



POLITECHNIKA KRAKOWSKA

im. Tadeusza Kościuszki

WYDZIAŁ INŻYNIERII I TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
INSTYTUT CHEMII I TECHNOLOGII ORGANICZNEJ

PRACA DOKTORSKA

**Teoretyczne badania struktury form tlenkowych
molibdenu i wolframu na krzemionce oraz ich
aktywności w metatezie olefin**

mgr inż. Kamil Kurleto

*Pracę wykonano w
Katedrze Technologii Organicznej i Procesów Rafineryjnych
Instytutu Chemii i Technologii Organicznej
Politechniki Krakowskiej*

PROMOTOR:

dr hab. inż. Jarosław Handzlik, prof. PK

KRAKÓW 2017

Składam serdeczne podziękowania dr hab. inż. Jarosławowi Handzlikowi, prof. PK
za wskazanie tematu, poświęcony czas oraz wszechstronną pomoc.

Pragnę również podziękować Pani dr Barbarze Laskowskiej
oraz Panu dr inż. Otmarowi Vogtowi za współpracę
i okazane wsparcie w czasie trwania studiów doktoranckich.

*Mojej żonie Urszuli.
Dziękuję!*

Praca była finansowana w ramach projektów badawczych i stypendiów:

- stypendium w ramach programu stypendialnego dla doktorantów Politechniki Krakowskiej w ramach projektu „Politechnika XXI wieku – Program rozwoju Politechniki Krakowskiej – najwyższej jakości dydaktyka dla przyszłych polskich inżynierów”, finansowanego ze środków Europejskiego funduszu Społecznego i budżetu państwa w ramach 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki. Projekt nr POKL – 04.01.01-00-029/10, realizowany od 01.2014 do 06.2014.

- dotacja ze środków MNiSW na badania naukowe w ramach działalności statutowej, temat nr C-2/329/2014/DS.-M, realizowany od 07.2014 do 11.2014, *Badanie tlenkowych form Mo(VI) na odwodnionej powierzchni SiO₂ z zastosowaniem klasterowych obliczeń DFT.*

- projekt badawczy nr 2015/19/B/ST4/01836 finansowany przez Narodowe Centrum Nauki w latach 2016-2019, *Nowe uporządkowane nanoporowate katalizatory dla procesu metatezy olefin - struktura form powierzchniowych oraz mechanizm reakcji w ujęciu eksperymentalnym i teoretycznym.*

Praca została wykonana z wykorzystaniem Infrastruktury PL-Grid oraz innych zasobów komputerowych ACK Cyfronet AGH (nr grantów obliczeniowych: MNiSW/SGI3700/PK/076/2012, MNiSW/SGI4700/PK/037/2014).



Spis treści

Wstęp	1
1. Metody obliczeniowe chemii kwantowej	2
1.1. Teoria funkcjonału gęstości	2
1.2. Bazy funkcyjne.....	6
1.3. Modelowanie powierzchni ciała stałego	8
1.3.1. Modele klasterowe	8
1.3.2. Modele periodyczne.....	8
1.4. Model rozpuszczalnika.....	9
2. Heterogeniczne tlenkowe katalizatory molibdenowe i wolframowe osadzone na krzemionce.....	10
2.1. Układy $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$	10
2.2. Układy WO_x/SiO_2	13
3. Metateza olefin	15
3.1. Mechanizm reakcji metatezy olefin oraz mechanizmy powstawania centrów aktywnych	17
3.1.1. Mechanizm z udziałem powierzchniowego wodoru (mechanizm α -eliminacji) ..	18
3.1.2. Mechanizm 1,2-przeniesienia wodoru	19
3.1.3. Mechanizm π -alilowy	19
3.1.4. Aktywacja cykloalkanami.....	20
3.1.5. Aktywacja z utworzeniem przejściowego kompleksu metalacyklopentanowego	21
3.1.6. Mechanizm <i>pseudo</i> -Wittiga	21
3.1.7. Aktywacja centrum Mo(VI) na drodze redukcji propenem i 1,2-przesunięcia wodoru	22
3.2. Teoretyczne badania dotyczące reakcji metatezy olefin	22
3.2.1. Katalizatory molibdenowe	23
3.2.2. Katalizatory renowe	26
3.2.3. Katalizatory wolframowe	29
Cel i zakres pracy.....	32
Część badawcza.....	33
4. Badania tlenkowych form Mo(VI) i W(VI) na powierzchni amorficznej SiO_2	33
4.1. Modele i metodyka obliczeń	33
4.1.1. Modele periodyczne.....	33
4.1.2. Modele klasterowe	37
4.2. Wyniki i dyskusja.....	39

4.2.1. Analiza geometrii.....	39
4.2.2. Względna stabilność termodynamiczna.....	44
4.2.3. Analiza częstości drgań oscylacyjnych.....	50
4.3. Podsumowanie	56
5. Ocena dokładności metod DFT dla reakcji metatezy olefin w obecności kompleksów alkilidenowych Mo(VI)	58
5.1. Metodyka obliczeń.....	58
5.2. Wyniki i dyskusja.....	60
5.2.1. Obliczenia dla modelowej struktury katalizatora	60
5.2.2. Obliczenia dla rzeczywistej struktury katalizatora Schrocka	63
5.2.2.1. Obliczenia dla fazy gazowej	64
5.2.2.2. Obliczenia w obecności rozpuszczalnika.....	66
5.3. Podsumowanie	68
6. Badanie mechanizmu metatezy olefin.....	69
6.1. Metodyka obliczeń.....	69
6.2. Etap inicjacji	71
6.2.1. Mechanizmy inicjacji dla centrów Mo(IV).....	71
6.2.2. Mechanizmy inicjacji dla centrów Mo(VI).....	85
6.2.3. Mechanizmy inicjacji dla centrów W(IV)	97
6.2.4. Mechanizm <i>pseudo</i> -Wittiga dla centrów W(VI).....	100
6.3. Etap propagacji.....	102
6.4. Etap dezaktywacji	105
6.5. Podsumowanie	108
Wnioski	111
Aneks.....	113
Spis literatury	127
Streszczenie.....	134
Abstract	136
Wykaz dorobku naukowego i odbytych staży	138

Wstęp

Metateza olefin stanowi potężne narzędzie do syntezy szerokiej gamy związków organicznych. Reakcja metatezy może być katalizowana zarówno przez homogeniczne, jak i heterogeniczne układy katalityczne. Te ostatnie ze względu na swoje właściwości, tj. łatwość separacji produktu od katalizatora oraz możliwość regeneracji układu, znajdują znacznie częściej zastosowanie w przemyśle niż układy homogeniczne. Przykładami układów katalitycznych wykazując aktywność w reakcji metatezy olefin są katalizatory na bazie tlenków molibdenu i wolframu naniesionych na krzemionkę. Układy na bazie tlenków molibdenu i wolframu osadzonych na nośnikach o rozwiniętej powierzchni znajdują również zastosowanie w innych procesach przemysłowych, m.in.: odwodornienia, uwodornienia, izomeryzacji, selektywnego utlenienia oraz katalitycznej redukcji.

Pomimo licznych przykładów zastosowania wymienionych wyżej katalizatorów, struktura powierzchniowych form tlenkowych molibdenu i wolframu nadal nie została jednoznacznie określona. Co więcej, również mechanizm generowania centrów aktywnych reakcji metatezy olefin z udziałem tych układów nadal pozostawia wiele pytań. Pomimo, że na przestrzeni lat zaproponowano kilka potencjalnych ścieżek generowania aktywnych centrów alkilidenowych z tlenkowych prekursorów centrum metalicznego, prace eksperymentalne nie wskazują jednoznacznie jednego konkretnego mechanizmu. Znaczny wzrost mocy obliczeniowej komputerów oraz rozwój metod obliczeniowych chemii kwantowej pozwala na prowadzenie badań nad tego typu nierozwiązanymi kwestiami również w ujęciu teoretycznym. W ostatnich latach obserwuje się znaczący wzrost zastosowania modelowania molekularnego w badaniach układów katalitycznych. Użycie metod obliczeniowych chemii kwantowej pozwala na uzyskanie informacji często nieosiągalnych przy zastosowaniu wyłącznie metod eksperymentalnych. Dzięki temu możliwe staje się pogłębienie wiedzy dotyczącej badanego zjawiska, co może pomóc w ulepszeniu istniejących katalizatorów, a ostatecznie prowadzić do zaprojektowania nowych układów katalitycznych o pożądanых cechach. Takie podejście pozwala na zaoszczędzenie czasu oraz redukcję kosztów, które trzeba poświęcić na poszukiwania optymalnego układu katalitycznego jedynie na drodze eksperymentalnej.

1. Metody obliczeniowe chemii kwantowej

Ciągle rosnąca moc obliczeniowa komputerów oraz bardziej efektywne metody i algorytmy, pozwala rozważać coraz bardziej złożone modele, które w coraz większym stopniu odpowiadają rzeczywistym układom katalitycznym. Na przestrzeni lat opracowano wiele metod obliczeniowych chemii kwantowej, wśród których można wyróżnić metody mechaniki molekularnej (ang. *Molecular Mechanics*, **MM**), metody półempiryczne (np. AM1, MNDO/d, SAM1), metody *ab initio* (metoda Hartree-Focka, MP2, CCSD(T), itp.) oraz metody oparte o teorię funkcjonału gęstości (ang. *Density Functional Theory*, **DFT**). Metody oparte o teorię funkcjonału gęstości stały się w ostatnich dwóch dekadach najbardziej popularne. Fenomen tych metod wynika przede wszystkim z faktu, że oferują one akceptowalną dokładność, przy jednoczesnym umiarkowanym zapotrzebowaniu na moc obliczeniową [1–3].

1.1. Teoria funkcjonału gęstości

Idea metod DFT polega na tym, że stan kwantowo-chemiczny układu określany jest w oparciu o gęstość elektronową, a nie jak w przypadku tradycyjnych metod *ab initio*, o funkcję falową. Pierwszy raz opis ten został przedstawiony przez Thomasa i Fermiego w latach 20 ubiegłego wieku, jednak dopiero w latach 60. XX wieku, Hohenberg i Kohn (**HK**) sformułowali twierdzenie w którym dowiedli, że energia stanu podstawowego cząsteczki jest funkcjonalem gęstości elektronowej. Praktyczna realizacja twierdzenia **HK** pojawiła się później, w wyniku prac Kohna i Shama. Opracowana przez badaczy tzw. metoda Kohna-Shama (**KS**) polega na połączeniu opisu układu za pomocą funkcji falowej i gęstości elektronowej, co w konsekwencji wprowadza orbitale, a skutkiem tego jest wzrost złożoności układu z 3 do $3N$ zmiennych. Gęstość elektronowa rzeczywistego układu N -elektronowego wyznaczana jest w oparciu o jednowyznacznikową funkcję falową hipotetycznego układu N nieoddziałujących elektronów o takiej samej gęstości, jak dla układu rzeczywistego. Wyznaczona gęstość elektronowa używana do obliczenia energii układu, można zapisać równaniem (1):

$$E(\rho) = E^T(\rho) + E^V(\rho) + E^J(\rho) + E^{XC}(\rho) \quad (1)$$

gdzie: $E^T(\rho)$ – energia kinetyczna referencyjnego układu nieoddziałujących elektronów, o takiej samej gęstości, jak dla rzeczywistego układu oddziałujących elektronów,
 $E^V(\rho)$ – energia przyciągania się elektronów i jader oraz odpychania się jader,
 $E^J(\rho)$ – klasyczna energia Coulombowska odpychania się elektronów,

$E^{\text{XC}}(\rho)$ – energia wymiennie-korelacyjna, zawierająca poprawkę na energię kinetyczną rzeczywistego układu oddziałujących elektronów,

ρ – gęstość elektronowa [1–4].

Ostatni człon równania (1) można zapisać w następującej postaci:

$$E^{\text{XC}}(\rho) = E^{\text{X}}(\rho) + E^{\text{C}}(\rho) \quad (2)$$

gdzie: $E^{\text{X}}(\rho)$ – energia wymienna,

$E^{\text{C}}(\rho)$ – energia korelacyjna.

Wadą teorii Kohna i Shama jest brak jawnej postaci funkcjonału $E^{\text{XC}}(\rho)$. Zatem konieczne jest stosowanie przybliżeń w opisie tego członu. Stanowi to podstawowy problem i jednocześnie wyzwanie jakie jest stawiane teorii DFT, polegające na znalezieniu jak najdokładniejszego przybliżenia funkcjonału wymiennie-korelacyjnego. W literaturze można znaleźć całą gamę przybliżonych funkcjonałów, gdzie niektóre z nich zostały opracowane wyłącznie w oparciu o prawa mechaniki kwantowej, a inne sparametryzowano na podstawie danych doświadczalnych. Niezależnie od tego, metody DFT można podzielić na kilka klas, które opisano poniżej [1–4]. Stosowane w pracy doktorskiej metody DFT, wraz z podziałem na poszczególne grupy i odnośnikami literaturowymi [5–46], przedstawiono w tabelach 1.1 i 1.2.

Tabela 1.1. Przykłady metod DFT klasy GGA oraz *meta*-GGA.

Funkcjonał	Typ	Literatura
BLYP	GGA	[5,6]
BP86	GGA	[6,7]
G96LYP	GGA	[5,8]
HCTH	GGA	[9]
OLYP	GGA	[5,10]
PBE	GGA	[11]
PW91	GGA	[6]
B97-D	GGA-D	[13]
N12	GGA	[14]
SOGGA11	GGA	[15]
M06-L	<i>meta</i> -GGA	[16]
M11-L	<i>meta</i> -GGA	[17,18]
MN12-L	<i>meta</i> -GGA	[17]
mPWKCIS	<i>meta</i> -GGA	[19,20]
TPSS	<i>meta</i> -GGA	[21]
TPSSKCIS	<i>meta</i> -GGA	[20,21]
VSXC	<i>meta</i> -GGA	[22]

Pierwszą, a zarazem najprostszą próbą rozwiązania problemu znalezienia przybliżenia postaci funkcjonału wymiennie-korelacyjnego, jest przybliżenie lokalnych gęstości (ang. *Local*

Density Approximation, LDA). Uproszczenie to zakłada, że gęstość elektronowa lokalnie może być opisana zgodnie z modelem jednorodnego gazu elektronowego. Oznacza to, że energia wymiennie-korelacyjna jest funkcjonalem tylko i wyłącznie gęstości elektronowej. Przykładem funkcjonala klasy **LDA** jest metoda VWN [23]. Wariantem tego podejścia jest przybliżenie lokalnych gęstości spinowych (ang. *Local Spin-Density Approximation, LSDA*), gdzie całkowita gęstość elektronowa układu została wyrażona jako suma dwóch składowych, tj. gęstości $\rho^\alpha(r)$ i $\rho^\beta(r)$, pochodzących odpowiednio od elektronów z funkcją spinową α i β . Metody **LDA** i **LSDA** znalazły zastosowanie głównie w fizyce ciała stałego. W przypadku opisu układów chemicznych metody te przewidują zbyt silne energie wiązań, co wynika z założenia, że $E^{XC}(\rho)$ zależy jedynie od lokalnej wartości gęstości elektronowej, tymczasem w układach rzeczywistych zależność ta przeważnie ma charakter nielokalny [1,3].

Tabela 1.2. Przykłady metod hybrydowych DFT.

Funkcjonal	Typ	Literatura
APF	hybrydowy GGA	[24]
B3LYP	hybrydowy GGA	[25,26]
B3PW91	hybrydowy GGA	[26]
B97-2	hybrydowy GGA	[27]
B98	hybrydowy GGA	[28]
MPWLYP1M	hybrydowy GGA	[29]
O3LYP	hybrydowy GGA	[30]
PBE0	hybrydowy GGA	[31]
SOGGA11X	hybrydowy GGA	[32]
LC- ω PBE	RS hybrydowy GGA	[33]
ω B97X-D	RS hybrydowy GGA-D	[34]
N12-SX	RS hybrydowy GGA	[35]
B1B95	hybrydowy <i>meta</i> -GGA	[36]
BMK	hybrydowy <i>meta</i> -GGA	[37]
M05	hybrydowy <i>meta</i> -GGA	[38]
M05-2X	hybrydowy <i>meta</i> -GGA	[39]
M06	hybrydowy <i>meta</i> -GGA	[40]
M06-2X	hybrydowy <i>meta</i> -GGA	[40]
MPW1B95	hybrydowy <i>meta</i> -GGA	[41]
MPW1KCIS	hybrydowy <i>meta</i> -GGA	[42]
TPSSH	hybrydowy <i>meta</i> -GGA	[43]
TPSS1KCIS	hybrydowy <i>meta</i> -GGA	[44]
M11	RS hybrydowy <i>meta</i> -GGA	[45]
MN12-SX	RS hybrydowy <i>meta</i> -GGA	[35]

Kolejna klasa funkcjonałów opiera się na tzw. uogólnionym przybliżeniu gradientowym (ang. *Generalized Gradient Approximation, GGA*), które zakłada bezpośrednią zależność członu E^{XC} nie tylko od lokalnej wartości gęstości elektronowej, ale również od gradientu

gęstości $\nabla\rho$. W oparciu o przybliżenie **GGA** zostało opracowanych wiele funkcjonałów. Jednym z nich jest funkcjonał zaproponowany przez Perdew'a i Wang'a, PW91 [12]. Metoda ta nie zawiera żadnych empirycznych parametrów dopasowania. Innymi przykładami funkcjonałów klasy **GGA** są np.: PBE, OLYP, BP86 [5–7,10,11]. W porównaniu do funkcjonałów klasy **LDA** lub **LSDA**, metody te są znacznie dokładniejsze i znalazły szerokie zastosowanie, zarówno w fizyce ciała stałego, jak i w badaniach związków chemicznych i reakcji chemicznych [1–3].

Uwzględnienie w członie wymiennie-korelacyjnym pochodnych gęstości wyższych rzędów jako zmiennej, prowadzi do nowego typu funkcjonałów. Pierwszymi którzy tego dokonali byli Becke i Roussel, wprowadzając do wyrażenia na funkcjonał wymiennie-korelacyjny dodatkowo laplasjan gęstości elektronowej $\nabla^2\rho(r)$ [1]. Z czasem pojawiły się inne funkcjonały oparte na tej idei. Otrzymano w ten sposób grupę funkcjonałów określanych terminem *meta-GGA*. Alternatywę w przypadku funkcjonałów *meta-GGA* stanowi wprowadzenie zależności energii wymiennie-korelacyjnej $E^{\text{XC}}(\rho)$ od gęstości orbitalnej energii kinetycznej $\tau(r)$. Rozwiązanie to zapewnia lepszą stabilność obliczeń numerycznych, niż w przypadku zastosowania laplasjanu gęstości i dlatego też stanowi ono podejście dominujące. Zastosowanie funkcjonałów klasy *meta-GGA* również ma charakter uniwersalny [1–3]. Do tej grupy metod DFT należą m.in.: M06-L, mPWKCIS, TPSS [16,20–22].

Inną klasą metod DFT są tzw. hybrydowe funkcjonały GGA oraz hybrydowe *meta-GGA*. W podejściu tym człon korelacyjny $E^{\text{C}}(\rho)$ wyznaczany jest w oparciu o teorię DFT, natomiast część członu wymiennego $E^{\text{X}}(\rho)$ stanowi energia wymienna $E^{\text{X}}_{\text{HF}}(\rho)$ obliczona w ramach formalizmu Hartree-Focka (**HF**). Modyfikacja ta w wielu przypadkach pozwala na prowadzenie obliczeń z większą dokładnością, ale na otrzymane wyniki istotny wpływ ma udział energii $E^{\text{X}}_{\text{HF}}(\rho)$ w całym członie wymiennym. Zatem, szczególnie istotne podczas opracowywania funkcjonałów hybrydowych, jest uwzględnienie odpowiednio dobranego ułamka $E^{\text{X}}_{\text{HF}}(\rho)$. Funkcjonały hybrydowe również znajdują uniwersalne zastosowanie, przy czym szczególnie dobrze metody te nadają się do badania kinetyki reakcji (bariery aktywacji) [1,3]. Przykładami funkcjonałów hybrydowych są: B3LYP, B3PW91, PBE0, M06 [25,26,31,40].

Modyfikację funkcjonałów hybrydowych uzyskuje się poprzez wprowadzenie podziału komponentu wymiennego na odrębne operatory blisko- i dalekozasięgowe (ang. *Range-Separated*, **RS**). W przypadku opisu oddziaływań dalekozasięgowych wyłącznie w ramach formalizmu **HF**, mówimy o tzw. funkcjonałach **LC** (ang. *Long-range Corrected*) [1,3].

Oddziaływania dyspersyjne występują wskutek przyciągania między chwilowymi multipolami wzajemnie indukowanymi w oddziałujących ze sobą cząsteczkach. Generalną wadą metod DFT jest nieuwzględnianie tych oddziaływań. Spośród różnych proponowanych rozwiązań tego problemu, najpopularniejsze stały się w ostatnich latach półempiryczne poprawki zaproponowane przez Grimme'a (tzw. metody **DFT-D**) [46].

1.2. Bazy funkcyjne

Dobór odpowiedniej bazy funkcyjnej jest ważnym krokiem poprzedzającym wykonanie obliczeń kwantowochemicznych. Z jednej strony baza musi być na tyle obszerna, żeby możliwe było otrzymanie jak najbardziej dokładnych wyników, z drugiej strony należy mieć na uwadze możliwości obliczeniowe komputera, na którym wykonywane są obliczenia. Oprócz rozmiaru bazy funkcyjnej ważne jest również rozważenie rodzaju funkcji, jakie powinny wchodzić w jej skład. Poszczególne rodzaje baz funkcyjnych zostały opisane w dalszej części tego podrozdziału.

