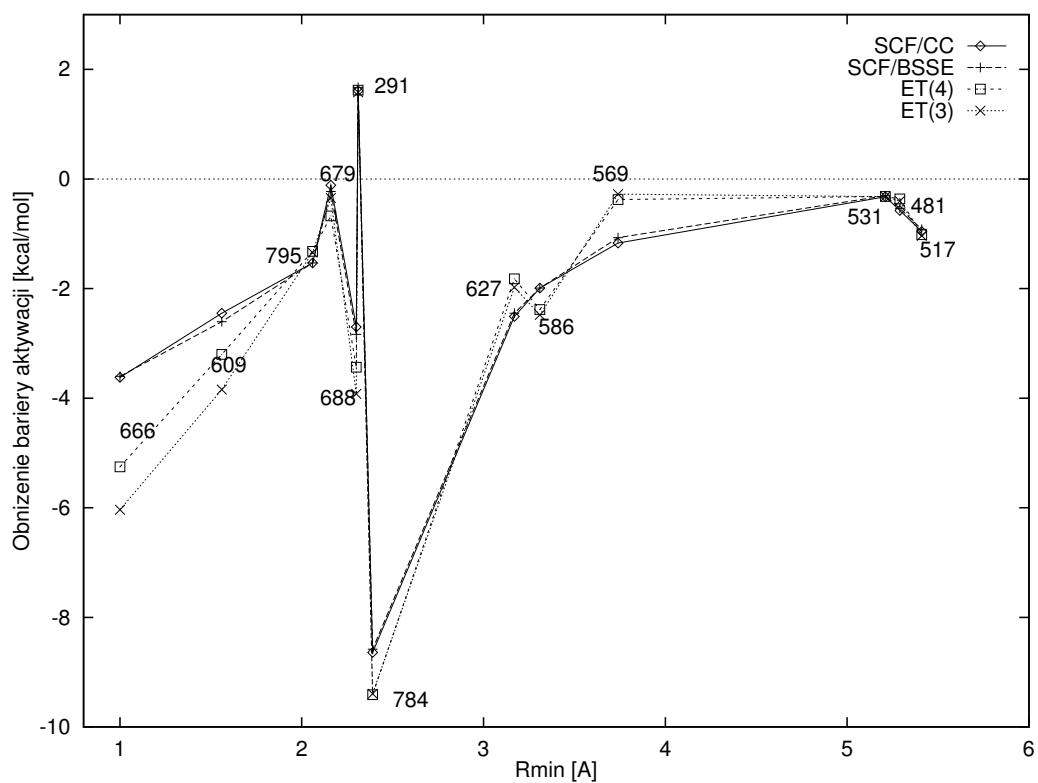
$$\begin{aligned}
\Delta &= \Delta(C = H_3Si - OH - AlH_2 - OH) \\
&- \Delta(C = H_3Si - O - SiH_2 - OH) \\
&= -0.0043 \text{ au} = -2.7 \text{ kcal/mol} \text{ (skorygowane na BSSE)} \quad (4.12)
\end{aligned}$$



Rysunek 4.35. Mapa potencjału elektrostatycznego dla kompleksu substratów reakcji przeniesienia protonu pomiędzy zeolitem ZMS-5 a acetylenem.



Rysunek 4.36. Różnicowa mapa potencjału elektrostatycznego dla stanu przejściowego i kompleksu substratów dla reakcji przeniesienia protonu pomiędzy zeolitem ZMS-5 a acetylenem.



Rysunek 4.37. Zmiany bariery aktywacji  $\Delta$  (w kcal/mol) dla reakcji  $ZOH + HCCH \rightarrow ZOCH = CH_2$  wynikające z podstawień  $Si \rightarrow Al$ . Wartość  $R_{MIN}$  (w Å) przedstawia najkrótszą odległość pomiędzy reagentami a miejscem podstawienia.

#	$R_{MIN}$	$\Delta^{SCF,CC}$	$\Delta^{SCF,BSSE}$	$\Delta^{ET(1)}$	$\Delta^{ET(2)}$	$\Delta^{ET(3)}$	$\Delta^{ET(4)}$
666	1.0	-3.62	-3.60	-3.06	-2.48	-6.04	-5.25
609	1.6	-2.45	-2.60	-1.46	-2.87	-3.84	-3.20
795	2.1	-1.53	-1.53	-1.25	-0.96	-1.34	-1.32
679	2.2	-0.11	-0.23	-0.58	-0.59	-0.34	-0.68
688	2.3	-2.70	-2.83	-2.87	-2.70	-3.92	-3.43
784	2.4	-8.64	-8.58	-9.47	-6.99	-9.39	-9.41
627	3.2	-2.50	-2.45	-1.00	-1.08	-1.98	-1.92
586	3.3	-1.99	-1.99	-1.90	-3.46	-2.48	-2.38
569	3.7	-1.17	-1.07	+0.13	-0.60	-0.28	-0.38
531	5.2	-0.32	-0.31	+0.05	-0.21	-0.32	-0.32
481	5.3	-0.57	-0.54	-0.36	-0.44	-0.40	-0.36
517	5.4	-0.96	-0.92	-0.79	-0.87	-1.04	-1.02
291	2.31	+1.61	+1.67	+1.16	+1.13	+1.58	+1.62
(531+586)		-2.63	-2.62	-1.87	-3.68	-2.81	-2.71
(531)+(586)		-2.32	-2.30	-1.86	-3.67	-2.80	-2.70

Tabela 4.11. Zmiany bariery aktywacji (w kcal/mol) dla reakcji  $ZOH + HCCH \rightarrow ZOCH = CH_2$  wynikające z podstawień  $Si \rightarrow Al$ . Wartość  $R_{MIN}$  (w Å) przedstawia najkrótszą odległość pomiędzy reagentami a miejscem podstawienia. # oznacza numer miejsca podstawienia.