Orbitale molekularne opisuje się jako kombinacje liniowe jednoelektronowych funkcji bazowych [1–3]:

$$\Phi_i = \sum_{\alpha=1}^N C_{\alpha i} \chi_{\alpha} \quad (3)$$

gdzie: Φ_i – orbital molekularny,

$C_{1i} \dots C_{Ni}$ – współczynniki rozwinięcia,

$\chi_1 \dots \chi_N$ – funkcje bazowe.

Do opisu struktur elektronowych stosuje się dwa rodzaje funkcji bazowych: orbitale typu Slatera (ang. *Slater Type Orbital*, **STO**) oraz orbitale typu Gaussa (ang. *Gaussian Type Orbital*, **GTO**). Orbitale **STO** opisuje się za pomocą funkcji, której postać przedstawiono poniżej [1–3]:

$$X_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (4)$$

gdzie: r, θ, φ – współrzędne biegunowe,

ζ – wykładnik orbitalny,

n, l, m – liczby kwantowe,

N – stała normalizacyjna,

$Y_{l,m}$ – sferyczne funkcje harmoniczne.

Orbitale typu **STO** lepiej odtwarzają funkcję falową. Głównie stosuje się je do opisu atomów lub cząsteczek dwuatomowych, gdzie wymagana jest duża dokładność. Stosowane są też w metodach półempirycznych i w niektórych implementacjach metod DFT.

Orbitale typu **GTO** [1–3] można zapisać:

$$X_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{(2n-2-l)}e^{-\zeta r^2} \quad (5)$$

$$X_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2} \quad (6)$$

gdzie: r, θ, φ – współrzędne biegunowe,

x, y, z – współrzędne kartezjańskie,

ζ – wykładnik orbitalny.

Suma l_x, l_y, l_z określa typ orbitalu, np. dla orbitalu typu p suma $l_x + l_y + l_z = 1$. Orbitale typu **GTO** są częściej stosowane, gdyż są wygodniejsze w obliczeniach. W porównaniu jednak do orbitali typu **STO** gorzej odwzorowują funkcję falową w pobliżu jądra oraz w znacznych odległościach od niego.

Oprócz rodzaju orbitali istotna jest też liczba funkcji bazowych. Minimalna baza zawiera tyle funkcji ile w danym atomie znajduje się orbitali, w obsadzonych częściowo lub w całości podpowłokach. Podwojenie liczby funkcji radialnych, daje tzw. bazy z podwójnym wykładnikiem (ang. *Double Zeta Basis Set*, **DZ**). Ponieważ wiązania chemiczne tworzone są przez elektrony znajdujące się na ostatniej powłoce, na ogół stosowane jest rozszczepienie funkcji bazowych powłok walencyjnych (ang. *Split Valence Basis Set*, **SV** lub **VDZ**). Stosowane są również bazy funkcyjne z trzy- (ang. *Triple Zeta*, **TZ**), cztero- (ang. *Quadruple Zeta*, **QZ**), pięciokrotnym rozszczepieniem (ang. *Quintuple Zeta*, **5Z**), itp. [1–3].

Ponieważ w większości przypadków istotny jest udział orbitali atomowych o wyższej pobocznej liczbie kwantowej, stosuje się tzw. funkcje polaryzacyjne. Oznacza to, że baza funkcyjna dla atomu wodoru zawiera również orbitale p , a nawet d . W przypadku innych pierwiastków mogą to być orbitale d (grupy główne), f , g , itp. Przykładowo, dodanie pojedynczego zestawu funkcji polaryzacyjnych do bazy **DZ** oznacza się jako bazę **DZP** (ang. *Double Zeta Polarization Basis Set*). W przypadku opisu cząsteczek posiadających wolną parę elektronową oraz anionów, do baz funkcyjnych dodaje się dodatkowo tzw. funkcje dyfuzyjne, których wykładnik orbitalny ζ ma małą wartość [1–3].

Jeżeli modelowany jest układ zawierający atomy, dla których liczba elektronów znajdujących się w pobliżu rdzenia jest duża oraz efekty relatywistyczne odgrywają istotną rolę, można zastosować tzw. efektywny potencjał rdzenia (ang. *Effective Core Potential*, **ECP**). W tym przypadku elektrony rdzenia modelowane są za pomocą odpowiednich funkcji, a elektrony walencyjne traktowane są jawnie i opisywane są za pomocą baz funkcyjnych [1].

1.3. Modelowanie powierzchni ciała stałego

1.3.1. Modele klasterowe

Dokładny opis teoretyczny heterogenicznego układu katalitycznego jest w zasadzie niemożliwy, m.in. ze względu na fakt, że na poziomie atomowym układ ten jest praktycznie nieskończony. Dlatego też konieczne jest stosowanie modeli, które stanowią uproszczone odwzorowanie heterogenicznego układu katalitycznego. Jednym z podejść, jest stosowanie tzw. modeli klasterowych. Model klasterowy stanowi wybrany fragment, który został wycięty z większego (nieskończonego) układu, jak np. powierzchnia ciała stałego. Stosowanie tego typu modeli związane jest z pewnymi ograniczeniami. Przede wszystkim, w związku z zerwaniem wiązań na skutek wycięcia klastra z większego układu, konieczne jest ich wysycenie za pomocą dodatkowych atomów, zwykle atomów wodoru. Skutkuje to jednak nieadekwatnym opisem atomów peryferyjnych modelu oraz ich najbliższego sąsiedztwa. Wadę modeli klasterowych stanowi również fakt, że nie uwzględniają one oddziaływań dalekozasięgowych, opisując tylko oddziaływania lokalne [1,2]. Rozwiązanie tego problemu mogą stanowić tzw. metody hybrydowe, które uwzględniają oddziaływania klastra z otoczeniem (ang. *Embedded Cluster*). Metody hybrydowe skupiają się na możliwie najdokładniejszym opisie centrum aktywnego znajdującego się na powierzchni badanego układu, za pomocą metod opartych o mechanikę kwantową, a reszta układu, tj. jego otoczenie, opisywane jest na niższym poziomie teorii, np. przy pomocy metod opartych o mechanikę molekularną. Takie podejście, pozwala na zastosowanie większego modelu, który lepiej oddaje rzeczywisty układ, a jednocześnie nie wymaga zwiększenia mocy obliczeniowej komputerów [47,48].

1.3.2. Modele periodyczne

Model periodyczny układu powstaje poprzez nieskończone zwielokrotnienie w trzech wymiarach komórki elementarnej, tzw. superkomórki, w oparciu o tzw. periodyczne warunki brzegowe (ang. *Periodic Boundary Condition*, **PBC**). Innymi słowy, zdefiniowany zostaje obszar modelowania (komórka elementarna), który wypełnia przestrzeń poprzez jego powielanie, a każde powtórzenie obszaru przewiduje jednakowy przebieg rozważanych zjawisk. Z założenia modele **PBC** stosuje się do opisu zjawisk zachodzących we wnętrzu fazy stałej, z pominięciem powierzchni. Jednak modelowanie powierzchni przy zastosowaniu **PBC** jest możliwe. W takim przypadku dodaje się obszar próżni w kierunku jednej z osi współrzędnych. Takie podejście obarczone jest jednak wadą, mianowicie może to generować niefizyczne indukowanie się momentu dipolowego, jak np. w przypadku powierzchni

izolatorów oddzielonych próżnią. W przypadku modeli **PBC** ważne jest również dobranie odpowiednich wymiarów superkomórki. W przypadku komórki elementarnej o zbyt małych rozmiarach, mogą wystąpić niepożądane oddziaływania pomiędzy strukturami powierzchniowymi. Zaletą modeli **PBC**, w porównaniu do modeli klasterowych, jest to, że uwzględniają one oddziaływania dalekozasięgowe, a także nie występuje w nich problem związany z obecnością obszarów peryferyjnych. Modele **PBC** dobrze nadają się do opisu struktur krystalicznych ciał stałych, ale są również stosowane do modelowania substancji amorficznych [49–51].

1.4. Model rozpuszczalnika

Prowadząc obliczenia dla układów znajdujących się w fazie ciekłej, pożądane jest uwzględnienie efektu rozpuszczalnika. Wpływ rozpuszczalnika na znajdujące się w nim cząsteczki można podzielić na efekty specyficzne i niespecyficzne. Efekty niespecyficzne uwzględnia model samouzgodnionego pola reakcji (ang. *Self-Consistent Reaction Field*, **SCRF**). Model ten zakłada, że rozpuszczalnik jest jednolitym polaryzowalnym medium o stałej dielektrycznej ϵ , natomiast rozpuszczona cząsteczka znajduje się we wnętrzu o odpowiednim kształcie. Metody **SCRF** można podzielić głównie ze względu na to, w jaki sposób definiują wielkość i kształt wnęki. Najprostszym kształtem wnęki jest kula lub też elipsoida. Bardziej realistyczne modele wnęki tworzone są na podstawie wielkości oraz kształtu znajdującej się w jej wnętrzu cząsteczki. Pozostałe kryteria to sposób obliczania poszczególnych oddziaływań, sposób przedstawienia rozkładu ładunku w cząsteczce oraz sposób w jaki opisane zostaje medium dielektryczne [1].

Najbardziej popularnymi modelami **SCRF** jest metoda polaryzowalnego ośrodka ciągłego (ang. *Polarizable Continuum Model*, **PCM**) opracowana przez Tomasi'ego oraz metoda **COSMO** (ang. *Conductor-like Screening Model*). W obu metodach, najważniejszym parametrem, który definiuje rozpuszczalnik jest stała dielektryczna ϵ . Metody **PCM** ze względu na stosunkowo niskie zapotrzebowanie na moc obliczeniową, w porównaniu do metody **COSMO**, również pozwalają na otrzymanie dokładnych wyników. Sprawia to, że są one powszechniej stosowanym modelem rozpuszczalnika w obliczeniach. Jednak należy mieć na uwadze, że metody **PCM** są czułe na dobór baz funkcyjnych, zatem konieczne może okazać się przeprowadzenie obliczeń testowych dla badanego układu, uwzględniających wpływ wybranej bazy funkcyjnej na wynik obliczeń [1].

2. Heterogeniczne tlenkowe katalizatory molibdenowe i wolframowe osadzone na krzemionce

Heterogeniczne układy katalityczne na bazie tlenków molibdenu i wolframu osadzonych na nośnikach o rozwiniętej powierzchni są powszechnie stosowanymi katalizatorami. Układy te są aktywne w wielu procesach, m.in.: odwodornienia, uwodornienia, izomeryzacji [52], selektywnego utlenienia [53–55], selektywnej katalitycznej redukcji [56,57] oraz metatezy olefin [58–60].

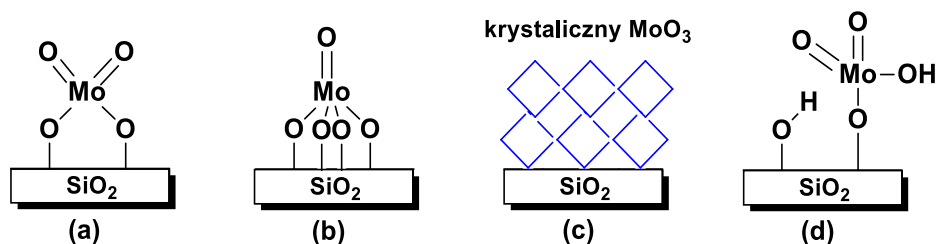
W literaturze można znaleźć wiele doniesień dotyczących badań nad strukturą układów $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ i WO_x/SiO_2 , będących prekursorami centrów aktywnych. Pomimo tego struktura powierzchniowych form tlenkowych molibdenu i wolframu nadal nie została jednoznacznie określona. Różne konfiguracje centrów, proponowanych w literaturze, są mniej lub bardziej prawdopodobne, a ich stabilność zależna jest od szeregu czynników. Najistotniejszymi parametrami, wpływającymi na powstawanie poszczególnych form tlenkowych, są: rodzaj zastosowanego nośnika (m. in. typ, porowatość), zawartość powierzchniowych grup hydroksylowych, ilość formy aktywnej naniesionej na nośnik, obecność ewentualnych domieszek oraz metody i parametry preparatyki układu katalitycznego (np. atmosfera, czas, temperatura) [61–71].

Bardzo istotne jest dokładne określenie struktury izolowanych, monomerycznych tlenkowych form molibdenu i wolframu, chociażby z tego względu, że wiedza ta jest pomocna w badaniach dotyczących mechanizmów reakcji różnych procesów, a także może pozwolić na otrzymanie nowych, bardziej efektywnych układów katalitycznych o zaprojektowanych właściwościach.

2.1. Układy $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$

Heterogeniczne katalizatory molibdenowe otrzymywane są najczęściej za pomocą metody mokrej impregnacji, gdzie źródło molibdenu stanowią sole amonowe tego pierwiastka, np. heptamolibdenian amonu [65,72]. Inne metody preparatyki obejmują m.in. technikę: zol-żel [73], pirolizę płomieniową [74], a także termiczny rozkład i dyspersję krystalicznej formy MoO_3 [75]. Jak wykazano w pracach [53,76,77], struktura powierzchniowej, w pełni utlenionej tlenkowej formy molibdenu nie zależy od metody przygotowania układu katalitycznego, w przypadku gdy ilość naniesionej na powierzchnię nośnika formy aktywnej, nie przekracza maksymalnego limitu dyspersji.

Struktury tlenkowych form Mo(VI), osadzonych na odwodnionej powierzchni krzemionki, były badane za pomocą szerokiego wachlarza technik eksperymentalnych, takich jak: spektroskopia UV-Vis [78–80], spektroskopia Ramanowska [66,77–82], spektroskopia IR [79,80], spektroskopia XAS [66,80–82], a także za pomocą technik wymiany izotopowej ^{18}O - ^{16}O [83]. Prace te, wykazały że na powierzchni krzemionki występują izolowane formy diokso (Rysunek 2.1a) oraz formy monookso Mo(VI) (Rysunek 2.1b) [84,85].

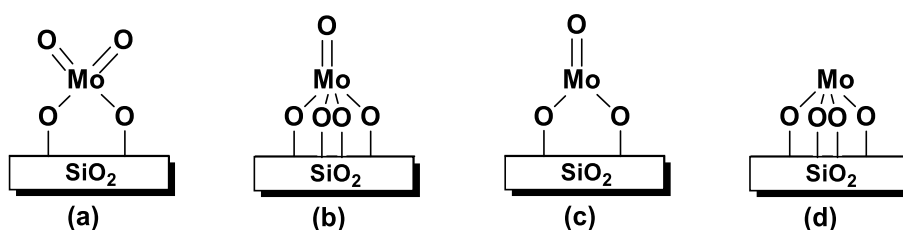


Rysunek 2.1. Różne, proponowane w literaturze, struktury form tlenkowych Mo(VI) na powierzchni krzemionki: diokso (a), monookso (b), krystaliczny MoO_3 (c) i hydroksydiokso (d) [84,85].

Stwierdzono również, że powierzchniowa forma diokso Mo(VI) stanowi dominującą strukturę monomerycznych tlenkowych form molibdenu, natomiast formy Mo(VI) o strukturze monookso są mniej liczne. W przypadku gdy zostanie przekroczony maksymalny limit dyspersji formy aktywnej, na powierzchni nośnika mogą powstawać formy krystaliczne MoO_3 [53,79,80] (Rysunek 2.1c). W pracy [66], na podstawie wyników analiz (spektroskopia Ramanowska, UV-Vis i XAS), założono że na powierzchni krzemionki (SBA-15), mogą występować zarówno monomeryczne, jak i oligomeryczne centra MoO_x . Dokładniejsze badania tego układu, z użyciem większej ilości technik badawczych (in-situ Raman, IR, UV-Vis, XANES, EXAFS oraz XANES), nie potwierdziły występowania form oligomerycznych na powierzchni nośnika SBA-15, co pozwoliło stwierdzić, że na powierzchni krzemionki znajdują się tylko izolowane, monomeryczne tlenkowe formy Mo(VI), gdzie większość z nich posiada strukturę diokso [82]. W niedawno opublikowanej pracy [85], dotyczącej badań mechanizmu przekształcenia tlenkowych prekursorów Mo(VI) w alkilidenowe centra aktywne reakcji metatezy olefin, zaproponowano powierzchniową formę hydroksydiokso Mo(VI) (Rysunek 2.1d). Forma taka byłaby połączona z powierzchnią nośnika za pomocą pojedynczego wiązania Si-O-Mo i posiadałaby dwa ligandy okso oraz jeden ligand hydroksylowy.

Wykonane prace teoretyczne okazały się pomocne w określeniu stabilności termodynamicznej monomerycznych tlenkowych form molibdenowych osadzonych na SiO_2 oraz dostarczyły dodatkowych informacji na temat struktury [69,86]. W pracy [69]

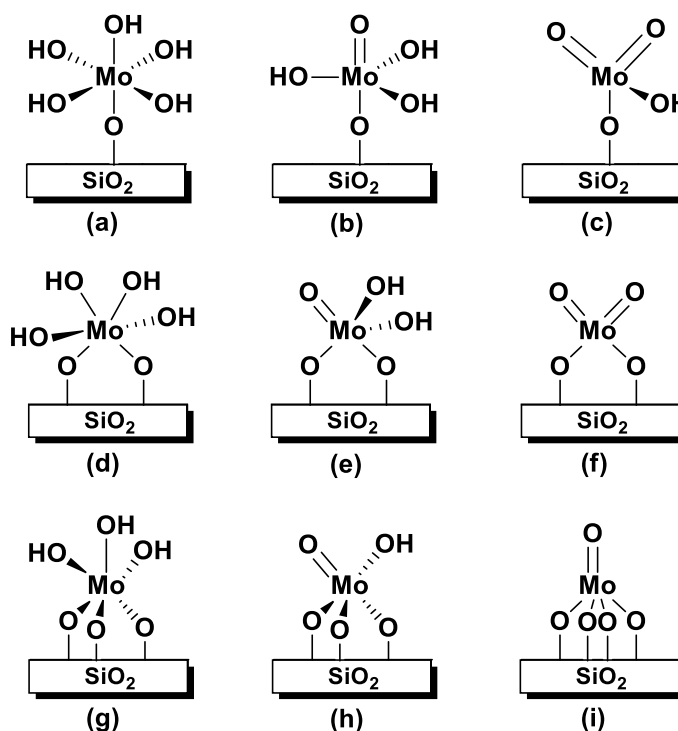
przeprowadzono badania dotyczące izolowanych, monomerycznych tlenkowych form Mo(IV) i Mo(VI) (Rysunek 2.2). Obliczenia wykonano za pomocą metod **DFT**, z zastosowaniem zarówno modeli periodycznych, jak i klasterowych układu. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że stabilność poszczególnych struktur monomerycznych form MoO_x ściśle związana jest z ich miejscem występowania na powierzchni SiO_2 .



Rysunek 2.2. Badane w pracy [69] izolowane struktury tlenkowych form Mo(VI) (a, b) oraz Mo(IV) (c, d).

W sytuacji, gdy lokalna struktura nośnika sprzyja powstawaniu 4 wiązań Mo-O-Si, struktura monookso Mo(VI) może być bardziej stabilna, niż struktura diokso. Jednak na powierzchni krzemionki znajduje się więcej miejsc sprzyjających powstawaniu tlenkowych form Mo(VI) o strukturze diokso i dlatego będzie ona formą dominującą, co zgadza się z wynikami prac doświadczalnych. Podobnie jest w przypadku tlenkowych prekursorów Mo(IV), które mogą występować na powierzchni krzemionki w przypadku gdy centra Mo(VI) uległyby selektywnej redukcji [69]. Formy Mo(IV), związane z powierzchnią nośnika dwoma wiązaniami Si-O-Mo, są bardziej prawdopodobne, niż powierzchniowe formy Mo(IV) związane z SiO_2 czterema wiązaniami Si-O-Mo [69].

Z kolei w pracy [86], dla szeregu różnych tlenkowych form Mo(VI) (Rysunek 2.3) osadzonych na uwodnionej powierzchni amorficznej krzemionki, wykonano obliczenia, których celem było ustalenie, która z rozważanych form, jest dominującą strukturą molibdenu(VI). Obliczenia przeprowadzono z zastosowaniem modeli periodycznych, wykazując że dominującą formą Mo(VI) jest struktura diokso. Forma monookso Mo(VI) będzie występowała w mniejszości tam, gdzie lokalna struktura nośnika sprzyja powstawaniu czterech wiązań Mo-O-Si.

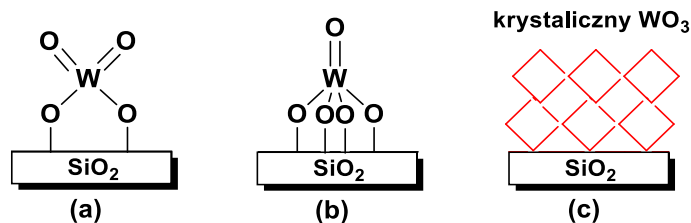


Rysunek 2.3. Badane w pracy [86] izolowane struktury tlenkowych form Mo(VI).

2.2. Układy WO_x/SiO_2

W literaturze znajduje się mniej doniesień dotyczących heterogenicznych katalizatorów WO_x/SiO_2 , niż układów $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$, pomimo że układy wolframowe są powszechnie stosowanymi katalizatorami przemysłowymi metatezy olefin [84]. Wolframowe katalizatory, osadzone na nośniku krzemionkowym, najczęściej przygotowywane są poprzez impregnację nośnika wodnym roztworem amonowych soli wolframu $((\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})$, a następnie suszenie i kalcynację, prowadzoną w temperaturze $\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ [63].

We wczesnych badaniach, dotyczących katalizatorów wolframowych wykazano, że za aktywność katalityczną nie odpowiada krystaliczna forma WO_3 , powstająca w przypadku dużej zawartości wolframu na powierzchni nośnika, ale powierzchniowa tlenkowa forma W(VI) [87]. Jednak w wspomnianej pracy, nie podjęto się próby określenia struktury powierzchniowych form WO_x . W pracy [88] zaproponowano, że na powierzchni krzemionki, mogą występować tlenkowe formy W(VI), o monomerycznej strukturze monookso $\text{O}=\text{W}(\text{OH})_2(-\text{OSi})_2$ lub $\text{O}=\text{W}(\text{OH})(-\text{OSi})_3$, jednak nie zostały przedstawione wystarczające dowody, potwierdzające tą hipotezę.

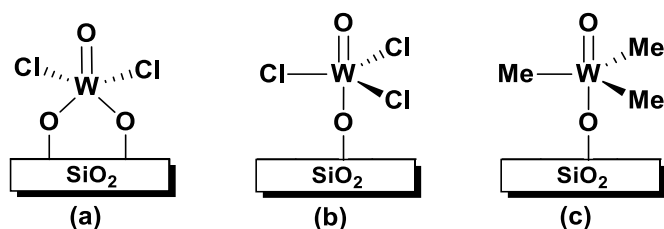


Rysunek 2.4. Różne, proponowane w literaturze, struktury form tlenkowych W(VI) na powierzchni krzemionki: diokso (a), monookso (b) oraz krystaliczny WO_3 (c) [84].

Dopiero w pracach [89–91], na podstawie przeprowadzonych badań metodą spektroskopii XPS, wykazano że tlenkowe formy wolframu występują na powierzchni nośnika w postaci izolowanych form WO_4 lub oligometrycznych form WO_5 , posiadających dwa wiązania Si-O-W i ligand okso lub hydroksylowy. W innej pracy dotyczącej układów WO_x/SiO_2 , zaproponowano że powierzchniowa tlenkowa forma W(VI) posiada strukturę diokso: $(\text{O}=\text{O})_2\text{W}(-\text{OSi})_2$, jednak propozycja ta nie była poparta wynikami doświadczalnymi [60].

Badania struktury tlenkowych form W(VI), osadzonych na odwodnionej powierzchni krzemionki, przeprowadzone za pomocą kombinacji metod spektroskopii Ramanowskiej oraz UV-Vis [63,79,83] dostarczyły większą ilość danych, pozwalających na określenie struktury tlenkowego prekursora W(VI). W wyniku przeprowadzonych badań, stwierdzono że na powierzchni nośnika SiO_2 mogą występować zarówno izolowane formy diokso i monookso, W(VI) jak i struktury krystaliczne WO_3 (Rysunek 2.4) [83].

W literaturze dotyczącej tematu brakuje teoretycznych prac, opisujących tlenkowe prekursor wolframu(VI) osadzone na odwodnionej powierzchni krzemionki. Warto jednak nadmienić, że dostępne są teoretyczne prace opisujące układy o dobrze zdefiniowanej strukturze, jak: $(\text{O}=\text{O})\text{W}(-\text{Cl})_2(-\text{OSi})_2$ [92], $(\text{O}=\text{O})\text{W}(-\text{Cl})_3(-\text{OSi})$ [92,93] oraz $(\text{O}=\text{O})\text{W}(-\text{CMe})_3(-\text{OSi})$ [94]. Ponieważ wspomniane prace nie dotyczą katalizatorów WO_x/SiO_2 , ich wyniki nie zostaną omówione w tej pracy.

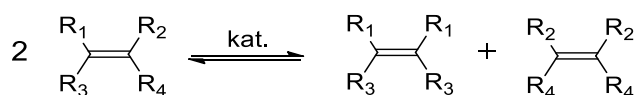


Rysunek 2.5. Struktury dobrze zdefiniowanych układów katalitycznych $\text{WO}(\text{X})_y/\text{SiO}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Me}$; $y = 2,3$), badanych w pracach [92–94].

Podsumowując, należy zaznaczyć że pomimo omówionych w pracy wyników badań dotyczących układów $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ i WO_x/SiO_2 struktura powierzchniowych form tlenkowych molibdenu i wolframu nadal nie została jednoznacznie określona. Oprócz struktury diokso monomerycznych tlenkowych form Mo/W, znajdujących się na +6 stopniu utlenienia, na powierzchni nośnika obecne mogą być również inne formy monomeryczne (Rysunki 2.2-2.4) lub oligomeryczne. Ponadto, w przypadku katalizatorów wolframowych mała ilość dostępnych prac eksperymentalnych i teoretycznych, nie pozwala na określenie, która z zaproponowanych struktur jest dominującą formą na powierzchni nośnika.

3. Metateza olefin

W najprostszym ujęciu metateza olefin jest katalityczną reakcją, w wyniku której następuje rozpad, a następnie odtworzenie podwójnego wiązania $\text{C}=\text{C}$:



Rysunek 3.1. Ogólny schemat reakcji metatezy olefin [95].

Historia odkrycia reakcji metatezy sięga roku 1931, kiedy to Schneider i Fröhlich prowadząc niekatalityczną reakcję pirolitycznej konwersji propenu w 852°C zaobserwowali w mieszaninie otrzymanych produktów m. in. małe ilości etenu oraz but-2-enu [95–97]. Jednakże, nie była to katalityczna reakcja metatezy olefin. Powszechnie uważa się, że rzeczywista historia metatezy olefin rozpoczyna się w latach 50 XX wieku. Reakcja metatezy została odkryta w różnych, działających niezależnie od siebie, laboratoriach przemysłowych zajmującymi się katalitycznymi właściwościami metali przejściowych, w układach, gdzie reagentami były nienasycone węglowodory. O rozpoczęciu badań stanowiły dwa czynniki, pierwszy – wyniki Zigler’a i Natty, dotyczące katalitycznych właściwości związków metaloorganicznych oraz drugi – szybko rozwijający się przemysłowy proces polimeryzacji etenu na katalizatorach heterogenicznych, prowadzony w konsorcjach Phillips Petroleum i Standard Oil. Pierwsza praca dotycząca katalitycznej reakcji metatezy olefin została opisana przez chemików firmy Du Pont (H. S. Eleuterio). W 1956 roku w trakcie badań nad polimeryzacją propenu w obecności katalizatora $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ zaobserwowano, że w mieszaninie poreakcyjnej oprócz spodziewanego polipropylenu powstał również eten i but-2-en. Podobne obserwacje, dotyczące dysproporcjonowania propenu w trakcie polimeryzacji przedstawiono w patencie firmy Standard Oil (E. F. Peters, B. L. Evering)

[96,98]. Pomimo zaskakujących rezultatów, zaniechano prowadzenia dalszych badań, których celem byłoby wyjaśnienie w jaki sposób następowało dysproporcjonowanie propenu. Istotny przełom w badaniach nastąpił dopiero w latach 60 ubiegłego wieku. W 1964 roku R. L. Banks i G. C. Bailey z Phillips Petroleum, opublikowali pracę opisującą proces dysproporcjonowania olefin acyklicznych na katalizatorze $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3$, w temperaturze 160°C [96,98,99]. Dalsze badania doprowadziły do opisanie kolejnych układów katalitycznych, tj. WO_3/SiO_2 i $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$, a już w 1966 roku wdrożono technologię otrzymywania etenu i but-2-enu z propenu, tzw. proces trioolefinowy koncernu Phillips Petroleum [99]. W tym samym czasie grupa Natty z Montedison, badając procesy polimeryzacji olefin i cykloolefin, zauważyła że w obecności katalizatorów $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$, $\text{MoCl}_5/\text{AlEt}_3$ i $\text{WCl}_6/\text{AlEt}_3$, nawet w temperaturze -40°C , otrzymywano liniowe polimery, charakteryzujące się obecnością podwójnego wiązania monomeru $[\text{=CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH=}]_x$ ($n = 2, 3, 5, 6, 8, 10$). Proces ten nazwano polimeryzacją z otwarciem pierścienia (ang. *Ring-Opening Polymerization*, **ROP**) i nie wiązano go z opisanym przez Banks'a i Bailey'ego procesem dysproporcjonowania olefin [96,98,101,102]. Dopiero w 1967 roku grupa Calderon'a z koncernu Goodyear, opisała bardzo aktywny układ katalityczny $\text{WCl}_6/\text{EtAlCl}_2/\text{EtOH}$, który nie tylko umożliwiał polimeryzację cyklooktenu i 1,5-cyklooktadienu, ale także dysproporcjonowanie 2-pentenu w temperaturze pokojowej. Pozwoliło to przewidzieć, że reakcja dysproporcjonowania i **ROP** to ten sam typ reakcji, metateza olefin [96,98,103,104]. To właśnie Calderon, jako pierwszy użył terminu „metateza” w stosunku do opisanych wyżej procesów. Termin ten był bardziej adekwatny niż używane wcześniej określenie „dysproporcjonowanie”, które odnosi się do procesu polegającego na wymianie atomów lub grup atomów pomiędzy dwoma cząsteczkami, bez zmiany ich struktury. Dowodów na to, że zerwaniu ulega podwójne wiązanie $\text{C}=\text{C}$, dostarczyły prace, w których używano izotopowych znaczników ^{14}C w olefinach i cykloalkanach [96,98,105,106]. W ten sposób, poprzez przypadkowe odkrycie, a następnie wieloletni wysiłek różnych grup badawczych, odkryto i opisano nowy proces jakim jest metateza olefin. Od tego czasu nastąpił duży rozwój procesów przemysłowych, a zatem układów katalitycznych ukierunkowanych na otrzymywanie olefin w oparciu o reakcję metatezy olefin. Do najważniejszych należą [96,98,107]:

- proces **OCT** (ang. *Olefin Conversion Technology*), firmy Phillips Petroleum, w którym z etylenu i 2-butenu otrzymywany jest propylen. W procesie tym zastosowano heterogeniczny katalizator WO_3/SiO_2 , a reakcja prowadzona jest w temperaturze $> 260^\circ\text{C}$ i ciśnieniu rzędu 30-35 barów. Modyfikację procesu stanowi zastosowanie MgO jako katalizatora izomeryzacji 1-butenu do 2-butenu

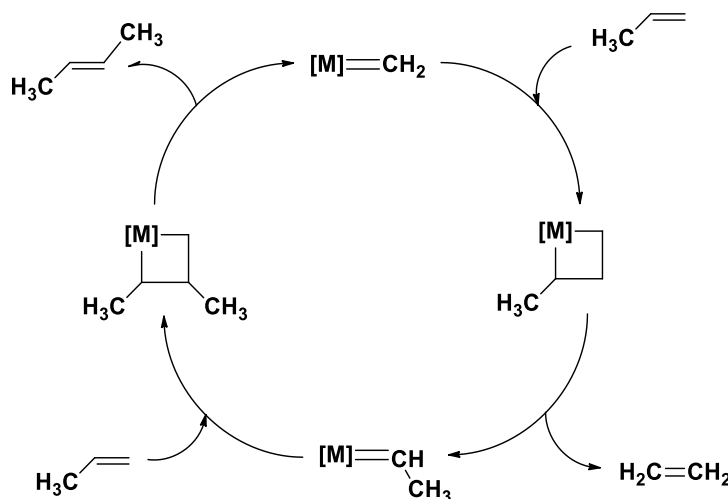
(m.in.: Lyondell Petrochemical Co., BASF Petrochemical, Mitsui Chemicals, Shell Chemicals).

- proces Meta-4 (Institut Français du Pétrole i Chinese Petroleum Corporation), w którym również otrzymuje się propylen, prowadzony w fazie ciekłej, w 35 °C i ciśnieniu rzędu 60 barów, z zastosowaniem homogenicznego katalizatora $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$.
- proces **SHOP** (ang. *Shell Higher Olefin Process*), firmy Shell Chemicals, w którym z etenu otrzymuje się wyższe olefiny. Proces metatezy prowadzony jest w zakresie temperatur 100-125 °C, pod ciśnieniem 10 barów, a rolę katalizatora pełni $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.
- proces metatetycznej polimeryzacji cykloolefin z otwarciem pierścienia (ang. *Ring-Opening Metathesis Polymerization*, **ROMP**). Przykładami są: **ROMP** norbornenu (firmy CdF Chimie i Elf Atochem, homogeniczny układ katalityczny RuCl_3/HCl), **ROMP** endo-dicyklopentadienu (katalizatorami tej reakcji mogą być: $\text{WCl}_6 + \text{WOCl}_4$, propanol i SiCl_4 lub rutenowe katalizatory typu Grubbs'a), **ROMP** cyklooktenu (firmy Degussa-Huls AG, katalizatorem reakcji jest WCl_6).

Wraz z rozwojem selektywnych katalizatorów, reakcja metatezy znalazła również zastosowanie między innymi w przemyśle oleochemicznym, agrochemicznym, aromatycznym oraz farmakologicznym [97,106].

3.1. Mechanizm reakcji metatezy olefin oraz mechanizmy powstawania centrów aktywnych

Rozpad podwójnych wiązań $\text{C}=\text{C}$ w trakcie metatezy, opisany został mechanizmem karbenowym [84,107,108]. Zgodnie z nim, w środowisku reakcji obecne są związki alkilidenowe $[\text{M}]=\text{R}$ (np.: $\text{R} = \text{CH}_2, \text{CH}_2\text{CH}_3$), tworzące z olefiną cykliczny produkt pośredni – kompleks metalacyklobutanowy, który z kolei ulega rozpadowi do produktów lub na substraty wyjściowe. Po każdym etapie reakcji następuje odtworzenie centrum alkilidenowego, do którego może przyłączyć się kolejna cząsteczka olefiny i cykl się powtarza (Rys. 3.2). Mechanizm karbenowy po raz pierwszy został zaproponowany przez Herrissona i Chauvina [108], a wykonane przez inne grupy badania dostarczyły dowodów potwierdzających jego prawdziwość [109,110].

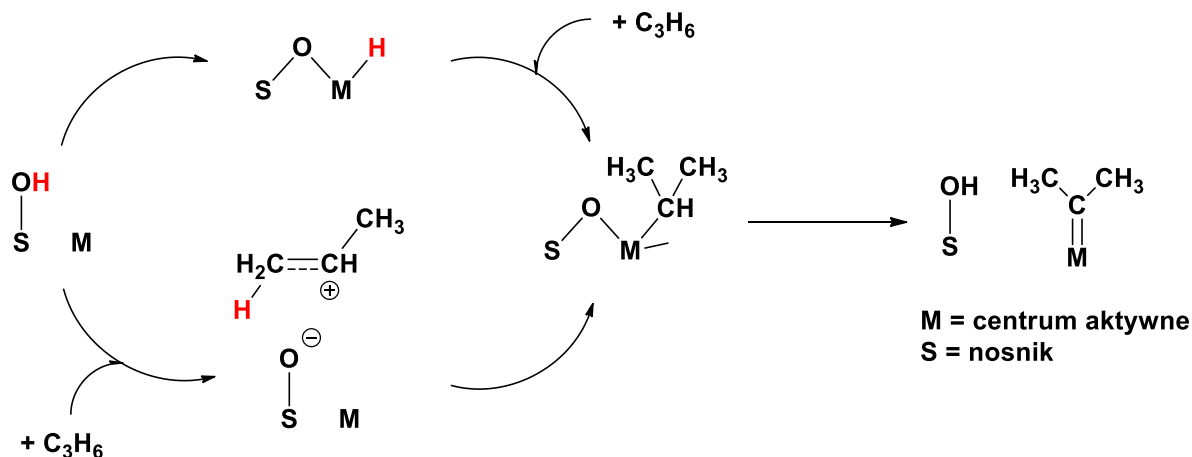


Rysunek 3.2. Schemat mechanizmu karbenowego na przykładzie reakcji metatezy propenu [84,97].

Tlenkowe katalizatory metatezy olefin nie posiadają od razu centrów alkilidenowych. W warunkach katalizy heterogenicznej centra te powstają na etapie inicjacji, pod wpływem oddziaływania cząsteczki olefiny z prekursorem tlenkowym metalu przejściowego naniesionym na nośnik. Jednak do tej pory, pomimo licznych badań, zarówno eksperymentalnych, jak i teoretycznych nie wyjaśniono w jaki sposób proces ten się odbywa. W zależności od tego, jakich użyto reagentów, powstające we wczesnym etapie procesu katalitycznego centra alkilidenowe, będą różniły się strukturą oraz będą generowały związki różniące się od spodziewanych produktów metatezy, powstających w kolejnej fazie reakcji. W oparciu o rezultaty prac eksperymentalnych, w literaturze dotyczącej tematu, można znaleźć różne proponowane mechanizmy inicjacji, które przedstawiono poniżej.

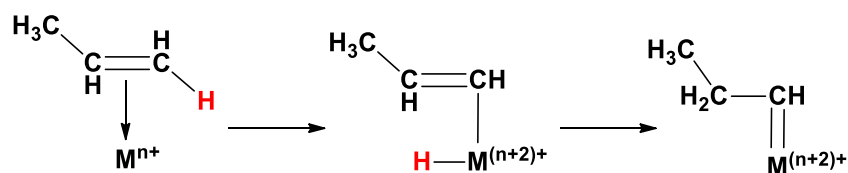
3.1.1. Mechanizm z udziałem powierzchniowego wodoru (mechanizm α -eliminacji)

Mechanizm ten zakłada, że jeżeli w sąsiedztwie koordynacyjnie nienasyconego jonu metalu przejściowego znajduje się grupa hydroksylowa, może powstać kwasowe centrum Brönsteda. Natomiast, gdy metal znajduje się na niskim lub pośrednim stopniu utlenienia, możliwy jest mechanizm alternatywny, w wyniku którego może powstać wodorek, będący produktem pośrednim reakcji (Rys. 3.3). Powstający wodorek jest nietrwały i w wyniku koordynacji olefiny przez jon metalu następuje przyłączenie atomu wodoru do alkenu i powstanie wiązania metal-alkil. Następnie w wyniku α -eliminacji powstaje centrum alkilidenowe. Jednak mechanizm ten jest prawdopodobny tylko w przypadku katalizatorów zawierających centra aktywne osadzone na nośnikach zawierających centra kwasowe Brönsteda, jak na przykład glinokrzemiany [84,111].

Rysunek 3.3. Mechanizm α -eliminacji [84].

3.1.2. Mechanizm 1,2-przeniesienia wodoru

W przypadku mechanizmu 1,2-przeniesienia wodoru w pierwszym etapie następuje insercja atomu metalu przejściowego w wiązanie C-H olefiny, a następnie wodór olefiny migruje do β -atomu węgla, w wyniku czego powstaje kompleks alkilidenowy [112,113]. Podobnie, jak w przypadku mechanizmu z udziałem powierzchniowego wodoru (Rys. 3.3), mechanizm ten również zakłada powstanie produktu pośredniego reakcji, jakim jest wodorek (Rys. 3.4).



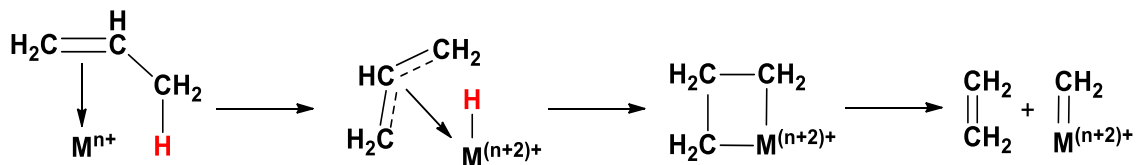
Rysunek 3.4. Mechanizm 1,2-przeniesienia wodoru [84].

W pracy [112], autorzy użyli znaczonego deuterem propenu (reakcję prowadzono w obecności katalizatora $\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4/(\text{SiO}_2 \text{ lub } \text{Al}_2\text{O}_3)$), wykazując że na etapie inicjacji w reakcji bierze udział wodór winylowy olefiny. Tym samym, na podstawie uzyskanych wyników, badacze wykluczyli mechanizm α -eliminacji oraz przedstawiony w następnym punkcie mechanizm π -allilowy [95,112]. Gdyby rozpatrywać reakcję, w której strumień reagentów stanowiłyby internalne olefiny o łańcuchu $>\text{C}_4$, produktami reakcji byłyby rozgałęzione olefiny, których obecności nie przewiduje się w przypadku mechanizmu π -allilowego.

3.1.3. Mechanizm π -allilowy

Mechanizm π -allilowy [110,114–116] zakłada, że cząsteczka olefiny tworzy z jonem metalu π -kompleks. Następnie wodór z tej olefiny może przejść na metal, w wyniku czego

powstaje kompleks π -allilowy, z którego – w drodze migracji skoordynowanego atomu wodoru na β -atom węgla ligandu π -allilowego – generowany jest kompleks metalacyklobutanowy. Kompleks ten ulega rozpadowi do centrum alkilidenowego i cząsteczki olefiny (Rys. 3.5).

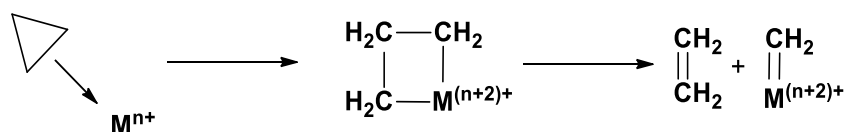


Rysunek 3.5. Mechanizm π -allilowy [84].

Jak wspomniano wyżej, gdy substratem jest internalna olefina o łańcuchu $>\text{C}_4$, np. 2-penten (reakcje prowadzono w obecności katalizatorów $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ [117] oraz $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ [115]), produktami etapu inicjacji metatezy będą nierozgałęzione alifatyczne olefiny $\leq \text{C}_4$. Z kolei w pracy [118] substratem reakcji był trans-2,5-dimetylo-3-heksen i jako produktów reakcji należało spodziewać się odpowiednich rozgałęzionych olefin, co też potwierdziły wyniki badań [95].

3.1.4. Aktywacja cykloalkanami

Udanej próby generowania kompleksów karbenowych aktywnych w reakcji metatezy przy użyciu cykloalkanów podjęto się w pracach [119–122]. Mechanizm ten zakłada, że w wyniku reakcji cykloalkanu ze zredukowanym centrum metalicznym, powstaje od razu struktura metalacyklobutanowa, która ulega rozpadowi do centrum alkilidenowego i cząsteczki olefiny (Rys. 3.6).