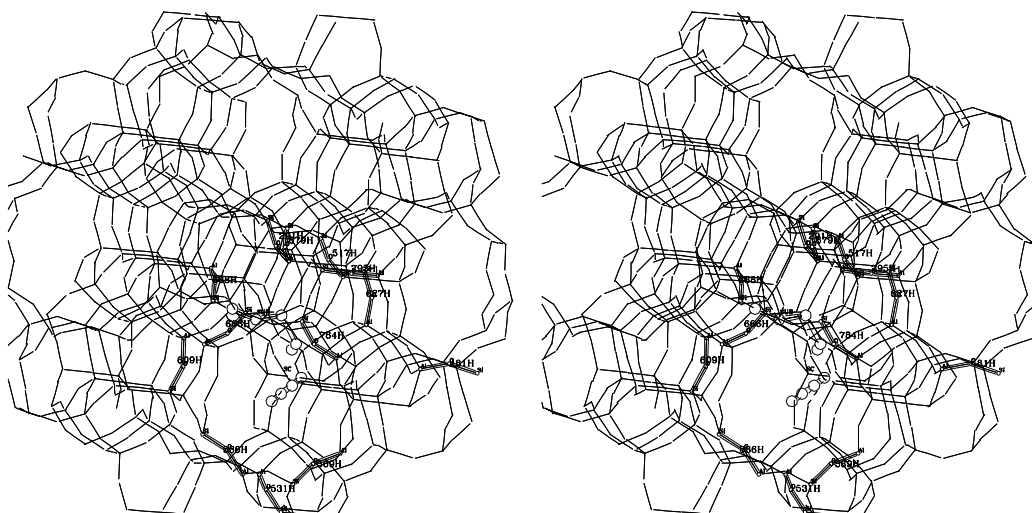
Aby sprawdzić addytywność efektów katalitycznych zbadano również przypadek podwójnego podstawienia w miejscach o numerach 531 i 586.

Wyniki zestawione w Tabeli 4.11 i na Rys. 4.37 wskazują, że multipolowa składowa elektrostatyczna obniżenia bariery aktywacji ( $\Delta^{ET(4)}$ ) jakościowo poprawnie odtwarza główne trendy zmian aktywności katalitycznej zeolitu ZMS-5 wynikające z podstawień  $Si \rightarrow Al$  uzyskane w obliczeniach wariacyjnych. Trend ten nie jest zachowany jedynie dla miejsc podstawień najbliższych miejscu reakcji (miejsce 666), gdzie znaczącą rolę zaczynają odgrywać pozostałe składowe energii oddziaływania. Jakkolwiek różnice wartości uzyskanych wariacyjnie i perturbacyjnie nie przekraczają 1 kcal/mol.

Bardziej ujemna wartość  $\Delta$  oznacza większe obniżenie bariery aktywacji w wyniku podstawienia, zatem analiza Tabeli 4.11 wskazuje, że najbardziej pożądane byłoby podstawienie zeolitu w miejscu o numerze 784.

Metodologia perturbacyjna stanowi uzupełnienie typowych wariacyjnych obliczeń klasterowych, gdzie tylko najbliższe podstawienia mogą być brane pod uwagę ze względu na rosnące rozmiary klastra. Błąd superpozycji bazy (BSSE) wyznaczony w obliczeniach wariacyjnych obniżeń bariery aktywacji ( $BSSE = \Delta^{SCF,CC} - \Delta^{SCF,BSSE}$ ) wydaje się być zaniedbywalny. Ciągłe jednak koszty uzyskania nawet nieskorygowanych na BSSE wyników jest znacząco wyższy niż przy użyciu rozwinięcia multipolowego. Wartości  $\Delta$  uzyskane dla





Rysunek 4.38. Stereoskopowy obraz miejsc podstawienia  $Si \rightarrow Al$  w zeolicie ZMS-5 wraz z substratami reakcji  $ZOH + HCCH \rightarrow ZOCH = CH_2$ .

	SCF	MP2
$\Delta^{CC}$	-1.168	-0.977
$\Delta^{BSSE}$	-1.072	-0.919
$\Delta^{ET(1)}$	+0.132	+0.153
$\Delta^{ET(2)}$	-0.596	-0.578
$\Delta^{ET(3)}$	-0.276	-0.376
$\Delta^{ET(4)}$	-0.376	-0.500

Tabela 4.12. Obniżenia bariery aktywacji (w kcal/mol) dla reakcji  $ZOH + HCCH \rightarrow ZOCH = CH_2$  wynikające z podstawienia  $Si \rightarrow Al$  w miejscu o numerze 569.

podwójnego postawienia  $Si \rightarrow Al$  (miejsca 531+586) są addytywne. Nieaddytywność nie przekracza 12% lub 0.3% odpowiednio dla energii wariacyjnych i perturbacyjnych. W przypadku wyników perturbacyjnych, ta nieaddytywność wynika z zmiany rozkładu ładunku modeli  $H_3Si - OH - AlH_2 - OH$  i  $H_3Si - O - SiH_2 - OH$  reprezentujących zeolit w miejscach 531 i 586 traktowanych jako jedna molekula. Nieaddytywność w wynikach wariacyjnych wynika głównie z efektów delokalizacyjnych.

Nieco większe różnice pomiędzy wartościami uzyskanymi wariacyjnie i perturbacyjnie cechują przypadek 569, który z tego powodu został przebadany dokładniej, włącznie z uwzględnieniem korelacji elektronowej na poziomie MP2.

Wyniki podane w Tabeli 4.12 wskazują, że dodanie efektów korelacyjnych

na poziomie metody MP2 nie zmienia znacząco wartości  $\Delta$ . Jakkolwiek, w przypadku miejsca 569 rozwinięcie multipolowe zbiega się bardzo powoli z powodu równoległego umiejscowienia reagentów pomiędzy najbliższymi fragmentami zeolitu, i obserwowane różnice energii mogą być związane z efektem delokalizacyjnym.