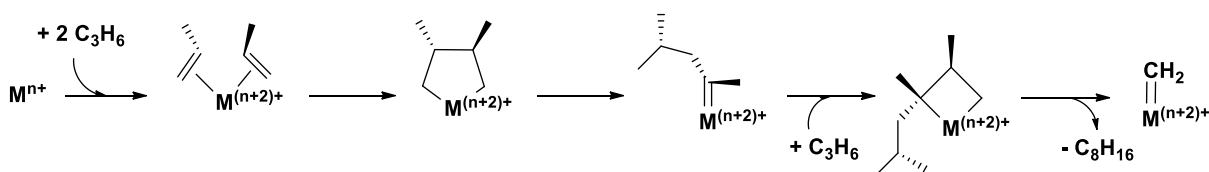


Rysunek 3.6. Etap inicjacji metatezy olefin – schemat aktywacji cyklopropanem.

Centra Mo^{4+} aktywowano za pomocą cyklopropanu i metylocyklopropanu. W pracy [122] wykazano, że aktywacja jest możliwa przy użyciu cykloheptatrienu, jednak może tutaj zachodzić dużo procesów ubocznych. Warto też zauważyć, że w pracach [123–126] mechanizm ten rozpatrywany jest jako potencjalna ścieżka dezaktywacji katalizatora metatezy, tj. powstały po przyłączeniu olefiny do centrum alkilidenowego metalacyklobutan ulegałby rozpadowi do cyklopropanu i centrum $[\text{M}]^{4+}$.

3.1.5. Aktywacja z utworzeniem przejściowego kompleksu metalacyklopentanowego

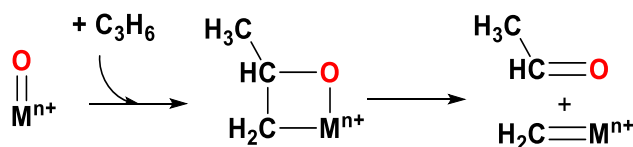
Opisany poniżej mechanizm zakłada, że dwie cząsteczki olefiny tworzą z metalem przejściowym kompleks bis(alkenowy), z którego generowany jest kompleks metalacyklopentanowy [127–129]. W kolejnym etapie w wyniku 1,4-przesunięcia wodoru metalacyklopentan może przekształcić się w centrum alkilidenowe [129]. Reagując z kolejną cząsteczką olefiny, generowałoby ono kolejne centrum $[M]=CHR$ i olefinę o długości łańcucha większej niż w przypadku normalnych produktów metatezy. Przykładowy schemat tego mechanizmu przedstawiono na rysunku 3.7.



Rysunek 3.7. Schemat etapu inicjacji metatezy olefin z powstawaniem przejściowego kompleksu metalacyklopentanowego.

3.1.6. Mechanizm *pseudo*-Wittiga

W omawianych do tej pory mechanizmach inicjacji, centra aktywne metatezy powstawały z prekursorów zawierających zredukowany metal. Mechanizm *pseudo*-Wittiga, nie wymaga zmiany stopnia utlenienia metalu na etapie inicjacji. Zakłada on, że kompleks metalu reaguje z cząsteczką olefiny tworząc pośredni produkt oksametalacyklobutanowy, który następnie rozpada się do centrum metalokarbenowego i produktu ubocznego, aldehydu [115,130,131]:

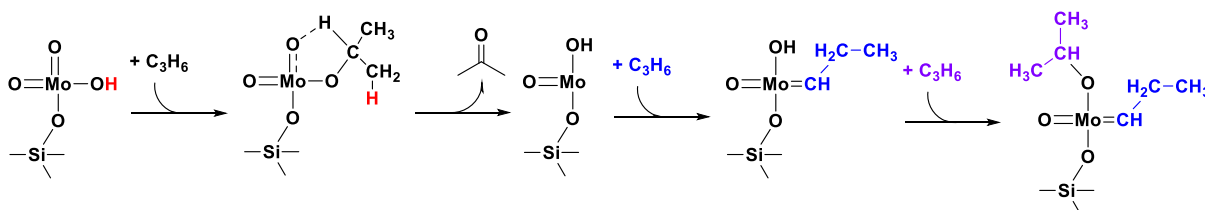


Rysunek 3.8. Mechanizm *pseudo*-Wittiga [84].

Warto nadmienić, że wielu autorów powołuje się właśnie na ten mechanizm, jako najbardziej prawdopodobną ścieżkę generowania centrów aktywnych reakcji metatezy [84,132–136].

3.1.7. Aktywacja centrum Mo(VI) na drodze redukcji propenem i 1,2-przesunięcia wodoru

Mechanizm ten został przedstawiony w pracy dotyczącej układów MoO_x/SBA-15 [85]. Zakłada on, że prekursorem tlenkowym Mo(VI) jest centrum związane z nośnikiem pojedynczym mostkiem Mo-O-Si i posiadające ligand –OH. Takie centrum może reagować z propenem, generując centrum aktywne, budową przypominające heterogeniczne katalizatory typu Schrocka o dobrze zdefiniowanej strukturze [137,138] (Rys. 3.9.).



Rysunek 3.9. Proponowana ścieżka powstawania centrum alkilidenu Mo w wyniku redukcji prekursora tlenkowego Mo(VI) propenem, a następnie 1,2-przesunięcia wodoru [85].

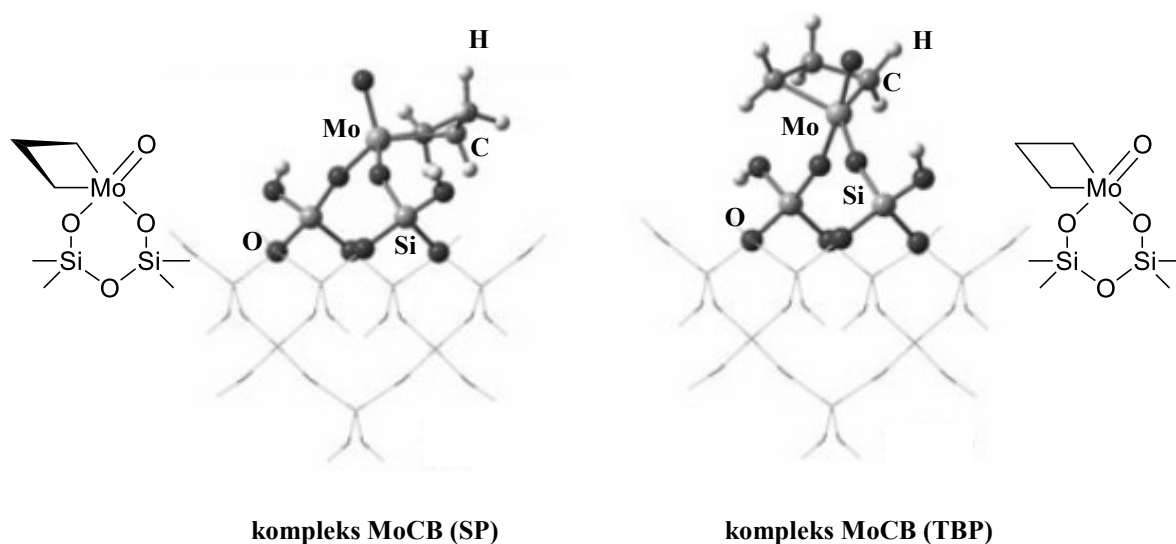
3.2. Teoretyczne badania dotyczące reakcji metatezy olefin

W tej części pracy doktorskiej przedstawione zostały opublikowane do tej pory wyniki badań teoretycznych dotyczących reakcji metatezy olefin, głównie opisujące procesy przebiegające w obecności katalizatorów heterogenicznych, zawierających Mo, Re oraz W. Prace teoretyczne, które ukazały się przed 2000 rokiem dotyczyły głównie homogenicznych katalizatorów metatezy [139]. Wraz ze wzrastającą mocą obliczeniową współczesnych komputerów, możliwe było opracowanie coraz to bardziej zaawansowanych modeli heterogenicznych katalizatorów reakcji metatezy olefin, w związku z czym ukazała się pewna ilość prac teoretycznych opisujących te układy [139]. Poruszane w nich zagadnienia dotyczą głównie badań nad strukturą katalizatorów oraz studiów dotyczących mechanizmu reakcji tego procesu. Niewątpliwymi sukcesami badań teoretycznych było opisanie mechanizmu reakcji metatezy na etapie propagacji oraz lepsze zrozumienie roli nośnika w układach katalitycznych stosowanych w tym procesie. Niektóre prace dotyczyły również etapu inicjacji procesu metatezy olefin, jednak ograniczały się tylko do jednego z wielu proponowanych mechanizmów (mechanizm Wittiga) [139].

3.2.1. Katalizatory molibdenowe

Teoretyczne prace dotyczące klasycznych heterogenicznych katalizatorów molibdenowych można podzielić ze względu na rodzaj zastosowanego w modelu nośnika [139], tj.: Al_2O_3 [140–148], SiO_2 [62,149–152] oraz zeolitu [153–158].

Pierwsze prace dotyczące układów $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [140–142,144] opisywały proces metatezy olefin za pomocą bardzo prostych klasterowych modeli powierzchniowych związków Mo-alkilidenowych oraz molibdacyklobutanowych, w których jon metalu występował zarówno na +4, jak i +6 stopniu utlenienia. W pracach tych wykazano, że kompleksy Mo(IV), ze względu na wysokie bariery aktywacji nie mogą stanowić aktywnych centrów reakcji metatezy [140]. Ponadto, przeprowadzone obliczenia pozwoliły wywnioskować, że wysokość bariery energetycznej etapu cykloaddycji i cyklorewersji zależy zarówno od olefiny, użytej jako reagenta (wartość ta maleje w kolejności: eten > propen > but-2-en), jak i od rodzaju centrum alkilidenowego, z którym cząsteczka olefiny będzie reagować, tj. $\text{Mo}=\text{CH}_3$, $\text{Mo}=\text{CHCH}_3$. Autorzy przytoczonych prac wykazali, że rozpad produktu przejściowego, kompleksu molibdacyklobutanowego, jest etapem limitujący szybkość procesu, przy czym zaznaczyli, że produkt przejściowy jest generowany bezpośrednio w wyniku przyłączenia olefiny do centrum metylenowego i ma on strukturę bipiramidy trygonalnej (ang. *Trigonal Bipyramidal*, **TBP**). Jednak produkt ten łatwiej niż rozpadowi do produktów reakcji, może ulegać przegrupowaniu do bardziej stabilnej formy o strukturze piramidy kwadratowej (ang. *Square Pyramidal*, **SP**) (rys. 3.10).



Rysunek 3.10. Kompleksy molibdacyklobutanowe o strukturze piramidy kwadratowej (**SP**) oraz bipiramidy trygonalnej (**TBP**) rozpatrywane w pracy [159].

Wykazano również, że występowanie centrów $\text{Mo}=\text{CHCH}_3$ na powierzchni nośnika jest bardziej prawdopodobne, niż w przypadku centrów $\text{Mo}=\text{CH}_3$ [142,144]. W kolejnych pracach dotyczących układów $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, badano monomeryczne i dimeryczne centra alkilidenowe zlokalizowane w różnych miejscach na powierzchni (100) i (110) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [143,145,146]. Obliczenia dla metatezy propenu wykazały, że w zależności od rodzaju powierzchni, etap formowania molibdacyklobutanu może mieć charakter egzo- (model (110) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) lub endotermiczny (model (100) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Zauważono też, że w przeciwieństwie do wcześniej badanego procesu metatezy etenu, powstawanie kompleksu molibdacyklobutanowego poprzedzone jest utworzeniem π -kompleksu pomiędzy olefiną, a centrum aktywnym katalizatora [143,145]. W przypadku badań mechanizmu metatezy etenu [146], wykazano że proces ten przebiega w podobny sposób zarówno dla centrów monomerycznych, jak i dimerycznych, jednak w przypadku tych drugich etap cyklorewersji jest kinetycznie uprzywilejowany, względem przegrupowania produktu pośredniego o strukturze **TBP**, do molibdacyklobutanu o geometrii **SP**. Podobne wyniki otrzymano w ostatniej pracy, z serii badań dotyczących układów $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [147], w której zastosowano modele periodyczne $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Ogólne wnioski, jakie zostały wyciągnięte z prac [143,145–147] wiążą aktywność reakcji metatezy z lokalnymi właściwościami elektronowymi nośnika w układzie $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oraz geometrią centrum aktywnego.

Podobnie jak w przypadku katalizatorów $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, aktywność katalityczną układów Mo/SiO_2 w reakcji metatezy badano za pomocą modeli klasterowych [62,147-149], a także z zastosowaniem metody hybrydowej ONIOM [62,148]. Ogólne wnioski pokrywają się z tymi dla prac dotyczących układów $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, tj. aktywność centrów alkilidenowych ściśle związana jest z ich geometrią, na którą z kolei wpływ ma lokalna struktura nośnika. Badając reakcję metatezy etenu w obecności centrów Mo(VI) i Mo(IV) , ponownie wykazano, że te ostatnie nie będą aktywne na etapie propagacji procesu metatezy, jednak nie jest wykluczone, że mogą one stanowić centra aktywne etapu inicjacji [62]. Analizując geometrię alkilidenowych centrów Mo(VI) , autorzy wykazali że związki te posiadają strukturę tetraedryczną oraz że są one związane z powierzchnią nośnika dwoma wiązaniami Si-O-Mo , co zgadza się z wnioskami wynikającymi z prac eksperymentalnych [59,120]. Interesujący okazał się również fakt, że dla katalizatorów Mo/SiO_2 , bariera energetyczna etapu cyklorewersji metatezy etenu była niższa, odwrotnie niż w przypadku układów $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, w porównaniu do ubocznej reakcji przegrupowania **TBP** \rightarrow **SP**. Ta ostatnia może stanowić natomiast potencjalną ścieżkę odwracalnej dezaktywacji katalizatora [147].

Z kolei w pracach [151,152] autorzy przedstawili badania dotyczące związków kompleksowych $\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ i $\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4$ osadzonych na nośniku SiO_2 , opisanego klastrem o formule $\text{Si}_8\text{O}_{24}\text{H}_{16}$. W pracach tych wykazano, że jeden ligand allilowy oddziałuje z nośnikiem tworząc wiązanie C-O, aktywując wiązanie C-C, jednocześnie osłabiając wiązanie Mo-C, w wyniku czego powstaje centrum adsorpcji, umożliwiające kompleksowanie olefiny. Natomiast wiązanie C-H olefiny ulega aktywacji na skutek agostycznego oddziaływania z atomem Mo. Ta obserwacja pozwoliła autorom wskazać mechanizm 1,2-przesunięcia wodoru, jako najbardziej prawdopodobny dla etapu inicjacji reakcji metatezy olefin.

W serii prac [153–157] autorzy badali mechanizm metatezy olefin w obecności katalizatorów Mo osadzonych na zeolicie typu HBeta, uwzględniając wpływ na właściwości katalityczne różnych stopni utlenienia metalu, tj.: Mo(IV), Mo(V) i Mo(VI). W pracach [153,154] badano reakcję metatezy olefin z prekursorami tlenkowymi Mo(VI) i Mo(V). Założono, że zgodnie z mechanizmem *pseudo*-Wittiga, centrum alkilidenowe i uboczny produkt reakcji, HCHO lub CH_3COOH , generowane jest na etapie cyklorewersji z powstającego w trakcie trwania reakcji produktu pośredniego – molibdaoksacyklobutanu. Proces miałby charakter endotermiczny, a etapem limitującym szybkość reakcji byłby rozpad produktu pośredniego. Wysokość bariery energetycznej ściśle zależy od rodzaju użytej olefiny jako reagenta i zmniejsza się w kolejności: eten > propen > but-2-en. Reakcja z etenem prowadzi do otrzymania tylko centrów $[\text{Mo}]=\text{CH}_2$, z but-2-enem do centrów $[\text{Mo}]=\text{CHCH}_3$, a przypadku użycia propenu, prekursor tlenkowy może ulegać konwersji zarówno do centrów metylenowych, jak i etylenowych, jednak w przypadku tych drugich wartość bariery energetycznej jest wyższa, zatem powstawanie centrów $[\text{Mo}]=\text{CH}_2$ z propenu byłoby kinetycznie uprzywilejowane [153]. Reakcja metatezy w obecności tlenkowych prekursorów Mo(V) przebiega podobnie jak dla centrów Mo(VI). Różnice występują w barierach energetycznych poszczególnych etapów procesu, na co bezpośredni wpływ ma obecność ligandu –OH w strukturach Mo(V). Ligand –OH jest grupą będącą donorem elektronów, natomiast molibdaoksacyklobutan łatwiej powstaje w obecności grup elektronowo-akceptorowych, jak ligand okso. Biorąc pod uwagę całość procesu, generowanie centrów $[\text{Mo}]=\text{CH}_2$ z tlenkowych form Mo(VI) będzie kinetycznie i termodynamicznie preferowane, w porównaniu do tlenkowych form Mo(V) [139].

W następnej pracy autorzy badali etap propagacji procesu metatezy etenu, uwzględniając różne stopnie utlenienia molibdenu w centrach metylenowych. Najniższą wartością bariery energetycznej etapu cykloaddycji charakteryzowały się centra alkilidenowe Mo(VI), natomiast etap cyklorewersji najłatwiej zachodził w przypadku centrów Mo(V), a najtrudniej dla centrów

Mo(IV). Etap cyklorewersji w przypadku wszystkich rozpatrywanych stopni utlenienia Mo był etapem limitującym szybkość reakcji [155].

W kolejnej publikacji, autorzy przeprowadzili badania dla etapu inicjacji i propagacji metatezy etenu i but-2-enu, dla tych samych modeli centrów aktywnych [156]. Biorąc pod uwagę wartość bariery energetycznej procesu powstawania centrów Mo-etylidenowych, jest ona najniższa w przypadku tlenkowych form Mo(VI), jednak niewiele mniejsza niż w analogicznej reakcji olefiny z tlenkowymi formami Mo(V). W przypadku centrów Mo(IV) bariera energetyczna reakcji jest znacznie wyższa niż dla analogicznych centrów Mo(V) oraz Mo(VI). Wynik ten jest zgodny z rezultatami przedstawionymi w pracy dotyczącej układów Mo/Al₂O₃ [140] oraz Mo/SiO₂ [62]. W dalszej części pracy [156], proces metatezy etenu i but-2-enu rozpatrywano tylko z uwzględnieniem centrów Mo(V) i Mo(VI). W przypadku każdego etapu reakcji, niższe wartości barier energetycznych otrzymano dla centrów alkilidenowych, w których atom molibdenu występował na +5 stopniu utlenienia. Wyniki obliczeń zgadzały się z wynikami prac eksperymentalnych tej samej grupy [160]. W związku z dotychczasowymi badaniami, w ostatniej pracy z serii publikacji dotyczących układów Mo/Hbeta, badano wpływ kwasowości nośnika katalizatora na proces metatezy etenu i but-2-enu w obecności centrów alkilidenowych Mo(V) [157]. Wykazano, że powstawanie na etapie inicjacji centrów [Mo]=CHCH₃ jest kinetycznie i termodynamicznie uprzywilejowane na nośnikach o większej kwasowości. Pozytywny wpływ kwasowości zauważono również w przypadku etapu propagacji metatezy. Im nośnik miał bardziej kwasowy charakter, tym niższa była wartość bariery aktywacji dla procesu metatezy. W pracy [158] również badano proces metatezy olefin w obecności katalizatorów molibdenowych na nośniku zeolitowym (HZSM-5). Obliczenia prowadzono w oparciu o model klasterowy formy metylidenowej zawierającej molibden na +6 stopniu utlenienia. Wyciągnięte wnioski były zgodne z tymi dla układów Mo(V)/HBeta [157] – większa kwasowość nośnika wiąże się z niższą barierą aktywacji procesu metatezy.

3.2.2. Katalizatory renowe

W pracy [161] podjęto się badań dotyczących struktury powierzchniowych form CH₃ReO₃ na nośniku glinokrzemianowym. Do realizacji tego celu posłużono się technikami doświadczalnymi NMR, IR, EXAFS oraz obliczeniami DFT. Modelem nośnika był mały klaster. Stwierdzono, że centrum CH₃ReO₃ przyłącza się w sposób selektywny do powierzchni nośnika. Chemisorpcja przebiega w wyniku oddziaływania jednego z ligandów okso z centrum Al. Jednocześnie powstaje nowe wiązanie pomiędzy Re, a tlenem mostkowym Al-O-Si.

Na podstawie wyników obliczeń oraz pomiarów EXAFS wysunięto tezę, że w procesie chemisorpcji biorą udział atomy Al o liczbie koordynacyjnej 5 [161].