## 5. Podsumowanie i wnioski

- W rozprawie wykorzystano kompleksową, w pełni nieempiryczną metodę badania aktywności katalitycznej otoczenia molekularnego opartą na teorii oddziaływań międzycząsteczkowych. Metoda ta pozwala na uzyskanie wglądu w fizyczną naturę procesu katalizy. Hierarchiczna struktura stosowanej metody pozwala dobrać stopień zaawansowania stosowanego aparatu kwantowo – mechanicznego w zależności od złożoności problemu oraz systematycznie przeanalizować stosowane przybliżenia polegające na zaniedbywaniu poszczególnych członów energii oddziaływań międzycząsteczkowych. Otwiera to możliwość mało kosztownego analizowania katalitycznej aktywności nawet bardzo dużych układów makromolekularnych.
- Proponowana metodyka została przetestowana dla modelowych reakcji chemicznych z przeniesieniem protonu: kompleksów amoniaku z kwasem azotowym i chlorowodorem (rozdz. 4.1.1) oraz kompleksu formamid – formamidyna (rozdz. 4.1.2). Dla każdego z badanych układów określona została fizyczna natura oddziaływania otoczenia katalitycznego z reagentami. Uzyskane wyniki wskazują, że wkłady elektrostatyczne  $\Delta_{EL}$  odtwarzają od 60 do 99 % całkowitej różnicowej energii stabilizacji.
- Przetestowane zostały uproszczone metody opisu otoczenia molekularnego w schemacie QM/MM (rozdz. 4.1.1). Badania te wykazały konieczność traktowania miejsca reakcji i otoczenia metodami o zbliżonej złożoności, np. metodami *ab initio* różniącymi się tylko wielkością bazy funkcyjnej.
- W połączeniu z metodą różnicowej stabilizacji stanu przejściowego (lub produktów) opracowano algorytm konstrukcji statycznych i dynamicz-

- nych pól katalitycznych. Pozwala to wyznaczyć charakterystykę otoczenia molekularnego o optymalnych własnościach katalitycznych. Pola takie skonstruowano dla kompleksu formamid – formamidyna (rozdz. 4.1.2).
- Wyznaczone pola katalityczne pozwoliły zaproponować hipotetyczną postać idealnego otoczenia katalitycznego dla procesu przeniesienia protonów w kierunku od formy rzadkiej do kanonicznej kompleksu formamid – formamidyna. Otwiera to drogę do całkowicie teoretycznego projektowania lub modyfikowania katalizatorów w celu poprawy ich wydajności lub selektywności.
  - W badaniach układów modelowych oszacowano rolę oddziaływań wielociałowych (rozdz. 4.1.1). Uzyskane wyniki wskazują, że składowe trój- i czterociałowe są zaniedbywalne. Usprawiedliwia to badania oddziaływań reagentów z poszczególnymi fragmentami otoczenia katalitycznego w modelu dwuciałowym.
  - Doświadczenia uzyskane dla układów modelowych zostały zastosowane do analizy aktywności katalitycznej zeolitu ZMS-5 w procesach uwodorniania propylenu (rozdz. 4.2.6) i acetyleny (rozdz. 4.2.7). W badaniach tych uzyskano szczegółową informację o możliwościach zwiększenia aktywności katalitycznej zeolitu ZMS-5 drogą podstawień  $Si \rightarrow Al$  w ściśle określonych miejscach w jego strukturze krystalicznej. Osobnym problemem jest jednak wykorzystanie takich informacji teoretycznych w działalności doświadczalnej.
  - Prowadzone badania ujawniły dominującą rolę efektów elektrostatycznych w aktywności katalitycznej zeolitu ZMS-5. Stwierdzono, że dla kontaktów międzycząsteczkowych większych niż  $2.5\text{\AA}$  efekty takie mogą być z powodzeniem przybliżane w ramach atomowego rozwinięcia multipolowego CAMM.

- Dzięki pełnej addytywności efektów elektrostatycznych, możliwe stało się opracowanie (wraz ze stosownym oprogramowaniem wykorzystującym atomowe momenty multipolowe dla odpowiednio wybranych fragmentów strukturalnych) metody opisu zmian rozkładu ładunku oraz potencjału elektrostatycznego dla układów o praktycznie nieograniczonych rozmiarach.
- Rozważony został wpływ użycia różnych sposobów wysycania przeciętych wiązań tworzonego modelu klasterowego miejsca podstawienia  $Si \rightarrow Al$  (rozdz. 4.2.4). Uzyskane wyniki wskazują, że stosowanie grup hydroksylowych nie polepsza znacząco jakości modelu, zwiększa natomiast koszty obliczeniowe i nastęrcza istotne problemy konformacyjne w badaniach różnicowych. Uzyskanie poprawnych wyników wymaga więc utrzymania konformacji grup końcowych zgodnych z strukturami doświadczalnymi, a nie wynikających z pełnej optymalizacji geometrii.
- Zaobserwowano, że zmiany aktywności katalitycznej wywołane podstawieniami  $Si \rightarrow Al$  nie zmieniają się w sposób monotoniczny wraz z odległością od miejsca reakcji. Wskazuje to na anizotropowy charakter efektów katalitycznych. Wniosek ten niezależnie wynika z anizotropowej charakterystyki pól katalitycznych (np. rys. 4.29 lub 4.36)).