W kolejnej pracy zastosowano kombinację technik spektroskopowych (IR, NMR, EXAFS), izotopowych i obliczeniowych (modele periodyczne i klasterowe) do badań nad powierzchniowymi związkami Re osadzonymi na powierzchni γ -Al₂O₃ z użyciem CH₃ReO₃ [162]. Analiza techniką NMR dostarczyła danych, które wskazywałyby na to, że na powierzchni nośnika występuje kilka różnych powierzchniowych form Re. Analiza obliczonych przesunięć chemicznych dla wyciętych z powierzchni modeli periodycznych mniejszych modeli klasterowych, pozwoliła na przyporządkowanie poszczególnych sygnałów widma NMR do danego rodzaju powierzchniowej formy Re. Autorzy wykazali, że powierzchniowe związki renu w większości (~85%) występują jako formy powstające w wyniku oddziaływań ligandu okso CH₃ReO₃, z powierzchniowym atomem Al o charakterze centrum kwasowego Lewisa. Struktura ta nie jest aktywna w reakcji metatezy olefin. Centra aktywne katalizatora prawdopodobnie powstają w wyniku dysocjacji wiązania C-H liganda metylowego, w wyniku czego powstaje powierzchniowa grupa hydroksylowa Al-OH oraz centrum Al-CH₂-ReO₃ (~15%), z którego mogą powstawać *in situ* centra alkilidenowe [162]. Badania związane z układem CH₃ReO₃/Al₂O₃ były kontynuowane w pracy [163]. Stosując modele periodyczne autorzy analizowali większą ilość potencjalnych centrów Re. Stwierdzono, że zarówno powierzchniowe formy CH₃ReO₃, jak i Al-CH₂-ReO₃, stabilizowane są dzięki licznie występującym oddziaływaniom centrum kwasowe – centrum zasadowe. W wyniku oddziaływań pomiędzy atomem Re a powierzchniowymi atomami tlenu, centrum CH₃ReO₃ przyjmuje koordynację oktaedryczną. Podobne oddziaływania występują w przypadku formy Al-CH₂-ReO₃, jednak w tym przypadku koordynacja oktaedryczna nie jest uprzywilejowana. Ogólnie, autorzy wnioskują że CH₃ReO₃ na powierzchni nośnika glinowego występuje w postaci mieszaniny związków powierzchniowych o różnej strukturze, a centra aktywne reakcji metatezy są generowane *in situ* z występujących w mniejszości na powierzchni nośnika centrów zawierających grupy μ^2 -CH₂ [162,163].

Prace teoretyczne, których celem było określenie roli nośnika w generowaniu centrów aktywnych metatezy z powierzchniowych form CH₃ReO₃, były również prowadzone z użyciem prostego modelu klasterowego disilanolu [H₂Si(OH)]₂O [164,165]. Powstawanie centrów aktywnych może przebiegać na drodze transferu atomu H liganda –CH₃ do wiązania Re-O-Si, w wyniku czego następuje zerwanie wiązania pomiędzy atomami Re, a powierzchniowym atomem O, co prowadzi do utworzenia formy H₂C=ReO₂[(η^1 -OSiH₂)(μ^2 -O)SiH₂OH]. Bariera energetyczna tego procesu była znacznie niższa, w porównaniu do rozpatrywanej w pracach

analogicznej reakcji tautomeryzacji $\text{CH}_3\text{ReO}_3 \leftrightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{ReO}_2(\text{OH})$, z pominięciem obecności nośnika. Wykazano, że niekorzystna energetycznie jest również alternatywna ścieżka transferu atomu H do liganda okso atomu Re, która prowadzi do powstania centrum $\text{H}_2\text{C}=\text{Re}(\text{O})(\text{OH})[\eta^2-(\text{OSiH}_2)_2\text{O}]$ [164,165].

Układ $\text{Re}(\equiv\text{C}t\text{Bu})(=\text{CH}t\text{Bu})(\text{CH}_2t\text{Bu})(\text{OSi}\equiv)$ był badany z użyciem periodycznych modeli SiO_2 o strukturze β -krystalitu [166]. W pracy zaproponowany został również uproszczony model katalizatora: $\text{Re}(\equiv\text{CMe})(=\text{CHMe})(\text{CH}_2\text{Me})(\text{OSi}\equiv)$. Tego typu kompleksy powierzchniowe są analogiczne do homogenicznych katalizatorów metatezy olefin. W takim przypadku nośnik może być traktowany jako duży ligand związany z centrum katalitycznym. Chcąc porównać wyniki obliczeń z wcześniej opublikowanymi wynikami prac eksperymentalnych [167–169], autorzy w oparciu o metody teoretyczne i modele klasterowe wykonali obliczenia przesunięć chemicznych widma NMR badanego układu. Na podstawie analizy struktury katalizatora, częstości drgań oscylacyjnych oraz widm NMR, potwierdzono że agostyczne oddziaływania pomiędzy alkilidenowym wiązaniem C-H, a atomem Re występują w przypadku izomeru *syn* kompleksu alkilidenowego rutenu. Obserwacja ta jest zgodna z wcześniej opublikowanymi wynikami prac dotyczących układów Mo/ Al_2O_3 [142] i Mo/ SiO_2 [62,149]. Chociaż wyniki badań EXAFS sugerowały występowanie dodatkowych oddziaływań pomiędzy atomem Re a powierzchniowym atomem O, w efekcie czego liczba koordynacyjna Re wynosiłaby 5 [167], wyniki obliczeń DFT nie potwierdziły tego. Stwierdzono, że główną rolą nośnika jest stabilizowanie aktywnych form powierzchniowych Re [166].

Badania teoretyczne, dotyczące wpływu ligandów atomu Re na aktywność katalityczną w metatezie olefin, zostały opisane w pracy [170]. Ogólnie, zauważono że prognozowana aktywność katalityczna badanego układu wzrastała w sytuacji, kiedy to jeden z podstawników był σ -donorowym ligandem, a drugi nie, jak to ma miejsce w przypadku katalizatora $\text{Re}(\equiv\text{C}t\text{Bu})(=\text{CH}t\text{Bu})(\text{CH}_2t\text{Bu})(\text{OSi}\equiv)$. Obserwacja ta tłumaczy dlaczego heterogeniczne układy renowe są bardziej aktywne w reakcji metatezy olefin niż ich homogeniczne analogi $[\text{Re}(\equiv\text{CMe})(=\text{CHMe})(\text{OR}_2)]$ [170]. Badania te były kontynuowane w następnej pracy [171], z uwzględnieniem analogicznych modelowych katalizatorów molibdenowych i wolframowych $\text{M}(\equiv\text{NR})(=\text{CHMe})(\text{X})(\text{Y})$. Generalnie, dla wszystkich typów katalizatorów zauważono pozytywny wpływ na aktywność katalityczną niesymetrycznych ligandów X, Y, jednak efekt ten był najsilniejszy dla katalizatorów Re, w wyniku czego układy renowe z ligandem siloksylowym mogą wykazywać podobną aktywność w reakcji metatezy jak katalizatory molibdenowe. W pracy tej zbadano również mechanizm metatezy etenu. Otrzymane wyniki są

zgodne z rezultatami innych prac, tj. reakcja przebiega poprzez etap utworzenia, a następnie rozpadu kompleksu metalacyklobutanowego, a jej bariera energetyczna zależy od struktury kompleksu alkilidenowego, do którego przyłącza się olefina, a także stabilności kompleksu metalacyklobutanowego, na co wpływ ma siła wiązań C-[M], gdzie M = Mo, W, Re. Podobnie jak w przypadku prac [62,140–146,149,150], zostało potwierdzone występowanie bardziej stabilnego izomeru **SP** kompleksu metalacyklobutanowego [171].

Proces dezaktywacji katalizatora $\text{Re}(\equiv\text{C}t\text{Bu})(=\text{CH}t\text{Bu})(\text{CH}_2t\text{Bu})(\text{OSi}\equiv)$ w reakcji metatezy etenu, badano z zastosowaniem metod DFT i uproszczonego modelu cząsteczkowego $\text{Re}(\equiv\text{CMe})(=\text{CHMe})(\text{CH}_2\text{Me})(\text{OSiH}_3)$ [172]. Najprawdopodobniej dezaktywacja katalizatora zachodzi na drodze β -transferu atomu wodoru z izomeru **SP** metalacyklobutanu, do wodorku Re. W wyniku oddziaływania z cząsteczką etylenu, następuje insercja olefiny do wiązania Re-H. Następnie może nastąpić odtworzenie centrum alkilidenowego Re z wydzieleniem terminalnych alkenów, w szczególności 1-buteny. Inną możliwością jest β -transfer wodoru pomiędzy ligandem etylowym, a ligandem siloksanowym, skutkujący dekoordynacją kompleksu Re w rzeczywistym katalizatorze, czyli dezaktywacją [172]. Jak wykazano w kolejnej teoretycznej pracy [173], zastąpienie liganda alkilowego ligandem pirolilowym, skutkuje wzrostem bariery aktywacji β -transferu atomu wodoru w kompleksie metalacyklobutanowym **SP**.

3.2.3. Katalizatory wolframowe

Mechanizm powstawania centrów alkilidenowych wolframu na powierzchni krystalicznego WO_3 badano w pracy [174], stosując periodyczny model katalizatora i funkcjonal PBE. Rozważono potencjalne ścieżki reakcji pomiędzy tlenkowym prekursorem W, a etenem i but-2-enem, prowadzące do otrzymania centrów $[\text{W}]=\text{CH}_2$ i $[\text{W}]=\text{CHCH}_3$. Pomimo tego, że na etapie inicjacji generowane byłyby cząsteczki formaldehydu i aldehydu octowego, zaproponowany w pracy mechanizm inicjacji, jest bardziej złożony niż mechanizm *pseudo*-Wittiga. Obecność sześć-, pięcio- i czteroczłonowych oksametalacyklicznych produktów przejściowych oraz migracja atomu wodoru z cząsteczki alkeny do powierzchniowego atomu tlenu, sprawia że mamy tu do czynienia z innym niż proponowane do tej pory mechanizmem inicjacji reakcji metatezy olefin. Poza klasycznymi centrami metylidenowymi oraz etylidenowymi, dwa inne związki powierzchniowe mogą być generowane zgodnie z tym mechanizmem, tj. $[\text{W}]=\text{CH}$ i $[\text{W}]=\text{C}-\text{CH}_3$. Analiza diagramów energetycznych rozważanych ścieżek reakcji wykazała, że formowanie centrów aktywnych będzie kinetycznie i termodynamicznie uprzywilejowane dla reakcji z but-2-enem,

w przeciwieństwie do reakcji z etenem. W obu przypadkach etapem limitującym szybkość reakcji jest rozpad cyklicznego produktu pośredniego. Wyniki te są zgodne z tymi przedstawionymi w pracy dotyczącej układów Mo/HBeta [153]. Warto jednak zwrócić uwagę, że zgodnie z pracami doświadczalnymi, aktywność katalizatorów WO_3 na nośniku przypisywana jest izolowanym centrom aktywnym znajdujących się na powierzchni, a nie rozpatrywanej tutaj fazie krystalicznej [61,175–177]. Z drugiej strony, obliczona bariera aktywacji generowania centrów aktywnych z 2-butenem jest relatywnie niska, wynosi ona ~ 35 kJ/mol, dzięki czemu formy alkilidenowe wolframu mogłyby stosunkowo łatwo powstawać [174].

Obliczenia dotyczące etapu propagacji metatezy olefin na krystalicznym katalizatorze WO_3 były kontynuowane w pracy [178]. Podobnie jak w przypadku klasycznych katalizatorów molibdenowych i renowych, cykloadycja cząsteczki olefiny do karbenowego centrum aktywnego katalizatora generuje czteroczłonowy cykliczny produkt pośredni. Jednak bliskie sąsiedztwo atomów O i W (~ 5 Å), może też prowadzić do powstania pięcio- (przyłączenie olefiny do centrum alkilidenowego W i atomu O) lub sześć- (przyłączenie olefiny do centrum alkilidenowego W i atomu W) członowego cyklicznego produktu pośredniego, co stoi w sprzeczności z przyjętym mechanizmem karbenowym metatezy olefin. Pozostałe wnioski dotyczące etapu limitującego szybkość reakcji oraz aktywności centrów alkilidenowych W są zgodne z wyżej zacytowanymi pracami, mianowicie, etap cyklorewersji limituje szybkość procesu metatezy, zaś centra $[W]=CH_2$ są mniej aktywne w porównaniu do form $[W]=CHCH_3$.

W niedawno opublikowanej pracy [179] podjęto się badań dotyczących generowania kompleksów $[W]=CH_2$ w reakcji etylenu z prekursorami tlenkowymi W(IV), W(V) i W(VI) osadzonymi na klasterowym modelu nośnika ZSM-5. Autorzy badali reakcję w oparciu o mechanizm *pseudo*-Wittiga. Podobnie jak w przypadku prac dotyczących układów Mo/Hbeta [153–157], również tutaj wykazano, że powstawanie centrów metylenowych wolframu jest kinetycznie i termodynamicznie uprzywilejowane w przypadku reakcji etenu z formą tlenkową W(VI), a najwyższą barierę aktywacji zaobserwowano ponownie dla centrów zawierających W(IV) [179].

W tym miejscu warto też wspomnieć o pracy [180], w której za pomocą małego modelu klasterowego CrO_x/SiO_2 , badano proces polimeryzacji etenu oraz kilka ścieżek reakcji charakterystycznych dla reakcji metatezy olefin. W pracy założono, że formy Cr(VI) w wyniku reakcji z etenem ulegają redukcji do formy Cr(II), z wydzieleniem formaldehydu. Następnie, może powstać kompleks metalacyklopentanowy, który poprzez etap transformacji do metalacyklobutanu, a następnie cyklorewersji ulegnie rozpadowi do kompleksu alkilidenowego

Cr i olefiny. Chociaż układy $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ nie są aktywnymi katalizatorami metatezy, powyższa ścieżka reakcji warta jest rozważenia.

Podsumowując, od momentu odkrycia reakcji metatezy olefin, opublikowane zostało wiele prac, zarówno eksperymentalnych [59,84,85,110–128,131,134–136,181,182], jak i teoretycznych [62,140–158,161–166,170–174,178,183], których głównym celem było dokładne zbadanie mechanizmu procesu metatezy. Pomimo dużego postępu w tej dziedzinie, zarówno na polu badań eksperymentalnych, jak i teoretycznych, wciąż nie wyjaśniono, według którego z proponowanych w literaturze mechanizmów etapu inicjacji reakcji metatezy, generowane są alkilidenowe centra aktywne klasycznych heterogenicznych katalizatorów metatezy. Chociaż, ostatnimi czasy większość prac dotyczących poruszanego tematu skłania się ku mechanizmowi typu Wittiga [135,136,153–155,174,179], brakuje jednoznacznych dowodów eksperymentalnych, a jednocześnie nie prowadzono obliczeń dla pozostałych proponowanych w literaturze mechanizmów etapu inicjacji metatezy olefin. Zatem uzasadnione jest kontynuowanie badań w tym kierunku.

Cel i zakres pracy

Celem pracy doktorskiej było teoretyczne zbadanie struktury tlenkowych katalizatorów molibdenowych i wolframowych na krzemionce oraz ich aktywności w reakcji metatezy olefin, ze szczególnym uwzględnieniem etapu inicjacji reakcji metatezy. W ramach rozprawy określono względną stabilność termodynamiczną, parametry geometryczne oraz częstości drgań oscylacyjnych izolowanych, monomerycznych tlenkowych form molibdenu(VI) i wolframu(VI) na powierzchni amorficznej krzemionki. Uzyskane rezultaty porównano z dostępnymi wynikami prac, zarówno eksperymentalnych, jak i teoretycznych. W dalszej części dysertacji podjęto się badań nad mechanizmem reakcji metatezy olefin w obecności układów Mo/SiO₂ oraz W/SiO₂. Analizę mechanistyczną wykonywano z zachowaniem podziału na etapy: inicjacji (układy Mo/SiO₂ i W/SiO₂), propagacji (układ Mo/SiO₂) oraz dezaktywacji (układ Mo/SiO₂). W pracy po raz pierwszy wykonano badania tak dużej ilości różnych, potencjalnych mechanizmów generowania centrum metaloalkilidenowego, aktywnego katalitycznie w reakcji metatezy olefin. Ponadto w rozprawie oceniono dokładność 41 metod DFT w odniesieniu do reakcji metatezy z udziałem katalizatorów molibdenowych.

Poniżej w punktach przedstawiono zakres pracy doktorskiej:

1. Badanie tlenkowych form Mo(VI) na odwodnionej powierzchni SiO₂ z zastosowaniem modeli periodycznych i klasterowych amorficznej krzemionki.
2. Badanie tlenkowych form W(VI) na odwodnionej powierzchni SiO₂ z zastosowaniem modeli periodycznych i klasterowych amorficznej krzemionki.
3. Kalibracja metod DFT dla metatezy olefin w obecności centrów alkilidenowych Mo.
4. Badanie mechanizmu metatezy w układzie Mo/SiO₂ – etap inicjacji.
5. Badanie mechanizmu metatezy w układzie W/SiO₂ – etap inicjacji.
6. Badanie mechanizmu metatezy w układzie Mo/SiO₂ – etap propagacji.
7. Badanie mechanizmu metatezy w układzie Mo/SiO₂ – etap dezaktywacji.

Część badawcza

4. Badania tlenkowych form Mo(VI) i W(VI) na powierzchni amorficznej SiO₂

Celem tej części pracy było przeprowadzenie teoretycznych badań względnej stabilności energetycznej izolowanych monomerycznych tlenkowych form molibdenu(VI) oraz wolframu(VI) na powierzchni amorficznej, częściowo uwodnionej oraz odwodnionej krzemionki. W ramach badań określono również parametry geometryczne badanych układów oraz wyznaczono wartości drgań oscylacyjnych dla wszystkich zaproponowanych modeli. Obliczenia kwantowochemiczne prowadzone były z zastosowaniem teorii funkcjonału gęstości, w oparciu o modele periodyczne oraz modele klasterowe.

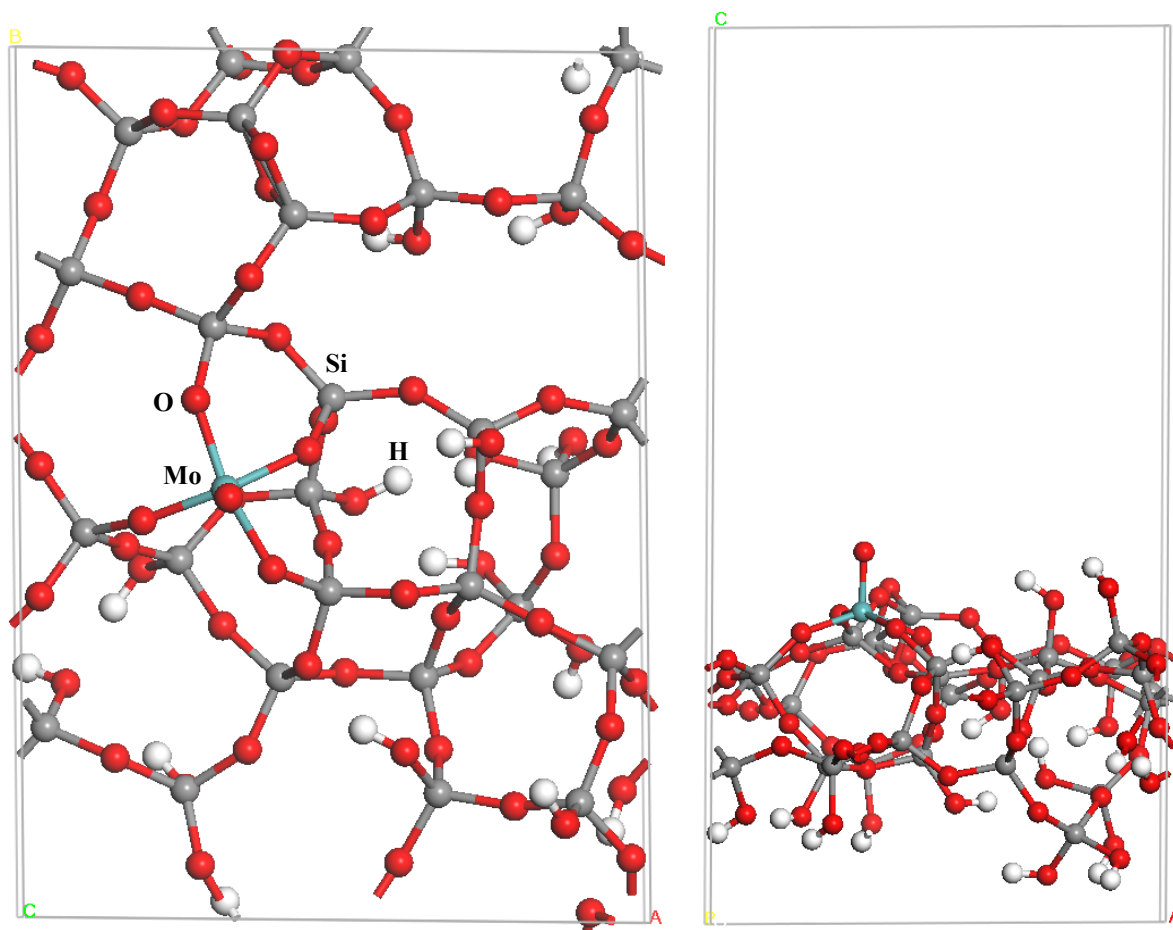
4.1. Modele i metodyka obliczeń

4.1.1. Modele periodyczne

W oparciu o wcześniej przeprowadzone badania tlenkowych form Cr(VI) [184], przygotowano analogiczne modele periodyczne monomerycznych form tlenkowych Mo(VI) oraz W(VI) na powierzchni amorficznej krzemionki. Model powierzchni został przygotowany i zweryfikowany przez Tielensa i współpracowników (Rys. 4.1.) [185]. Wymiary komórki elementarnej są następujące: $a = 12.77$ [Å], $b = 17.64$ [Å], $c = 25.17$ [Å] (uwzględnienie 15 [Å] próżni). Uwodniona powierzchnia krzemionki (stężenie powierzchniowe grup OH = 5.8 [nm⁻²]) na potrzeby badań została częściowo odwodniona, w celu lepszej symulacji katalizatora poddanemu procesowi kalcynacji [184]. Finalnie, po osadzeniu na powierzchni krzemionki tlenkowych form metali Mo(VI)/W(VI), stężenie powierzchniowe grup OH wynosiło 2.2 i 1.3 [nm⁻²], odpowiednio dla modeli częściowo uwodnionych i odwodnionych.