## Spis literatury

- [1] T. R. Dyke, B. Howard, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.*, 56 (1972) 2442 16
- [2] W. Klemperer, *J. Mol. Structure*, 59 (1980) 377 16
- [3] K. R. Leopold, G.T. Fraser, S.E. Novick, W. Klemperer, *Chem. Rev.*, 94 (1994) 1807 16
- [4] A. R. W. McKellar, H. L. Welsh, *J. Chem. Phys.*, 55 (1971) 595 16
- [5] R. J. Sakally, *Acc. Chem. Res.*, 22 (1989) 295 16
- [6] C. G. Maitland, M. Rigby, E.B. Smith, W.A. Wakeham, *Intermolecular Forces*, Clarendon Press, Oxford 16
- [7] J. Anders, U. Buck, F. Huisken, F. Schluesener, F. Torello, *J. Chem. Phys.*, 73 (1980) 5620 16
- [8] M. J. Hutson, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 41 (1990) 123 16
- [9] *Structure and Dynamics of Weakly Bound Molecular Complexes*, Ed: A. Weber, NATO ASI, Series C, Vol. 212, Reidel, Dordrecht 16
- [10] D. C. Dayton, K.W. Jucks, R.E. Miller, *J. Chem. Phys.*, 90 (1989) 2631 16
- [11] G. Chałasiński, M. Gutowski, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 943 16
- [12] J. O. Hirschfelder, C.F. Curtis, R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases*, Wiley, New York, 1954 17
- [13] E. R. Davidson, S.J. Chakravorty, *Chem. Phys. Lett.* 217(1–2) (1994) 48 17
- [14] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* 19 (1970) 553 17
- [15] H. B. Jansen, P. Ros, *Chem. Phys. Lett.* 3 (1969) 140 17
- [16] M. Gutowski, G. Chałasiński, *J. Chem. Phys.* 98(7) (1993) 5540 17
- [17] F. B. van Duijneveldt, J. G. C. M. van Duijneveldt–van de Rijdt J.H. van Lenthe, *Chem. Rev.* 94(7) (1994) 1873 17
- [18] R. Bukowski, B. Jeziorski, K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* 104(9) (1996) 3306 17
- [19] K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 1236 17
- [20] K. Kitaura, K. Morokuma, *Int. J. Quantum Chem.* 10 (1976) 325 17

- [21] W. Chen, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 14316 17
- [22] P. A. Kollman, L.C. Allen, *Theor. Chim. Acta* 18 (1970) 399 17
- [23] M. Dreyfus, A. Pullman, *Theor. Chim. Acta* 19 (1970) 19 17
- [24] R. Cammi, R. Bonaccorsi, J. Tomasi, *Theoret. Chim. Acta* 68 (1985) 271  
18
- [25] M. W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon,  
J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus,  
M. Dupuis, J.A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* 14 (1993) 1347 18, 50
- [26] J. Almlof, K. Faegri, K. Korsell, *J. Comp. Chem.* 3(3) (1982) 385 18
- [27] R. F. Frey, E.R. Davidson, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 5555 18
- [28] M. Gutowski, L. Piela, *Mol. Phys.* 64 (1988) 337 18
- [29] W. J. Stevens, W.H. Fink, *Chem. Phys. Lett.* 139 (1987) 15 18
- [30] S. C. Wang, *Phys. Z.* 33 (1927) 8 19
- [31] F. London, *Z. Phys. Chem. (B)* 11 (1930) 222 19
- [32] F. London, *Z. Phys.* 63 (1930) 245 19
- [33] R. Eisenschitz, F. London, *Z. Phys.* 60 (1930) 491 19
- [34] J. O. Hirschfelder, *J. Phys. Lett.* 1 (1967) 325 19
- [35] K. Szalewicz, B. Jeziorski, *Mol. Phys.* 38 (1979) 191 20
- [36] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev* 46 (1934) 618 20
- [37] S. Scheiner (ed.), *Molecular Interactions, from van der Waals to Strongly  
Bound Complexes*, Wiley, Chichester, 1997 21
- [38] A. J. Stone, *The Theory of Intermolecular Forces*, Clarendon Press, Oxford,  
1996 21
- [39] H. L. Williams, E.M. Mas, K. Szalewicz and B. Jeziorski, *J.Chem.Phys.*, 103  
(1995) 7374. 21
- [40] G. Alagona, C. Ghio and S. Monti, *J.Phys.Chem.A*, 102 (1998) 6152. 21
- [41] W. A. Sokalski, S. Roszak and K. Pecul, *Chem.Phys.Lett.*, 153 (1988)  
153. 21
- [42] P. Dziekonski, W. A. Sokalski, J. Leszczynski, *Chem.Phys.*, 272 (2001) 37  
21
- [43] K. Szalewicz, B. Jeziorski, *Molecular Interactions, from van der Waals to  
Strongly Bound Complexes*, Ed: S. Scheiner, Wiley, Chichester, 1997 23
- [44] B. Jeziorski, K. Szalewicz, *Intermolecular Interactions by Perturbation The-*

- ory in: *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Ed: P. von Regue Schleyer, N. L. Allinger 23
- [45] A. J. Sadlej, *Mol.Phys.*, 39 (1980) 1249. 23
- [46] M. Gutowski, M. Kałol and L. Piela, *Int.J.Quantum Chem.*,23 (1983) 1843. 23
- [47] C. W. Kern, M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, 40 (1964) 1374 24
- [48] G. R. Pack, H. Wang, R. Rein, *Chem. Phys. Letters*, 17 (1972) 381 24
- [49] R. Dovesi, C. Pisani, F. Ricca, C. Roetti, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 70 (1974) 1381 24
- [50] M. Mezei, E. S. Campbell, *Theoret. Chim. Acta*, 43 (1977) 227 24
- [51] D. E. Williams, *Rev. Comp. Chem.*, 2 (1991) 219 24
- [52] C. I. Bayly. P. Cieplak, W.D. Cornell, P.A. Kolmann, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 10269 24
- [53] M. M. Francl, C. Carey, L.E. Chilian, D.M. Gange, *J. Comput. Chem.*, 17 (1996) 367 24
- [54] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules*, Clarendon Press, Oxford, 1990 24
- [55] R. F. W. Bader, *Chem. Rev.*, 91 (1991) 893 24
- [56] A. Stone, *Chem. Phys. Lett.* 83(2) (1981) 233 25
- [57] W. A. Sokalski, R.A. Poirier, *Chem. Phys. Lett.* 98(1) (1983) 86 25
- [58] W. A. Sokalski, A. Sawaryn, *J.Chem.Phys.*, 87 (1987) 526 25
- [59] M. A. Spackman, *J. Chem. Phys.* 85(11) (1986) 6587 25
- [60] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 23, No. 10 (1955) 1833 25
- [61] A. J. Stone, M. Alderton, *Mol. Phys.* 56 (1985) 1047 26
- [62] M. Souhassou, C. Lecomte, N. E. Ghermaani, M.M. Rohmer, R. Wiest, M. Benard and R.H. Blessing, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 2371 26
- [63] M. J. Field, P.A. Bash, M. Karplus, *J. Comp. Chem.* 11 (1990) 700 27
- [64] A. Warshel, M. Levitt, *J. Mol. Biology* 103 (1976) 227 27
- [65] U. C. Singh, P.A. Kollman, *J. Comp. Chem.* 7 (1986) 718 27
- [66] T. Matsubara, S. Sieber, K. Morokuma, *J. Quant. Chem.* 60 (1996) 1101 28
- [67] M. Svensson, S. Humbel, R. D. J. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 19357 28
- [68] F. Maseras, K. Morokuma, *J. Comp. Chem.* 16 (1995) 1170 28