W celu ujednolicenia zapisu wprowadzono nomenklaturę złożoną z cyfr arabskich oraz dużych i małych liter, gdzie kombinacja dużej litery oraz cyfry opisuje kolejne struktury modeli periodycznych, a kombinacja małej litery i cyfry – odpowiednio kolejne struktury modeli klasterowych. Symbole **A1**, **A2** (modele periodyczne, rysunek 4.2) i **a1** (modele klasterowe, rysunek 4.4) oznaczają kolejne struktury monookso centrów Mo(VI)/W(VI). Do opisu struktur diokso centrów Mo(VI)/W(VI) na częściowo uwodnionej powierzchni amorficznej krzemionki użyto symboli **B1 – B4** i **b1 – b4**, a struktury diokso osadzone na odwodnionej powierzchni

amorficznej krzemionki opisano symbolami **C1** – **C6**, **c1** – **c4**. Modele struktur hydroksydiokso Mo(VI) opisano symbolami **D1** i **D2** (modele periodyczne) oraz **d1** i **d2** (modele klasterowe).

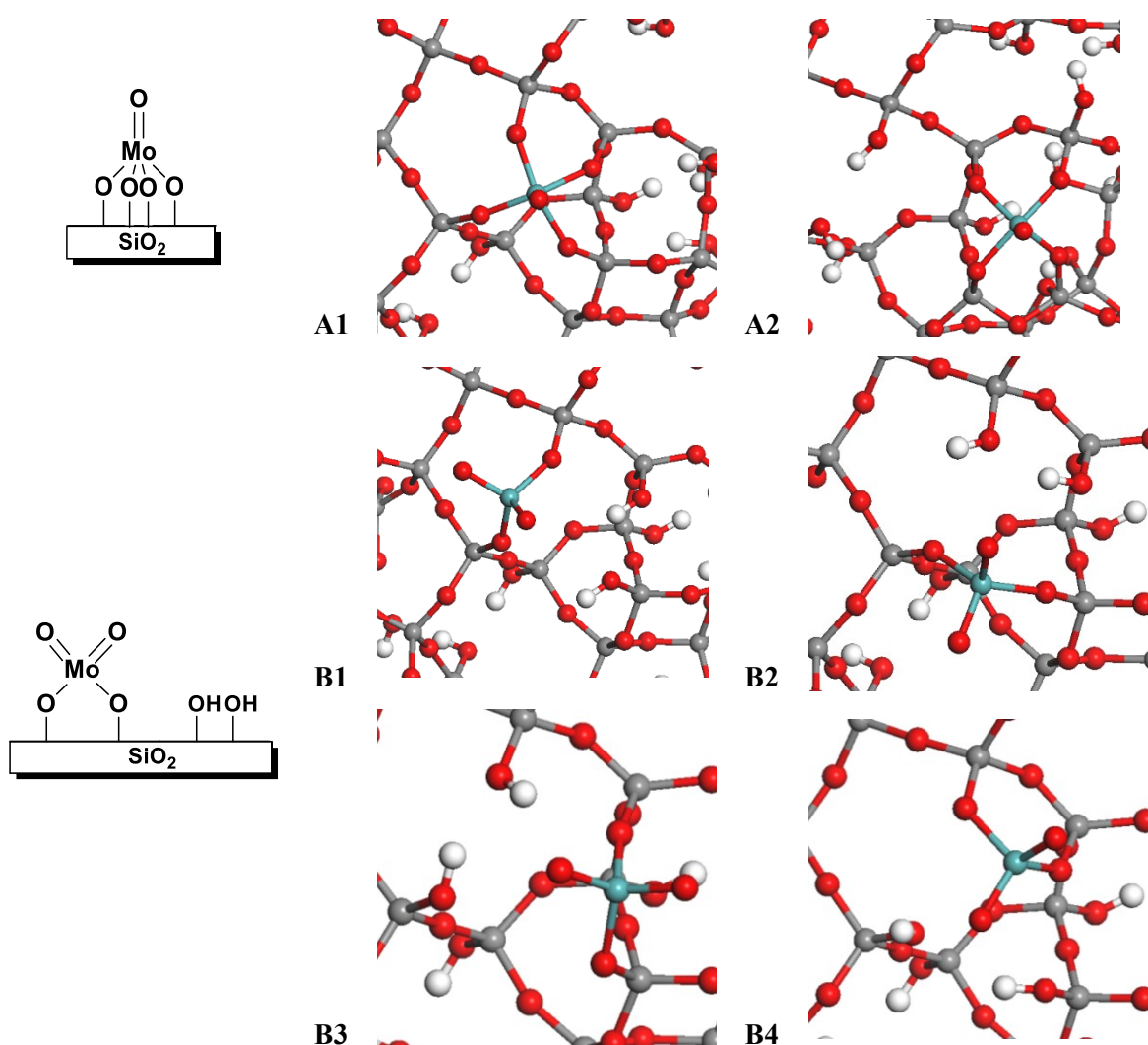


Rysunek 4.1. Powierzchnia amorficznej krzemionki z zoptymalizowaną strukturą centrum monoookso (**A1**) Mo(VI). Model periodyczny.

Dla obu badanych układów zaproponowano dwie struktury monoookso **A1** i **A2**, osadzone w różnych miejscach na powierzchni nośnika (Rys. 4.2). Dla układów zawierających centra Mo(VI) łącznie zaproponowano cztery różne modele form diokso (**B1-B4**), osadzonych na częściowo uwodnionej powierzchni nośnika SiO₂ (Rys. 4.2), pięć różnych modeli form diookso (**C1-C3**, **C5**, **C6**), osadzonych na odwodnionej powierzchni amorficznej krzemionki oraz dwie struktury centrum Mo(VI) związane z powierzchnią SiO₂ pojedynczym wiązaniem Mo-O-Si i posiadające dwa ligandy okso i jeden ligand hydroksylowy (**D1**, **D2**). (Rys. 4.3). Taka forma powierzchniowa została zaproponowana niedawno w literaturze, jako potencjalny prekursor centrów aktywnych w reakcji metatezy olefin [85]. Analogiczne modele powierzchniowych form diokso osadzonych na częściowo uwodnionej (**B1-B4**) i odwodnionej (**C1-C4**) powierzchni amorficznej SiO₂, przygotowano dla układów W(VI)/SiO₂. W tym miejscu należy zwrócić uwagę na model **C4** formy diokso. Zaproponowana struktura w trakcie optymalizacji

geometrii okazała się niestabilna ze względu na występujący w jej pobliżu defekt powierzchni nośnika [184], w wyniku czego otrzymano ostatecznie bardziej stabilną strukturę monookso **A1**. Łącznie wykonano obliczenia dla 22 modeli periodycznych powierzchniowych form tlenkowych Mo(VI) i W(VI).

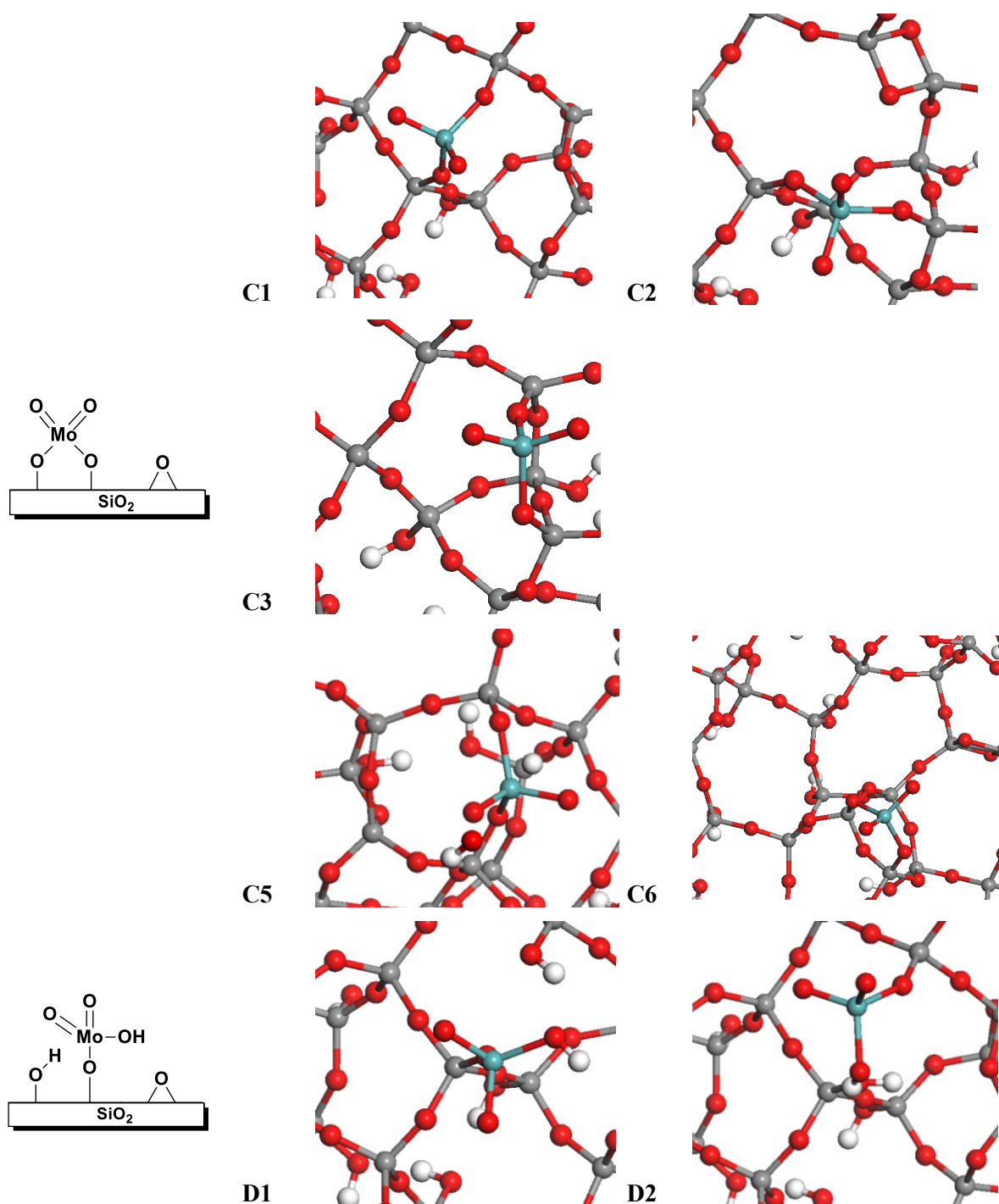
We wszystkich obliczeniach stosowano uogólnione przybliżenie gradientowe, stosując funkcjonal korelacyjno-wymienny PW91. Do opisu elektronów walencyjnych zastosowano bazę fal płaskich (ang. *plane-wave basis set*, PW), natomiast do opisu elektronów rdzenia użyto metodę PAW (ang. *projector-augmented wave method*) [186], a zastosowana energia odcięcia była równa 400 eV. Integrację w strefie Brillouina prowadzono w punkcie Gamma.



Rysunek 4.2. Zoptymalizowane struktury form monookso Mo(VI) (**A1**, **A2**) na odwodnionej powierzchni amorficznej krzemionki oraz form diokso Mo(VI) (**B1**–**B4**) na powierzchni częściowo uwodnionej. Modele periodyczne.

Obliczenia periodyczne były prowadzone z zastosowaniem programu Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) [187–189], zainstalowanego na serwerze obliczeniowym

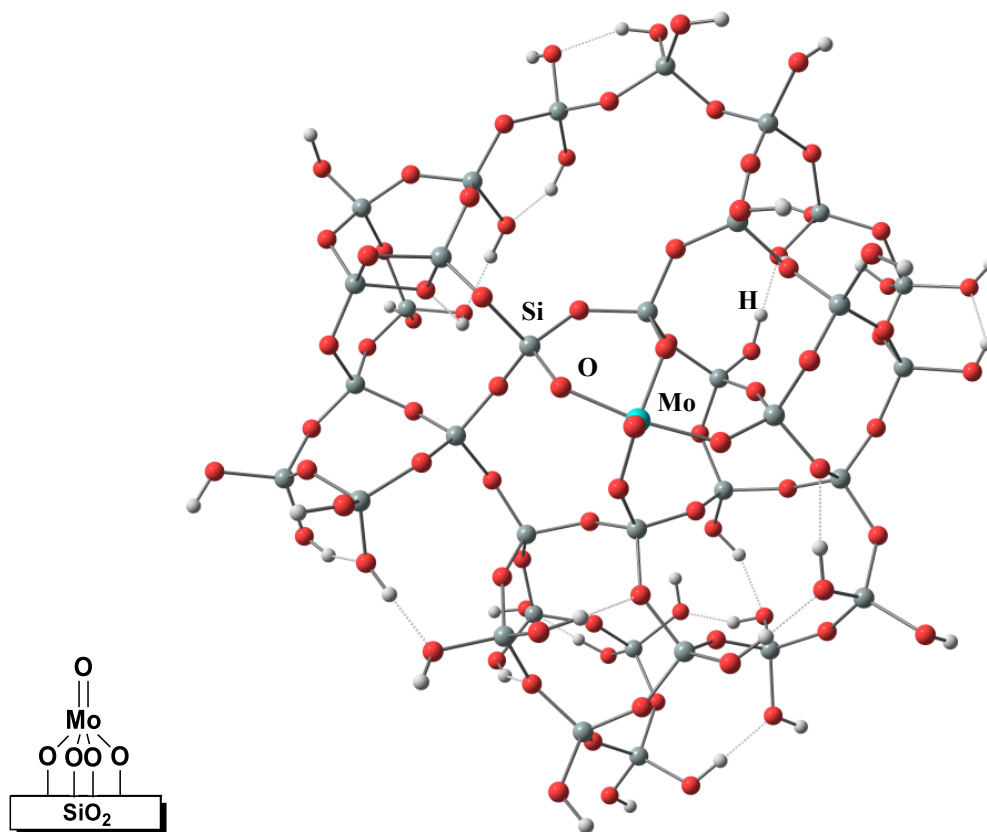
Akademickiego Centrum Komputerowego Cyfronet AGH. Do prezentacji graficznej otrzymanych struktur zastosowano program Materials Studio 6.0 [190].



Rysunek 4.3. Zoptymalizowane struktury form diokso Mo(VI) (C1-C3, C5, C6) i hydroksydiokso Mo(VI) (D1, D2) na odwodnionej powierzchni amorficznej krzemionki. Modele periodyczne.

4.1.2. Modele klasterowe

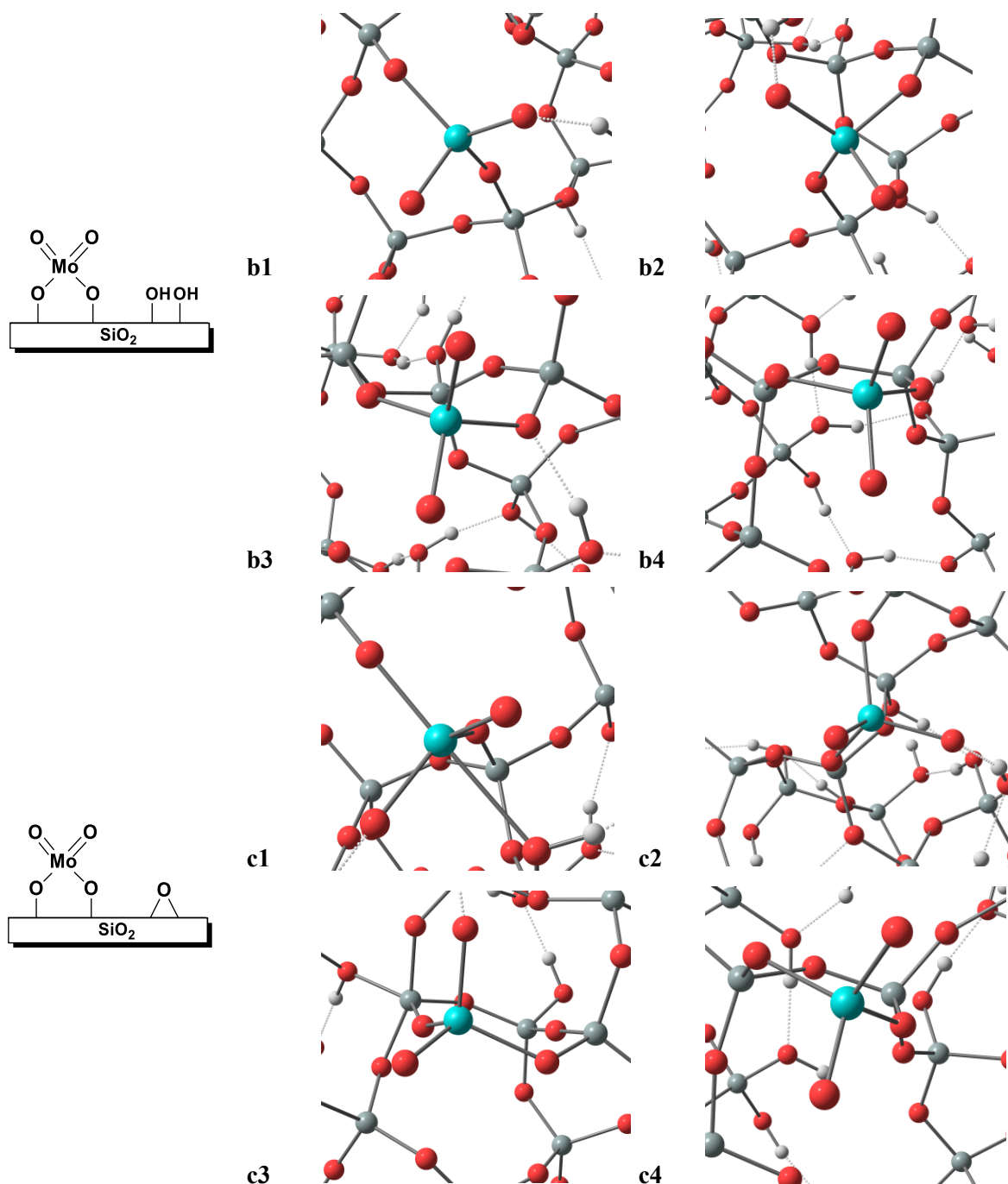
Modele klasterowe zostały przygotowane na bazie periodycznych modeli układów Mo(VI)/SiO₂ i W(VI)/SiO₂. Zerwane, na skutek wycięcia z periodycznej struktury klastra, wiązania wysycono poprzez wprowadzenie dodatkowych atomów wodoru (Rys. 4.4).



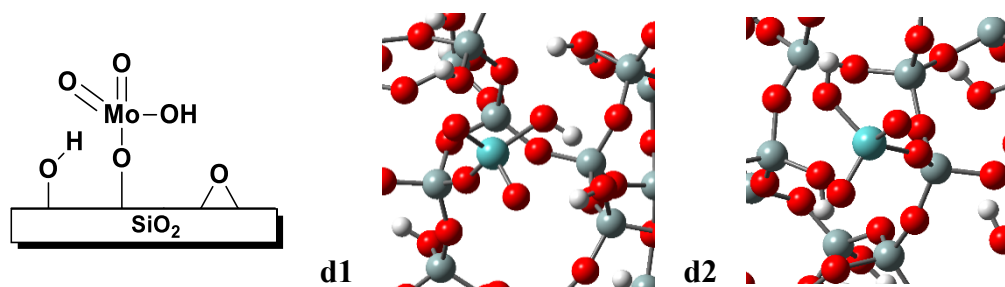
Rysunek 4.4. Zoptymalizowana struktura formy monookso Mo(VI) (**a1**) na odwodnionej powierzchni amorficznej krzemionki. Model klasterowy.

Przygotowane zostały, analogiczne do modeli periodycznych, modele klasterowe tlenkowych form monookso (**a1**) Mo(VI)/W(VI) oraz tlenkowych form diokso Mo(VI)/W(VI) osadzonych na częściowo uwodnionej (**b1-b4**) i odwodnionej (**c1-c4**) powierzchni SiO₂ (Rys. 4.4 i Rys. 4.5). Dla układów molibdenowych zaprojektowano również dwa modele klasterowe formy hydroksydiokso (**d1,d2**) (Rys. 4.6). Obliczenia prowadzono w dwóch seriach. W pierwszej serii wykonywano pełną optymalizację geometrii dla wszystkich zaproponowanych modeli, natomiast w drugiej serii obliczeń, dla przygotowanych modeli struktur monookso (**a1**) oraz diokso (**c1-c3**) tlenkowych form Mo(VI)/W(VI), optymalizację geometrii prowadzono przy zamrożonych pozycjach atomów tlenu i wodoru, znajdujących się w obszarach peryferyjnych klasterów (terminalne grupy OH). Modele te w dalszej części pracy będą określane jako usztywnione. Podobnie jak w przypadku periodycznego modelu **C4**, usztywniony model

klasterowy **c4**, również okazał się niestabilną formą diokso, a w wyniku optymalizacji zaproponowanej struktury otrzymywano bardziej stabilną strukturę **c1** formy diokso. Łącznie wykonano obliczenia dla 28 form powierzchniowych modeli Mo(VI)/SiO₂ i W(VI)/SiO₂.



Rysunek 4.5. Zoptymalizowane struktury form diokso Mo(VI) na częściowo uwodnionej (**b1-b4**) i odwodnionej (**c1-c4**) powierzchni amorficznej krzemionki. Modele klasterowe.



Rysunek 4.6. Zoptymalizowane struktury form hydroksydiokso Mo(VI) na powierzchni amorficznej krzemionki. Modele klasterowe.

We wszystkich obliczeniach klasterowych stosowano funkcjonal korelacyjno-wymienny PW91. Optymalizację geometrii badanych struktur przeprowadzono z zastosowaniem bazy z podwójnym wykładnikiem, wzbogaconej w funkcje polaryzacyjne, def2-SVP [191]. Obliczenia energii *single point* badanych układów wyznaczono z zastosowaniem bazy def2-TZVPP [191]. Częstość drgań oscylacyjnych oraz poprawki na entalpię swobodną wyznaczono w przybliżeniu rotatora sztywnego oraz oscylatora harmonicznego. Wyznaczone w ten sposób poprawki dodawano do energii wyliczonej na poziomie PW91/def2-TZVPP//PW91/def2-SVP, w celu estymowania wartości entalpii swobodnej każdego układu (G).

Obliczenia klasterowe były prowadzone z zastosowaniem programu Gaussian 09 [192], zainstalowanego na serwerach obliczeniowych Akademickiego Centrum Komputerowego Cyfronet AGH oraz Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej PK. Do prezentacji graficznej otrzymanych struktur zastosowano program GaussView 5.0 [193].

4.2. Wyniki i dyskusja

4.2.1. Analiza geometrii

4.2.1.1. Mo(VI)/SiO₂

W tabelach 4.1 – 4.4 zebrano obliczone wartości długości wiązań oraz kątów pomiędzy atomami dla poszczególnych modeli tlenkowych form molibdenu(VI) na powierzchni krzemionki. Wyznaczone parametry geometryczne badanych struktur odniesiono do opublikowanych danych eksperymentalnych [82,194,195] oraz innych teoretycznych obliczeń [69,86]. Dokładność stosowanej metodologii w przewidywaniu parametrów geometrycznych związków molibdenu została wcześniej zweryfikowana [69,196].

Długość wiązania Mo=O w analizowanych formach monookso (**A1**, **A2**, **a1**), zarówno dla modeli periodycznych, jak i klasterowych, charakteryzuje się zbliżoną wartością, równą odpowiednio 1.68 [Å] dla modelu **a1** i 1.69 [Å] dla modeli **A1** i **A2**. Podobnie jest w przypadku

obliczonych długości wiązań Mo-OSi, które wynoszą odpowiednio 1.90 – 1.97 [Å] dla modeli periodycznych i 1.88 – 1.95 [Å] dla modeli klasterowych. Wartości długości wiązań w modelach periodycznych są większe niż w przypadku modeli klasterowych. Jednak należy zwrócić w tym miejscu uwagę, że wartość długości wiązania Mo-OSi w przypadku modeli klasterowych usztywnionych (1.89 – 1.95 [Å]) jest większa niż dla modeli nieusztywnionych (1.88 – 1.93 [Å]) i zbliżona do obliczonych długości wiązań modeli periodycznych. Brak danych eksperymentalnych dla form monookso Mo(VI) uniemożliwia bezpośrednią weryfikację wyników, ale możliwe jest odniesienie się do teoretycznej pracy [86], w której autorzy badali tlenkowe struktury molibdenu na powierzchni SiO₂ z zastosowaniem modeli periodycznych. Pomimo użycia innego funkcjonału (PBE), różnice pomiędzy obliczonymi wartościami długości wiązań Mo=O i Mo-OSi, opublikowanymi w pracy [86] i otrzymanymi obecnie są rzędu zaledwie 0.01 [Å].

Tabela 4.1. Obliczone długości wiązań [Å] dla modeli periodycznych i klasterowych form monookso Mo(VI) na powierzchni amorficznej krzemionki oraz inne teoretyczne wyniki opublikowane w literaturze.

	A1	A2	a1	a1 ^a	Literatura [86]
d(Mo=O)	1.69	1.69	1.68	1.68	1.70
d(Mo-OSi)	1.90 - 1.97	1.93 - 1.97	1.88 - 1.93	1.89 - 1.95	1.92 - 1.98

^a usztywniony model klasterowy

Tabela 4.2. Obliczone długości wiązań [Å] i kąty pomiędzy wiązaniami [°] dla modeli periodycznych i klasterowych form hydroksydiokso Mo(VI) na powierzchni amorficznej krzemionki oraz inne teoretyczne wyniki opublikowane w literaturze.

	D1	D2	d1	d2	Literatura [86]
d(Mo=O)	1.71 1.71	1.71 1.72	1.71 1.71	1.70 1.70	1.72 – 1.73
d(Mo-OSi)	1.89	1.91	1.89	1.91	1.89
d(Mo-OH)	1.93	1.89	1.87	1.86	1.91
α(O=Mo=O)	106.7	108.2	106.5	106.8	108.3

W przypadku tlenkowej formy hydroksydiokso Mo(VI) (**D1**, **D2**, **d1**, **d2**), proponowanej w pracy [85] jako prekursor centrów aktywnych katalizatora metatezy olefin, obliczone długości wiązań Mo=O dla modeli periodycznych są minimalnie dłuższe (0.01 [Å]), niż w przypadku modeli klasterowych (Tabela 4.2). Wartości d(Mo-OSi) w obu typach modeli są takie same, natomiast obliczone długości wiązania Mo-OH są średnio większe dla modeli

periodycznych. W przypadku modelu **D2**, obliczona wartość kąta $O=Mo=O$ wynosi 108.2° i jest nieco większa niż w przypadku pozostałych modeli (średnio 106.7°). Wpływ na geometrię struktury powierzchniowej formy $Mo(VI)$ może mieć wiązanie wodorowe, powstające w wyniku oddziaływań pomiędzy powierzchniową grupą hydroksylową, a ligandem $-OH$ centrum aktywnego. Modele **D1** i **D2**, przewidują odległość $O\cdots H$ równą odpowiednio 1.88 i 1.90 [Å], natomiast modele **d1** i **d2**, 1.83, 1.89 i 1.74 [Å]. Otrzymane parametry geometryczne struktur hydroksydiokso $Mo(VI)$ są zbliżone do opublikowanych w literaturze wartości wyliczonych dla podobnych form na uwodnionej powierzchni krzemionki, reprezentowanych przez modele periodyczne. Nie jest zaskoczeniem, że lepszą zgodność obserwuje się w przypadku modeli periodycznych **D1** i **D2**.

W zależności od zaproponowanego modelu form diokso $Mo(VI)/SiO_2$ obserwuje się nieznaczne różnice w długości wiązania $Mo=O$ (Tabele 4.3 i 4.4). W przypadku struktur diokso osadzonych na częściowo uwodnionej powierzchni amorficznej SiO_2 , wartości te dla modeli periodycznych mieszczą się w zakresie 1.71 – 1.73 [Å], a dla modeli klasterowych są nieco mniejsze: 1.69 – 1.72 [Å]. W przypadku wiązania $Mo-OSi$ w zależności od zaproponowanego modelu struktury diokso, obserwuje się większe rozbieżności w długości wiązań i mieszczą się one w przedziale 1.84 – 1.92 [Å]. Generalnie, wyniki obliczeń modeli form diokso bardzo dobrze zgadzają się z opublikowanymi wynikami eksperymentalnych pomiarów EXAF [82,194,195] oraz innymi pracami teoretycznymi [69,86]. Zgodnie z przeprowadzonymi obliczeniami, na powierzchni amorficznej krzemionki tlenkowe formy $Mo(VI)$ mają konfigurację tetraedryczną. Obliczona wartość kąta $O=Mo=O$ średnio wynosi 107.5° i jest ona zbliżona do wartości kąta $O=Mo=O$ opublikowanej w pracy [86] (Tabela 4.3).

Podobnie jak w przypadku modeli form hydroksydiokso, wpływ na geometrię powierzchniowych struktur diokso $Mo(VI)$ może mieć obecność wiązań wodorowych pomiędzy sąsiednimi grupami hydroksylowymi a ligandami okso. Modele periodyczne (**B3**, **C3**) przewidują odległość $O\cdots H$ w zakresie 1.89 – 2.13 [Å], z kolei dla modeli klasterowych (**b1**, **b2**, **c1-c3**), obliczone długości $O\cdots H$ są krótsze i znajdują się w zakresie 1.73 – 1.89 [Å]. W pozostałych modelach struktur diokso nie wykazano formowania się wiązań wodorowych pomiędzy ligandem $=O$ centrum metalicznego, a powierzchniową grupą $-OH$, zatem struktury te charakteryzują się niezaburzoną konfiguracją tetraedryczną.

Tabela 4.3. Obliczone długości wiązań [Å] i kąty pomiędzy wiązaniami [$^{\circ}$] dla modeli periodycznych form diokso Mo(VI) na powierzchni amorficznej krzemionki oraz odpowiednie wartości eksperymentalne i teoretyczne opublikowane w literaturze.

	B1	B2	B3	B4	C1	C2	C3	C5	C6	Literatura	
										Dośw. [82,194,195]	Teor. [69,86]
d(Mo=O)	1.71 1.71	1.71 1.72	1.72 1.73	1.71 1.72	1.71 1.71	1.71 1.71	1.71 1.73	1.71 1.73	1.71 1.71	1.65 - 1.70	1.69 - 1.74
d(Mo-OSi)	1.89 1.90	1.89 1.90	1.85 1.89	1.89 1.90	1.89 1.90	1.90 1.91	1.87 1.89	1.89 1.90	1.91 1.91	1.86 - 1.98	1.89 - 1.90
$\alpha(\text{O}=\text{Mo}=\text{O})$	107.8	107.1	108.7	107.8	107.7	106.8	108.8	106.5	107.3	-	107.8

Tabela 4.4. Obliczone długości wiązań [Å] i kąty pomiędzy wiązaniami [$^{\circ}$] dla poszczególnych modeli klasterowych form diokso Mo(VI) na powierzchni amorficznej krzemionki oraz odpowiednie wartości eksperymentalne i teoretyczne opublikowane w literaturze.

	b1	b2	b3	b4	c1	c2	c3	c4	model usztywniony			Literatura	
									c1	c2	c3	Dośw. [82,194,195]	Teor. [69]
d(Mo=O)	1.69 1.72	1.69 1.71	1.69 1.69	1.69 1.70	1.70 1.72	1.69 1.71	1.70 1.72	1.69 1.70	1.70 1.71	1.69 1.70	1.70 1.71	1.65 - 1.70	1.69 - 1.73
d(Mo-OSi)	1.87 1.89	1.87 1.87	1.87 1.92	1.88 1.89	1.90 1.90	1.86 1.88	1.84 1.90	1.89 1.91	1.87 1.88	1.88 1.89	1.85 1.89	1.86 - 1.98	1.85 - 1.91
$\alpha(\text{O}=\text{Mo}=\text{O})$	104.8	107.7	107.2	107.8	111.0	107.9	108.8	107.3	107.9	105.7	108.4	-	-

4.2.1.2. W(VI)/SiO₂

W tabelach 4.5-4.7 zebrano obliczone wartości długości wiązań oraz kątów pomiędzy atomami dla poszczególnych modeli tlenkowych form wolframu(VI) na powierzchni amorficznej krzemionki. Brak odpowiednich danych eksperymentalnych dla tego układu uniemożliwia bezpośrednią weryfikację otrzymanych parametrów geometrycznych.

Tabela 4.5. Obliczone długości wiązań [Å] dla modeli periodycznych i klasterowych form monookso W(VI) na powierzchni amorficznej SiO₂.

	A1	A2	a1	a1 ^a
d(W=O)	1.71	1.71	1.71	1.71
d(W-OSi)	1.90 - 1.96	1.91 - 1.96	1.89 - 1.94	1.91 - 1.95

^a model klasterowy usztywniony

W przypadku form monookso układów W(VI) (**A1**, **A2**, **a1**) przewidywana długość wiązania W=O jest taka sama dla modeli periodycznych oraz klasterowych (1.71 [Å]). Pewną niewielką zmienność zaobserwowano dla wiązań W-OSi. Modele periodyczne przewidują długość wiązania W-OSi rzędu 1.90 – 1.96 [Å]. W przypadku modelu klasterowego nieusztywnionego, obliczona długość wiązań W-OSi wynosiła 1.89 – 1.94 [Å]. Z kolei model klasterowy usztywniony przewiduje długość wiązania W-OSi rzędu 1.91 – 1.95 [Å] i wartość ta jest zbliżona do obliczonych długości wiązań w modelach **A1** i **A2**.

Zarówno modele periodyczne jak i klasterowe form diokso W(VI) przewidują większe rozbieżności w długościach wiązań W=O oraz W-OSi (Tabele 4.6, 4.7). Obliczona wartość długości wiązania W=O w przypadku modeli periodycznych mieści się w zakresie 1.72 – 1.76 [Å], dla nieusztywnionych modeli klasterowych 1.72 – 1.75 [Å], a dla usztywnionych modeli klasterowych 1.72 – 1.74 [Å]. Wszystkie trzy grupy modeli przewidują również zbliżone zakresy wartości d(W-OSi), które wynosiły odpowiednio: 1.84 – 1.91 [Å] (modele periodyczne), 1.85 – 1.93 [Å] (nieusztywnione modele klasterowe) i 1.86 – 1.91 [Å] (usztywnione modele klasterowe). Przeprowadzone obliczenia wykazały, że tlenkowe formy W(VI) również charakteryzują się strukturą tetraedryczną. Obliczona średnia wartość kąta O=W=O wynosi odpowiednio 108.1° i 107.1° dla modeli periodycznych i klasterowych.

Tabela 4.6. Obliczone długości wiązań [Å] i kąty pomiędzy wiązaniami [$^{\circ}$] dla poszczególnych modeli periodycznych tlenkowych form W(VI) na powierzchni amorficznej krzemionki.

	B1	B2	B3	B4	C1	C2	C3
d(W=O)	1.73 1.73	1.72 1.76	1.74 1.74	1.73 1.75	1.73 1.73	1.73 1.73	1.73 1.74
d(W-OSi)	1.88 1.89	1.87 1.87	1.84 1.90	1.88 1.89	1.88 1.89	1.89 1.91	1.86 1.89
$\alpha(\text{O}=\text{W}=\text{O})$	107.8	107.3	109.2	108.8	107.9	106.8	109.1

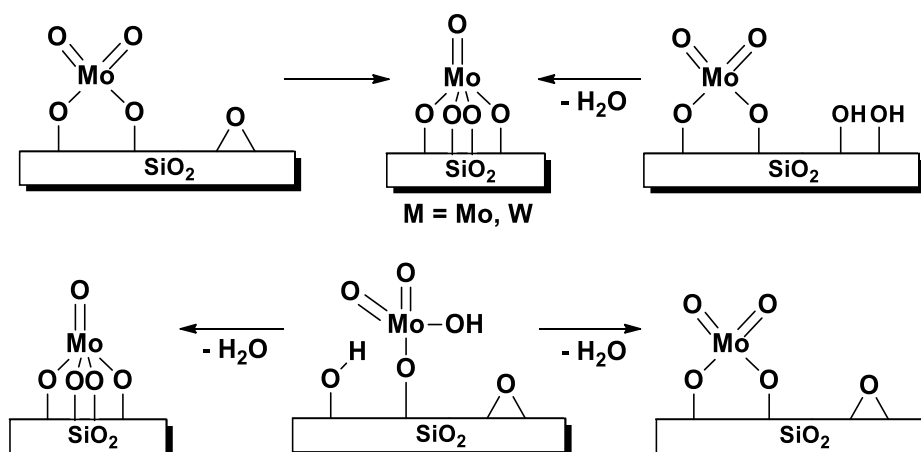
Tabela 4.7. Obliczone wartości wiązań [Å] i kąty pomiędzy wiązaniami [$^{\circ}$] dla poszczególnych modeli klasterowych tlenkowych form W(VI) na powierzchni amorficznej krzemionki.

	b1	b2	b3	b4	c1	c2	c3	c4	model usztywniony		
									c1	c2	c3
d(W=O)	1.73 1.74	1.72 1.74	1.72 1.72	1.73 1.73	1.73 1.75	1.72 1.74	1.72 1.75	1.72 1.72	1.72 1.74	1.72 1.72	1.73 1.74
d(W-OSi)	1.87 1.92	1.88 1.89	1.89 1.93	1.90 1.91	1.91 1.93	1.88 1.89	1.85 1.91	1.91 1.92	1.88 1.89	1.90 1.91	1.86 1.91
$\alpha(\text{O}=\text{W}=\text{O})$	103.6	105.9	106.6	107.6	111.1	107.3	108.2	107.5	107.5	104.9	108.1

Podobnie jak w przypadku układów Mo(VI)/SiO₂, niektóre z modeli struktur diokso W(VI)/SiO₂ przewidują obecność wiązań wodorowych pomiędzy powierzchniowymi grupami hydroksylowymi a ligandami okso. Modele periodyczne (**B2-B4**, **C3**) przewidują odległość O...H w zakresie 1.78 – 2.05 [Å], z kolei modele klasterowe (**b1**, **b2**, **c1-c3**), przewidują krótsze długości O...H, znajdujące się w zakresie 1.74 – 1.98 [Å].

4.2.2. Względna stabilność termodynamiczna

Teoretyczne badania względnej stabilności termodynamicznej monomerycznych struktur tlenkowych M(VI)/SiO₂ (M = Mo, W) miały na celu sprawdzenie, która z proponowanych form powierzchniowych M(VI) jest termodynamicznie bardziej stabilna, a co za tym idzie, będzie dominującą strukturą na powierzchni amorficznej krzemionki. Rozpatrywane reakcje zostały przedstawione na rysunku 4.7.

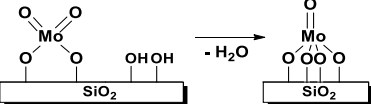
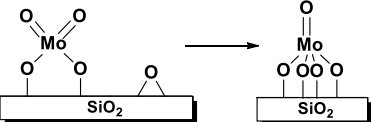


Rysunek 4.7. Schemat rozpatrywanych reakcji dehydratacji i konwersji form diokso do monookso oraz reakcji dehydratacji form hydroksydiokso do form monookso i diokso.

4.2.2.1. Mo(VI)/SiO₂

W tabeli 4.8 przedstawiono wartości energii (ΔE) w $T = 0$ K dla rozpatrywanych, z zastosowaniem modeli periodycznych, reakcji dehydratacji form diokso Mo(VI) osadzonych na częściowo uwodnionej amorficznej SiO₂ (**B1 – B4**) oraz bezpośredniej konwersji form diokso osadzonych na bardziej odwodnionej powierzchni amorficznej SiO₂ (**C1 – C6**) do form monookso Mo(VI) (**A1, A2**). Z kolei w tabeli 4.9 przedstawiono wartości energii (ΔE) w $T = 0$ K oraz entalpii swobodnej (ΔG) w $T = 473, 673, 873$ i 1073 K dla rozpatrywanych reakcji, z zastosowaniem modeli klasterowych.

Tabela 4.8. Obliczona wartość energii (ΔE) w $T = 0$ K dla reakcji konwersji form diokso Mo(VI) do form monookso – obliczenia periodyczne.

				
				
reakcja	ΔE [kJ/mol]	reakcja	ΔE [kJ/mol]	
B1 \rightarrow A1 + H ₂ O	36	B1 \rightarrow A2 + H ₂ O	292	
B2 \rightarrow A1 + H ₂ O	36	B2 \rightarrow A2 + H ₂ O	292	
B3 \rightarrow A1 + H ₂ O	29	B3 \rightarrow A2 + H ₂ O	285	
B4 \rightarrow A1 + H ₂ O	4	B4 \rightarrow A2 + H ₂ O	260	
C1 \rightarrow A1	-50	C1 \rightarrow A2	206	
C2 \rightarrow A1	-168	C2 \rightarrow A2	88	
C3 \rightarrow A1	-375	C3 \rightarrow A2	-119	
C5 \rightarrow A1	-89	C5 \rightarrow A2	168	
C6 \rightarrow A1	-50	C6 \rightarrow A2	206	

Na podstawie wyliczonych wartości energii stwierdzono, że reakcje dehydratacji częściowo uwodnionych form diokso (**B1 – B4**) do form monookso (**A1, A2**) są reakcjami

o charakterze endotermicznym. W przypadku konwersji odwodnionych form diokso (**C1** – **C3**, **C5**, **C6**), do formy monookso **A1** mamy do czynienia z reakcjami egzotermicznymi. Natomiast w przypadku reakcji konwersji form diokso serii **C**, do formy monookso **A2**, w większości przypadków są to reakcje o charakterze endotermicznym. Wynika to z dużej różnicy energii pomiędzy formą monookso **A1** a **A2** (256 kJ/mol), która związana jest z różnym umiejscowieniem obu struktur na powierzchni. Generalnie, na powierzchni amorficznej krzemionki więcej jest miejsc, w których mogą powstawać formy diokso Mo(VI), a mniej dogodnych miejsc, w których mogą powstawać formy monookso Mo(VI), tworzące cztery wiązania Mo-O-Si. Tylko w niektórych miejscach mogą się uformować stabilne formy monookso, jak **A1**. Z tego powodu można przewidywać, że forma diokso będzie dominującą strukturą znajdujących się na powierzchni SiO₂ tlenkowych związków Mo(VI).

Tabela 4.9. Obliczona wartość energii (ΔE) w $T = 0$ K oraz entalpii swobodnej (ΔG) w $T = 473, 673, 873$ i 1073 K dla reakcji konwersji form diokso Mo(VI) do form monookso – obliczenia klasterowe.

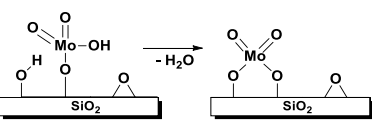
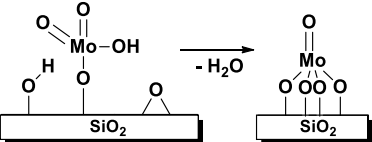
reakcja	ΔE [kJ/mol]	ΔG_{473} [kJ/mol]	ΔG_{673} [kJ/mol]	ΔG_{873} [kJ/mol]	ΔG_{1073} [kJ/mol]
b1 → a1 + H ₂ O	43	-55	-95	-135	-174
b2 → a1 + H ₂ O	90	8	-26	-58	-90
b3 → a1 + H ₂ O	116	30	-5	-40	-75
b4 → a1 + H ₂ O	97	-1	-41	-80	-120
model nieusztyniony					
c1 → a1	2	-17	-25	-34	-42
c2 → a1	-86	-100	-107	-114	-121
c3 → a1	-174	-185	-191	-196	-201
c4 → a1	88	51	32	13	-6
model usztyniony					
c1 → a1	-43	-9	10	29	49
c2 → a1	-162	-137	-127	-116	-106
c3 → a1	-504	-473	-463	-453	-443

W przypadku modeli klasterowych, reakcja dehydratacji częściowo uwodnionych form diokso (**b1** – **b4**) do formy monookso (**a1**), podobnie jak w przypadku modeli periodycznych, jest endotermiczna. Jednak różnice w obliczonych wartościach energii są większe niż w przypadku modeli periodycznych (Tabela 4.9). Wartości energii reakcji (ΔE) bezpośredniej

konwersji form diokso serii **c**, do formy monookso **a1**, odbiegają od obliczonych wartości ΔE dla analogicznych reakcji rozpatrywanych z zastosowaniem modeli periodycznych. Część z nich ma charakter endo-, część zaś egzotermiczny. Można zauważyć, że obliczenia przeprowadzone dla usztywnionych modeli klasterowych przewidują wartości energii reakcji zbliżone do tych uzyskanych dla modeli periodycznych.