- [69] S. Dapprich, I. Komaromi, K. S. Byun, K. Morokuma, M.J. Frisch, J. Mol. Str. (Theochem) 1 (1999) 461 28
- [70] S. Humbel, S. Sieber, K. Morokuma, J. Chem. Phys. 105 (1996) 1959 28
- [71] J. H. Jensen, P.N. Day, M.S. Gordon, H. Basch, D. Cohen, D.R. Garmer, M. Krauss, W.J. Stevens in Modeling the Hydrogen Bond, D.A. Smith, Ed., ACS Symposium Series 569 (1994) 139 28
- [72] P. N. Day, J.H. Jensen, M.S. Gordon, S.P. Webb, W.J. Stevens, M. Krauss, D. Garmer, H. Basch, D. Cohen, J. Chem. Phys. 105 (1996) 1968 28
- [73] W. Chen, M. S. Gordon, J. Chem. Phys. 105 (1996) 11081 28
- [74] B. D. Wladkowski, M. Krauss, W.J. Stevens, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 10537 28
- [75] L. Pauling, Chem. Eng. News, 27 (1948) 913 31
- [76] L. Pauling, Am. Sci., 36 (1948) 51 31
- [77] W. A. Sokalski, J. Mol. Catalysis 30 (1985) 395 32, 54
- [78] W. A. Sokalski, P. Kędzierski, J. Grembecka, Phys. Chem. Chem. Phys. 3(5) (2001) 657 33, 78
- [79] P. C. Hariharan, J. A. Pople, Theor. Chim. Acta 28 (1973) 213 34
- [80] P. C. Hariharan, J. A. Pople, Mol. Phys., 27 (1974) 209 34
- [81] I. Shavitt, *Methods of Electronic Structure Theory*, Ed: H. F. Schaefer, 1977, Plenum, New York 34
- [82] G. D. Purvis III, R.J. Bartlet, J. Chem. Phys. 76 (1982) 1910 34
- [83] J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Seeger, Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp., 10 (1976) 1 34
- [84] T. H. Dunning, J. Chem. Phys. 90 (1989) 1007 34
- [85] A. R. Fersht, C. Dingwall, Biochemistry 18 (1979) 1245 35
- [86] A. R. Fersht, *Enzyme Structure and Mechanism*, WH Freeman, San Francisco, 1977 35
- [87] A. R. Fersht *Structure and Mechanism in Protein Science*, WH Freeman, New York, 1999 35
- [88] T. J. Borgford, T.E. Gray, N.J. Brand, A.R. Fersht, Biochemistry 26(23) 19877246 35
- [89] A. R. Fersht, Biochemistry. 26(25) 1987 8031 35
- [90] T. N. C. Wells, A. R. Fersht, Biochemistry 25 (1986) 1881 35

- [91] W. A. Sokalski, P. Kedzierski, J. Grembecka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 657 **35**
- [92] P. Kedzierski, W. A. Sokalski, M. Krauss, *J. Comp. Chem.* 21 (2000) 432 **35**
- [93] J. Dwyer, *Nature*, 339 (1989) 174 **35, 36**
- [94] E. Kassab, J. Fouquet, M. Allavena, E. M. Evleth, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) No. 35 ,9034 -9039 **36, 37**
- [95] J. M. Thomas, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 38 (1999) 3589 **37**
- [96] S. A. Zygmunt, L.A. Curtiss, P. Zapol, L.E. Itoh, *J.Phys.Chem.*, B, 104 (2000) 1944 **37**
- [97] E. C. Hass et al., *J. Mol. Struct.*, 76 (1981) 389; 87 (1982) 261 **37**
- [98] J. Sauer, B. Zurawski, *Chem. Phys. Lett.*, 65 (1979) 587 **37**
- [99] M. Newton, G. V. Gibbs, *Phys. Chem. Miner.*, 6 (1980) 221 **37**
- [100] J. G. Fripiat et al., *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 1932 **37**
- [101] E. G. Derouane et al., *Zeolites*, 5 (1985) 165 **37**
- [102] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Mol. Phys.*, 27 (1974) 209 **37**
- [103] G. V. Gibbs et al., *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 5347 **37**
- [104] S. Grigoras et al., *J. Comp. Chem.*, 8 (1987) 84 **37**
- [105] F. F. Roelandt et al., *THEOCHEM*, 76 (1981) 187 **37**
- [106] H. Oberhammer et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7241 **37**
- [107] C. A. Ernst et al., *Chem. Phys. Lett.*, 81 (1981) 424 **37**
- [108] J. A. Pople et al., *Int. J. Quant. Chem., Symp.*, S10 (1976) 1 **37**
- [109] J. Sauer, *Chem. Rev.*, 89 (1989) 199 **37, 39**
- [110] I. Milas et al. *Chem. Phys. Lett.*, 338 (2001) 67 **37**
- [111] M. V. Frash, R.A. Santen *J. Phys. Chem. A*, 104 (2000) 2468 **37**
- [112] S. A. Zygmunt et al., *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 1944 **37**
- [113] J. T. Ferman et al., *J. Chem. Phys.*, 112 (2000) 6779 **37**
- [114] S. Senger, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 2613 **37, 79**
- [115] M. Boronat, P. Viruela-Martin, A. Corma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 3235 **37, 39, 75, 78, 81**
- [116] M. Boronat, C. M. Zicovich-Wilson, P. Viruela-Martin, A. Corma, *Chem. Eur. J.* , 7 (2001) 1295 **37, 39, 75, 78, 81**

- [117] M. Boronat, C. M. Zicovich-Wilson, P. Viruela-Martin, A. Corma, J. Phys. Chem. A, 105 (2001) 11169 **37, 39, 75, 78**
- [118] E. C. Haas, P.G. Mezey, P.J. Plath, J. Mol. Struct. 76 (1981) 389 **38**
- [119] E. C. Haas, P.G. Mezey, P.J. Plath, J. Mol. Struct. 87 (1982) 261 **38**
- [120] J. Sauer, Chem. Rev. 89 (1989) 199 **38**
- [121] J. Sauer, *Modeling of Structure and Reactivity in Zeolites*, Ed: C. R. A. Catlow, Academic Press, Londyn, 1992 **38**
- [122] R. Alrichs, M. Bar, M. Haser, C. kolmel, J. Sauer, Chem. Phys. Lett. 164 (1989) 199 **38**
- [123] J. Sauer, H. Horn, M. Haser, R. Alrichs, Chem. Phys. Lett. 26 (1990) 173 **38, 39**
- [124] E. Kassab, K. Seiti, M. Allavena, J. Phys. Chem. 95 (1991) 9425 **38**
- [125] E. Teunissen, F. M. van Duijneveldt, R.A. van Santen, J. Phys. Chem. 96 (1992) 266 **38**
- [126] E. Teunissen, R. A. van Santen, F.M. van Duijneveldt, A. P. J. Jansen, J. Phys. Chem. 97 (1993) 1993 **38**
- [127] H. V. Brandt, L.A. Curtis, L.E. Iton, J. Phys. Chem. 96 (1992) 7725 **38**
- [128] K. L. Geisinger, G.V. Gibss, A. Natrosky, Phys. Chem. Miner. 11 (1985) 266 **38**
- [129] S. Beran, J. Phys. Chem. 92 (1988) 766 **38, 39**
- [130] S. Beran, J. Phys. Chem. 94 (1990) 335 **38, 39**
- [131] A. G. Pelmenshchikov, E.A. Paukkshitis, V.G. Stepanow, V.I. Pavlov, E.N. Yurchenko, K.G. Ione, G.M. Zhidomirow, S. Beran, J. Phys. Chem. 93 (1989) 6725 **38, 39**
- [132] A. G. Pelmenshchikov, V.I. Pavlov, G.M. Zhidomirow, S. Beran, J. Phys. Chem. 91 (1987) 3325 **38, 39**
- [133] I. N. Senchenya, V.B. Kazansky, S. Beran, J. Phys. Chem. 90 (1986) 4867 **38, 39**
- [134] L. R. Sierra, E. Kassba, E.M. Evleth, J. Phys. Chem. 97 (1993) 641 **38**
- [135] E. Teunissen, R. A. van Santen, A. P. J. Jansen, F.M. van Duijneveldt, J. Phys. Chem. 97 (1993) 203 **38**
- [136] P. Saul, C. R. A. Catlow, J. Kendrick, J. Philos. Mag. B 51 (1985) 107 **38**

- [137] R. Vetrivel, C. R. A. Catlow, E. A. Colbourn, *Proc. R. Soc. London A* 417 (1988) 81 **38**
- [138] M. Allavena, K. Seiti, E. Kassab, Gy. Ferenczy, J. G. Angyan, *Chem. Phys. Lett.* 168 (1990) 461 **38, 39**
- [139] L. A. Curtis, H.V. Brandt, J.B. Nicolas, L.E. Iton, *Chem. Phys. Lett.* 184 (1991) 215 **38**
- [140] C. Pisani, R. Dovesi, *Int. J. Quant. Chem.* 17 (1980) 501 **38**
- [141] R. Dovesi, C. Pisani, C. Roetti, V. R. Saunders, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 28 (1983) 5781 **38**
- [142] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, *Hartree – Fock ab initio Treatment of Crystalline Systems*, Lecture Notes in Chemistry, Vol. 48, Springer – Verlag, Berlin, 1988 **38**
- [143] E. Kassab, J. Fouquet, M. Allavena, E. M. Evleth, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 9034 **39**
- [144] V. B. Kazansky, I.N. Senchenya, *J. Catal.* 119 (1989) 108 **39**
- [145] I. N. Senchenya, V.B. Kazansky, *Catal. Lett.* 8 (1991) 317 **39**
- [146] V. B. Kazansky, *Acc. Chem. Res.* 24 (1991) 379 **39**
- [147] J. Sauer, *Acta, Phys. Chem.* 31 (1985) 19 **39**
- [148] J. Sauer, R. zahradnik, *Int. J. Quantum. Chem.* 26 (1984) 793 **39**
- [149] J. Sauer, C. M. Keolmel, J.R. Hill, R. Alrichs, *Chem. Phys. Lett.* 164 (1989) 193 **39**
- [150] J. Sauer, P. Ugliengo, E. Garrone, V. R. Saunders, *Chem. Rev.* 94 (1994) 2095 **39**
- [151] F. E. Condon, *Catalysis*, Ed: P.H. Emmet, Reinhold Publishing Corp., New York, 1958 **40**
- [152] J. H. Jenkins, T.W. Stephens, *Hydrocarbon Process* 60 (1980) 163 **40**
- [153] M. Boronat, P. Viruela-Martin, A. Corma, *J. Phys. Chem.* 100(2) (1996) 633 **40**
- [154] J. W. de Carneiro, P. v. R. Schleyer, W. Koch, K. Raghavachari, *J. Am. Chem. soc.* 112 (1990) 4064 **40**
- [155] H. Pines, *The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions*, Academic Press, New York, 1981 **40**

- [156] M. L. Poutsma, *Zeolite Chemistry and Catalysis*, Ed: J.A. Rabo, ACS Monograph No. 171, rozdz. 8, Am. Chem. Soc., Washington, 1976 40
- [157] D. M. Bouwer, H. Hogeveen, *Prog. Phys. Org. Chem.* 9 (1972) 179 40
- [158] D. M. Bouwer, *Chemistry and Chemical Engineering of Catalytic Processes*, Ed: R. Prins, G. C. A. Shuit, Sijthof and Noordhoff, 1980 40
- [159] M. Boronat, P. Viruela-Martin, A. Corma, *J. Phys. Chem.* 100(41) (1996) 16514 40
- [160] Fu-Ming Tao, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 193 43
- [161] R. A. Cazar, A. Jamka, Fu-Ming Tao, *Chem. Phys. Lett.* 287 (1998) 549 43
- [162] A. Abkowicz-Bienko, M. Biczysko and Z. Latajka, *Computers in Chemistry* 24 (2000) 303 44
- [163] D. Hankins, J. W. Moskowicz, F.H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 4544 47
- [164] P. Dziekonski, W. A. Sokalski, E. Kassab, M. Allavena, *Chem. Phys. Lett.* 288 (1998) 538 48
- [165] P. Kedzierski, W. A. Sokalski, M. Krauss, *J.Comp.Chem.*, 21 (2000) 432 48, 78
- [166] M. Sola, M. Duran, A. Lledos, J. Bertran, *Theor. Chem. Acc.*, 91 (1992) 333 48
- [167] M. T. Nguyen, G. Raspoet, L.G. Vanguickenborne, P.T. von Duinen, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 7379 48
- [168] M. A. Lill, M.C. Hutter, V. Hellmus, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 8283 48
- [169] J. Bertran, *Theor. Chem. Acc.*, 99 (1998) 143 48
- [170] Gaussian 98, Revision A.9, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Mallick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. John-

- son, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998 50, 64
- [171] J. S. Kwiatkowski, T.J. Zielinski, R. Rein, Adv. Quantum Chem., 18, 85 (1986) 51
- [172] M. Szafran, J. Mol. Struct., 381 (1996) 39 51
- [173] P. T. Chon, J. Chin. Chem. Soc., 48 (2001) 651 51
- [174] J. Leszczynski, *Strength from Weakness: Structural Consequences of Weak Interactions in Molecules, Supramolecules, and Crystals*, Ed: A. Domenicano, I. Hargittai, NATO Science Series II. Mathematics, Physics and Chemistry, vol. 68, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002 52
- [175] J. Sponer, P. Hobza, Chem. Phys., 204 (1996) 365 52
- [176] J. Bertran, A. Oliva, L. Rodriguez-Santiago, M. Sodupe, J. Am. Chem. Soc., 120 (1998) 8159 52
- [177] N. U. Zhanpeisov, J. Leszczynski, J. Phys. Chem. A, 103 (1999) 8317 52
- [178] M. Pecul, J. Leszczynski, J. Sadlej, J. Phys. Chem.A, 104(2000)8105 52
- [179] W. A. Sokalski, J.Mol. Struct. (THEOCHEM), 138 (1986) 77 54
- [180] W. Loewenstein, Am. Mineral. 39 (1954) 92 63
- [181] A. Sawaryn, W. A. Sokalski, Comp. Phys. Comm. 52 (1989) 397 64
- [182] M. L. Connolly, Science 221 (1983) 709 67
- [183] C. I. Baylyi, P. Cieplak, W.D. Cornell, P.A. Kollman, J. Phys. Chem. 97(40) (1993) 10269 68
- [184] InsightII, Accelrys, San Diego, CA 70
- [185] H. van Koningsveld, H. van Bekkum, J. C. Jansen, Acta Crystallogr., B43 (1987) 127 70
- [186] P. Viruela-Martin, C. M. Zicovich-Wilson, A. Corma, J. Phys. Chem. 97 (1993) 13713 74
- [187] E. M. Evleth, E. Kassab, H. Jessri, M. Allavena, L. Montero, L.R. Sierra, J. Phys. Chem. 100 (1996) 11368 11, 82
- [188] G. Ricchiardi, J. M. Newsam, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 9943 83

## Lista publikacji

1. Electrostatic nature of catalytic effects resulting from  $Si \rightarrow Al$  substitutions in ZMS-5 zeolite, **P. Dziekoński**, W.A.Sokalski, E.Kassab and M.Allavena, Chemical Physics Letters 288(2-4) (1998) 538-544
2. Theoretical tools for analysis and modelling electrostatic effects in biomolecules, W.A.Sokalski, P.Kędzierski, J.Grembecka, **P. Dziekoński**, K.Strasburger in „Computational Molecular Biology” (J. Leszczynski: Ed), Elsevier Science, 1999
3. Physical nature of environmental effects on intermolecular proton transfer in  $(O_2NOH \cdots NH_3)(H_2O)_n$  and  $(ClH \cdots NH_3)(H_2O)_n$  ( $n = 1 - 3$ ) complexes, **P. Dziekoński**, W.A.Sokalski, J.Leszczynski, Chemical Physics 272(1) (2001) 37-45
4. Exploring the nature of catalytic effects of  $Si \rightarrow Al$  substitutions in ZMS-5 zeolite for propylene protonation reaction, **P. Dziekoński**, W.A. Sokalski, B.Szyja, J.Leszczynski, Chemical Physics Letters 364(1-2) (2002) 133-138
5. Nonempirical analysis of the catalytic activity of the molecular environment – optimal static and dynamic catalytic fields for double proton transfer in formamide – formamidine complex, **P. Dziekoński**, W.A.Sokalski, Y.Podolyan, J.Leszczynski, Chemical Physics Letters, Chemical Physics Letters 367 (2003) 367-375

## Lista prezentacji konferencyjnych

1. IX International Conference on Theoretical Aspects of Catalysis, Zakopane, 25 – 30 czerwca 2002, **P. Dziekoński**, W.A.Sokalski, „Differential transition state stabilisation approach as a tool to analyse catalytic effects and catalyst design”
2. Austrian – Czech – Polish – Slovak Symposium on Quantum Chemistry, Ustroń – Jaszowiec, 27 – 30 września 2001, **P. Dziekoński**, W.A.Sokalski, Y.Podolyan, J.Leszczynski, „The nature of the environmental effects on the double proton transfer in formamide - formamidine complex”
3. III-rd European Conference on Computational Chemistry, 4 – 8 września 2000, Budapest, Węgry,
  - a) **P. Dziekoński**, W.A.Sokalski, „Theoretical study of environmental effects in molecular systems with possible inter- and intra – molecular proton transfer”;
  - b) K.Kadas, Fusti-Molnar, G.Naray-Szabo, **P. Dziekoński**, W.A.Sokalski, „Dissociative chemisorption of NH<sub>3</sub> on the stepped Si(111) surface”
4. XLIII Zjazd PTChem, Łódź, 2000, W.A.Sokalski, J.Grembecka, P.Kędzierski, **P. Dziekoński**, B.Szefczyk, „Natura efektów inhibicyjnych i katalitycznych w enzymach i zeolitach”
5. International School of Crystallography, 32-nd Course: Strenght from weakness: structural censequences of weak interactions in molecules, supermolecules and crystals, 23 maja – 3 czerwca 2001, Erice, Włochy, W.A.Sokalski, **P. Dziekoński**, B.Szefczyk, P.Kędzierski, „Analysis of Intermolecular Interactions and Charge – transfer in Molecular Aggregates”
6. Catalysis in XXI century – from quantum chemistry to industry, Kraków, 4–7 maja 2000,



- a) W.A.Sokalski, P.Kędzierski, **P. Dziekoński**, „Differential transition state stabilisation approach as the tool to explore the physical nature of catalytic effects in enzymes and zeolites and rational design of new catalysts”;
- b) **P. Dziekoński**, W.A.Sokalski, B.Szyja, „Exploring the physical nature of catalytic effects of  $Si \rightarrow Al$  substitutions for reactions of alkenes in zeolites”
7. International Conference ”Computers in Chemistry”, including Polish – American workshop on New Trends in Computational Methods for Large Molecular Systems, Szklarska Poreba, 1 – 6 czerwca 1999, **P. Dziekoński**, A.J.Mulholland, W.A.Sokalski, „The Use of QM/MM Approach to Study Catalytic Effects”
8. MM/QM Methods and Applications – The I-st International MM/QM Meeting, Southampton University, 14 – 16 kwietnia 1999, United Kingdom, **P. Dziekoński**, W.A.Sokalski, „The Nature of Catalytic Activity of Molecular Environment on Proton Transfer Reactions: Testing Reliability of QM/MM results”
9. International Workshop on DFT Based Descriptors of Reactivity, Kraków, 1998, W.A.Sokalski, P.Kędzierski, **P. Dziekoński**, J.Grembecka, „Tools for Analysis and Modeling of Catalytic and Inhibitory Effects”
10. I-st International Conference on Supramolecular Science and Technology, Zakopane, 27 września – 2 października 1998, W.A.Sokalski, **P. Dziekoński**, P.Kędzierski, „Theoretical Tools for Rational Design of Supramolecular Catalysts”
11. XLI-th Meeting of Polish Chemical Society, Wrocław – Polanica Zdrój, 17–19 września 1998,
- a) **P. Dziekoński**, W.A.Sokalski, E.Kassab, M.Allavena, „Analysis of nature of catalytic activity of modified zeolite MFI”
- b) W.A.Sokalski, A.Nowek, **P. Dziekoński**, P.Kędzierski, „Stability of Several SCF Interactions Energy Decompositions”
12. The Annual School on Physical Organic Chemistry – Acid-Base Proper-

- ties of Organic Compounds, Przesieka, 1 – 6 lipca 1998, **P. Dziekoński**, W.A.Sokalski, A.Nowek, „Nature of Environmental Effects on Intermolecular Proton Transfer”
13. Molecular Modeling Workshop, Duszniki Zdrój, 1997, W.A.Sokalski, P.Kędziński, **P. Dziekoński**, „Modeling Charge Distribution and Electrostatic Interactions in Macromolecules”
  14. I-st European Charge Density Meeting, Nancy, 14 – 16 listopada 1996, Francja, P.Kędziński, **P. Dziekoński**, W.A.Sokalski, „Cumulative multicenter multipole moments for macromolecular building blocks”
  15. IV-th International Conference 'Computers in Chemistry', Polanica Zdrój, 19 – 21 października 1996, W.A.Sokalski, **P. Dziekoński**, „Modelling of optimal catalytic environment for reactions in zeolites”
  16. IV-th World Congress of Theoretically Oriented Chemists, Jeruzalem, 7 – 12 lipca 1996, Izrael, W.A.Sokalski, **P. Dziekoński**, P.Kędziński, M.Allavena, „Quantum Chemical Modelling of Materials with Optimal Catalytic Activity: From Enzymes to Zeolites”
  17. III-rd International Conference 'Computers in Chemistry', Wrocław, 23 – 26 czerwca 1994, K.Strasburger, **P. Dziekoński**, W.A.Sokalski, „The Influence of the Electronic Density Distribution on the Quality of Calculations of Intramolecular Rotation Barrier Height Using the Multipole Expansion Method”