Wartości entalpii swobodnej (ΔG) w zależności od temperatury, w której prowadzona jest reakcja, zostały zaprezentowane w tabeli 4.9. Na podstawie przedstawionych wyników obliczeń można stwierdzić, że w wysokich temperaturach struktura monookso **a1** jest termodynamicznie bardziej stabilna niż rozpatrywane struktury diokso. Wyjątek stanowi tylko struktura **c1** klasterowego modelu usztywnionego, w przypadku której analiza zmiany ΔG reakcji konwersji w temperaturach powyżej 673 K, wskazuje że jest ona stabilniejsza od **a1**. Generalnie, uzyskane wyniki obliczeń wskazują na to, że względna stabilność poszczególnych struktur tlenkowych Mo(VI) silnie związana jest z miejscem ich występowania na powierzchni nośnika, zatem struktury monookso i diokso mogą występować wspólnie na powierzchni krzemionki.

Tabela 4.10. Obliczona wartość energii (ΔE) w $T = 0$ K i entalpii swobodnej w $T = 873$ K (ΔG_{873}) dla reakcji konwersji form hydroksydiokso Mo(VI) do form diokso i monookso – obliczenia periodyczne i klasterowe.

	reakcja	ΔE [kJ/mol]	reakcja	ΔE [kJ/mol]	ΔG_{873} [kJ/mol]
	D1 → C1 + H ₂ O	12	d1 → c1 + H ₂ O	-30	-78
	D2 → C1 + H ₂ O	15	d2 → c1 + H ₂ O	-26	-89
	D1 → C5 + H ₂ O	51	-	-	-
	D2 → C5 + H ₂ O	54	-	-	-
	D1 → A1 + H ₂ O	-37	d1 → a1 + H ₂ O	-28	-112
	D2 → A1 + H ₂ O	-34	d2 → a1 + H ₂ O	-24	-123
	D1 → A2 + H ₂ O	219	-	-	-
	D2 → A2 + H ₂ O	222	-	-	-

W tabeli 4.10 zostały przedstawione wartości energii (ΔE) w $T = 0$ K i entalpii swobodnej (ΔG_{873}) w $T = 873$ K dla reakcji dehydratacji form hydroksydiokso Mo(VI) do form diokso oraz monookso. Na podstawie przeprowadzonych obliczeń można stwierdzić, że względna stabilność termodynamiczna rozpatrywanych form hydroksydiokso zależy od zastosowanego modelu powierzchni ciała stałego, warunków w których prowadzona jest reakcja oraz, w niewielkim stopniu, od miejsca występowania na powierzchni SiO₂ formy Mo(VI). Generalnie, analizując tylko ΔE rozpatrywanych reakcji konwersji wydawać by się mogło,

że formy hydroksydiokso Mo(VI) będą energetycznie uprzywilejowane względem form diokso oraz niestabilnej formy monookso **A2**. Jednak biorąc pod uwagę entalpię swobodną, widoczne jest że formy hydroksydiokso w wyższych temperaturach, a więc w warunkach kalcynacji katalizatora MoO₃/SiO₂ nie są termodynamicznie stabilne.

4.2.2.2. W(VI)/SiO₂

W tabeli 4.11 przedstawiono wartości energii (ΔE) w $T = 0$ K dla rozpatrywanych, z zastosowaniem modeli periodycznych, reakcji dehydratacji form diokso W(VI) osadzonych na częściowo uwodnionej amorficznej SiO₂ (**B1** – **B4**) oraz bezpośredniej konwersji form diokso osadzonych na bardziej odwodnionej powierzchni amorficznej SiO₂ (**C1** – **C3**) do form monookso W(VI) (**A1**, **A2**). Z kolei w tabeli 4.12 przedstawiono wartości energii (ΔE) w $T = 0$ K oraz entalpii swobodnej (ΔG) w $T = 473$, 673 , 873 i 1073 K dla rozpatrywanych reakcji, z zastosowaniem modeli klasterowych.

Tabela 4.11. Obliczona wartość energii (ΔE) w $T = 0$ K dla reakcji konwersji form diokso W(VI) do form monookso – obliczenia periodyczne.

	ΔE [kJ/mol]	reakcja	ΔE [kJ/mol]
	-4	B1 → A1 + H ₂ O	B1 → A2 + H ₂ O
		B2 → A1 + H ₂ O	B2 → A2 + H ₂ O
		B3 → A1 + H ₂ O	B3 → A2 + H ₂ O
		B4 → A1 + H ₂ O	B4 → A2 + H ₂ O
	-88	C1 → A1	C1 → A2
		C2 → A1	C2 → A2
		C3 → A1	C3 → A2

Obliczone wartości energii reakcji dehydratacji (**B1-B4**) oraz konwersji (**C1-C3**) tlenkowych form diokso W(VI), do formy monookso **A1**, wskazują na to, że obie rozpatrywane reakcje mają charakter egzotermiczny. Natomiast analogiczne reakcje dehydratacji i konwersji form diokso W(VI) do mniej stabilnej termodynamicznie formy monookso **A2** są w większości endotermiczne. Wyjątkiem jest przemiana termodynamicznie niestabilnej formy diokso **C3**. Porównując wyniki otrzymane dla modeli WO₃/SiO₂ z obliczeniami wykonanymi dla modeli MoO₃/SiO₂ (Tabela 4.8), można zauważyć większą preferencję termodynamiczną dla struktury monookso W(VI), w porównaniu ze strukturą monookso Mo(VI). Jednak ogólne wnioski, co do stabilności poszczególnych form tlenkowych W(VI) na powierzchni SiO₂ są podobne do

wniosków wyciągniętych dla analogicznych tlenkowych form Mo(VI). Mianowicie, forma monookso W(VI) może być stabilniejszą strukturą, niż forma diokso, jeżeli lokalna struktura nośnika, będzie sprzyjała powstawaniu czterech wiązań $\equiv\text{Si-O-W}$, jak to ma miejsce w przypadku modelu **A1**. Jednak biorąc pod uwagę, że na powierzchni krzemionki mało jest miejsc sprzyjających powstawaniu stabilnej formy monookso typu **A1**, a więcej takich, gdzie może powstawać tylko struktura diokso, wymagająca jedynie dwóch wiązań $\equiv\text{Si-O-W}$, należy spodziewać się, że formy monookso i diokso będą współistniały na powierzchni krzemionki.

Podobnie, jak w przypadku obliczeń struktur tlenkowych Mo(VI), przeprowadzonych z udziałem klasterowych modeli $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, prognozowana energia reakcji (ΔE) dehydratacji form diokso W(VI) serii **b** oraz bezpośredniej konwersji form diokso W(VI) serii **c**, do formy monookso (**a1**) (Tabela 4.12), zależy od rodzaju zastosowanego modelu klasterowego. Obliczenia wykonane z użyciem usztywnionych modeli klasterowych form W(VI) przewidują wartości ΔE bardziej zbliżone do tych uzyskanych dla modeli periodycznych, natomiast obliczone wartości ΔE , dla w pełni relaksowanych modeli klasterowych, znacznie bardziej odbiegają od wyników obliczeń periodycznych, a w przypadku obliczeń wykonanych dla serii **b** obserwuje się zmianę znaku ΔE .

Tabela 4.12. Obliczona wartość energii (ΔE) w $T = 0$ K oraz entalpii swobodnej (ΔG) w $T = 473, 673, 873$ i 1073 K dla reakcji konwersji form diokso W(VI) do form monookso – obliczenia klasterowe.

reakcja	ΔE [kJ/mol]	ΔG_{473} [kJ/mol]	ΔG_{673} [kJ/mol]	ΔG_{873} [kJ/mol]	ΔG_{1073} [kJ/mol]
b1 \rightarrow a1 + H ₂ O	29	-52	-82	-112	-141
b2 \rightarrow a1 + H ₂ O	53	-26	-57	-88	-118
b3 \rightarrow a1 + H ₂ O	69	-18	-54	-90	-125
b4 \rightarrow a1 + H ₂ O	52	-44	-83	-121	-160
model nieusztywniony					
c1 \rightarrow a1	-26	-43	-51	-59	-68
c2 \rightarrow a1	-122	-131	-135	-140	-145
c3 \rightarrow a1	-212	-223	-229	-234	-239
c4 \rightarrow a1	42	6	-11	-30	-49
model usztywniony					
c1 \rightarrow a1	-83	-47	-28	-8	13
c2 \rightarrow a1	-203	-162	-144	-124	-105
c3 \rightarrow a1	-549	-519	-509	-499	-490

Analizując entalpię swobodną (ΔG) reakcji dla różnych temperatur (Tabela 4.12) można stwierdzić, że niezależnie od zastosowanego modelu klasterowego struktura monookso **a1** tlenkowej formy W(VI) jest termodynamicznie bardziej stabilna niż rozpatrywane struktury diokso. Wyjątkiem, podobnie jak w przypadku form Mo(VI), jest struktura **c1** (usztyniony model klasterowy), która jest bardziej stabilna w wysokich temperaturach (około 1073 K) oraz struktura **c4**, stabilniejsza od **a1** w niskich temperaturach. Porównując te wyniki z analogicznymi obliczeniami klasterowymi dla układu $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ (Tabela 4.9), można potwierdzić większą preferencję termodynamiczną dla form monookso W(VI) na krzemionce, w porównaniu z formami monookso Mo(VI).

4.2.3. Analiza częstości drgań oscylacyjnych

4.2.3.1. Mo(VI)/SiO₂

W tabelach 4.13 (modele periodyczne) i 4.14 (modele klasterowe) zamieszczono wyliczone wartości częstości drgań oscylacyjnych dla monomerycznych form tlenkowych molibdenu(VI) na powierzchni częściowo uwodnionej (**B1 – B4**, **b1 – b4**) i odwodnionej (**C1 – C3**, **C5**, **C6**, **c1 – c4**, **D1**, **D2**, **d1**, **d2**) amorficznej krzemionki. Otrzymane wyniki porównano z dostępnymi w literaturze danymi eksperymentalnymi [82,85,194,195] oraz teoretycznymi [69,86].

W zależności od zastosowanego modelu, badane struktury monookso $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ (**A1**, **A2**, **a1**), przewidują występowanie drgań rozciągających $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ w zakresie 981 – 1024 cm^{-1} . Obserwuje się bardzo dobrą zgodność uzyskanych wyników z eksperymentalnym pasmem ramanowskim przypisywanym izolowanym formom monookso Mo(VI) w układzie $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ (1020 cm^{-1}) [82,194,195] oraz z innymi obliczeniami teoretycznymi (999 – 1030 cm^{-1}) [69,86]. Z kolei wszystkie badane struktury diokso przewidują występowanie symetrycznych drgań rozciągających $\nu_s(\text{O}=\text{Mo}=\text{O})$ w zakresach 983 – 1012 cm^{-1} (modele periodyczne) i 984 – 1023 cm^{-1} (modele klasterowe). Prace [82,194,195] wskazują, że dla struktur diokso drgania te występują w zakresie 976 – 991 cm^{-1} . Zatem zarówno modele periodyczne, jak i modele klasterowe przewidują występowanie drgań $\nu_s(\text{O}=\text{Mo}=\text{O})$ przy nieco większych wartościach liczby falowej w porównaniu do danych doświadczalnych. Inne prace teoretyczne [69,86], przewidują występowanie drgań $\nu_s(\text{O}=\text{Mo}=\text{O})$ w podobnym zakresie (987 – 1002 cm^{-1}). W przypadku drgań $\nu_{as}(\text{O}=\text{Mo}=\text{O})$, $\nu_s(\text{Mo}-\text{O}-\text{Si})$ i $\sigma(\text{O}=\text{Mo}=\text{O})$ otrzymano dobrą zgodność z danymi doświadczalnymi (Tabele 4.13 i 4.14). Spośród badanych struktur hydroksydiokso (**D1**, **D2**, **d1**, **d2**), tylko model periodyczny **D2** przewiduje występowanie

Tabela 4.13. Obliczone i eksperymentalne wartości częstości drgań oscylacyjnych [cm^{-1}] dla izolowanych form tlenkowych molibdenu(VI) na powierzchni krzemionki – obliczenia periodyczne. Zastosowano współczynnik skalowania = 0.9758 [69].

diokso Mo(VI)/SiO ₂						monookso Mo(VI)/SiO ₂	
model	$\nu_s(\text{O}=\text{Mo}=\text{O})$	$\nu_{as}(\text{O}=\text{Mo}=\text{O})$	$\nu_s(\text{Mo}-\text{O}-\text{Si})$	$\sigma(\text{O}=\text{Mo}=\text{O})$	$\nu_s(\text{MoO}-\text{H})$	model	$\nu(\text{Mo}=\text{O})$
B1-B4	983 – 1011	937 – 968	912 – 939	337 – 343	-	A1, A2	981, 1021, 1024
C1-C3, C5, C6	988 – 1012	969 – 971	931 – 933	334 – 338	-		
D1, D2	998, 1004	968, 971	902, 929	327, 353	3364, 3663		
Dośw. [82,85,194,195]	976 – 991	965 – 975	932	357 – 364	3620	Dośw. [82,194,195]	1020
Obl. [69,86]	991, 997	969, 965	936	332	-	Obl. [69]	1027, 1024

Tabela 4.14. Obliczone i eksperymentalne wartości częstości drgań oscylacyjnych [cm^{-1}] dla izolowanych form tlenkowych molibdenu(VI) na powierzchni krzemionki – obliczenia klasterowe. Zastosowano współczynnik skalowania = 0.9804 [69].

diokso Mo(VI)/SiO ₂						monookso Mo(VI)/SiO ₂	
model	$\nu_s(\text{O}=\text{Mo}=\text{O})$	$\nu_{as}(\text{O}=\text{Mo}=\text{O})$	$\nu_s(\text{Mo}-\text{O}-\text{Si})$	$\sigma(\text{O}=\text{Mo}=\text{O})$	$\nu_s(\text{MoO}-\text{H})$	model	$\nu(\text{Mo}=\text{O})$
1b-4b	998 – 1006	966 – 980	859 – 954	333 – 359	-	1a	1017
c1-c4	993 – 1023	950 – 977	893 – 960	330 – 347	-		
d1, d2	984, 1002	966, 968	910, 922	359, 343	3391, 3252		
Dośw. [82,194,195]	976 – 991	965 – 975	932	357 – 364	3620[85]	Dośw. [82,194,195]	1020
Obl. [69]	987 – 1002	939 – 975	857 – 941	328 – 350	-	Obl. [69]	999 – 1030

drżania rozciągającego $\nu_s(\text{MoO-H})$ w zakresie zbliżonym do podanej wartości eksperymentalnej (3620 cm^{-1}) [85], tj. przy 3663 cm^{-1} . Dla modeli **D1**, **d1** i **d2**, w zakresie $3600 - 3700\text{ cm}^{-1}$, obserwowano tylko występowanie drgań $\nu(\text{SiO-H})$ powierzchniowych grup hydroksylowych – w pracy [85] drżania te występują przy 3745 cm^{-1} . Natomiast modele te przewidują występowanie drgań $\nu_s(\text{MoO-H})$ przy znacznie mniejszym zakresie liczby falowej, tj. $3252 - 3391\text{ cm}^{-1}$.

4.2.3.2. W(VI)/SiO₂

W przypadku układów W(VI)/SiO₂ konieczne było wyznaczenie współczynnika skalującego metodą najmniejszych kwadratów, w celu walidacji metody teoretycznej oraz późniejszej interpretacji wyników dla struktur powierzchniowych W(VI). W związku z tym wykonano obliczenia dla referencyjnych związków wolframu (VI) w fazie gazowej, tj.: WO₂Br₂, WOF₄, WO₂Cl₂, WOCl₄ i WO₂(OH)₂. Związki WOX₄ odpowiadają powierzchniowej formie monookso o strukturze piramidy kwadratowej, a związki WO₂X₂ i WO₂(OH)₂ odpowiadają tetraedrycznej formie diokso. Obliczone parametry geometryczne oraz częstości drgań oscylacyjnych porównano z dostępnymi w literaturze danymi [197–210] (Tabela 4.15 i 4.16).

Obliczone długości wiązań i wartości kątów dla związków WO₂X₂, WOX₄ i WO₂(OH)₂ są zbliżone do danych eksperymentalnych przedstawionych w innych pracach [201,202,205,208,209]. W przypadku obliczeń klasterowych, obliczone długości wiązania W=O cząsteczki WO₂Br₂ są minimalnie przeszacowane o 0.006 Å . Większą różnicę obserwuje się dla cząsteczki WOF₄ (0.029 Å), natomiast w przypadku cząsteczki WOCl₄, odliczona długość wiązania W=O jest – w zależności od wybranej wartości referencyjnej – niedoszacowana o 0.037 Å [201] lub minimalnie przeszacowana o 0.007 Å [202]. Różnica pomiędzy wynikami obliczeń periodycznych, a klasterowych jest minimalna i jest równa 0.001 Å . W przypadku wiązań typu W-X, zakres odchyłań mieści się w przedziale od 0.023 do 0.053 Å . Dla cząsteczek WO₂Br₂ i WOF₄, wiązanie W-X jest przeszacowane, natomiast dla cząsteczki WOCl₄ ponownie, w zależności od wyboru wartości referencyjnej, obliczona wartość wiązania może być niedoszacowana o 0.053 Å [201] lub przeszacowana o 0.036 Å [202]. Obliczone wartości kątów O=W=O, X-W-X oraz O=W-X w większości przypadków bardzo dobrze zgadzają się z danymi podanymi w literaturze, a obserwowane różnice mieszczą się w przedziale od 0.26 do 1 ° . Teoretycznie wyznaczone wartości drgań rozciągających W=O dla referencyjnych związków w fazie gazowej po uwzględnieniu wyznaczonego współczynnika skalowania, są zbliżone do danych eksperymentalnych (Tabela 4.16),

Tabela 4.15. Obliczone i eksperymentalne wartości długości wiązań [Å] i kątów pomiędzy wiązaniami [°] dla badanych związków referencyjnych wolframu w fazie gazowej.

związek		obl. ^a	obl. ^b	Literatura [201,202,205,208,209]	
WO ₂ Br ₂	W=O	1.716	1.715	1.710(6)	1.711(3)
	W-Br	2.425	2.425	2.398(5)	2.402(3)
	O=W=O	106.3	106.3	110.8(2.0)	106.0(18)
	Br-W-Br	114.9	114.9	113.9(1.0)	114.2(7)
WOF ₄	W=O	1.695	1.695	1.666±0.007	
	W-F	1.870	1.870	1.847±0.002	
	O=W-F	104.9	104.8	104.8±0.6	
	F-W-F	86.2	86.2	86.2±0.3	
WO ₂ Cl ₂	W=O	1.715	1.714	-	
	W-Cl	2.281	2.281	-	
	O=W=O	105.9	106.0	-	
	Cl-W-Cl	115.3	115.3	-	
WOCl ₄	W=O	1.693	1.694	1.73±0.01	1.686±0.011
	W-Cl	2.317	2.316	2.37±0.01	2.281±0.003
	O=W-Cl	103.6	103.6	104±1	102.4±1.3
	Cl-W-Cl	86.8	86.8	86±1	

^a obliczenia PW91/def2-SVP.^b obliczenia periodyczne PW91.**Tabela 4.16.** Obliczone i eksperymentalne wartości częstości drgań oscylacyjnych [cm⁻¹] dla badanych związków referencyjnych wolframu w fazie gazowej.

związek		obl. ^a	obl. ^b	Literatura [197–200,203,204,206,207,210]			
WO ₂ Br ₂	ν _s	1007	1009	985	1009		
	ν _{as}	976	973	973	969		
WOF ₄	ν _s	1048	1049	1030	1055	1056.5	
WO ₂ Cl ₂	ν _s	1011	1012	992	984	1014	1014.9
	ν _{as}	981	976	978	972	974	977.8
WOCl ₄	ν _s	1027	1036	1032	1027	1025	
WO ₂ (OH) ₂	ν _s	1001	1001	1003.6			
	ν _{as}	972	966	965.7			

^a obliczenia PW91/def2-SVP. Zastosowano współczynnik skalowania = 1.0094.^b obliczenia periodyczne PW91. Zastosowano współczynnik skalowania = 0.9976.

co potwierdza możliwość wiarygodnego prognozowania częstości drgań $W=O$ również dla innych układów.

W tabelach 4.17 (modele periodyczne) i 4.18 (modele klasterowe) zamieszczono wyliczone wartości częstości drgań oscylacyjnych dla monomerycznych form tlenkowych wolframu(VI) na powierzchni częściowo uwodnionej (**B1** – **B4**, **b1** – **b4**) i odwodnionej (**A1**, **A2**, **C1** – **C3**, **a1**, **c1** – **c4**) amorficznej krzemionki. Otrzymane wyniki porównano z dostępnymi w literaturze danymi eksperymentalnymi [63,79,211].

Modele struktur monookso WO_3/SiO_2 (**A1**, **A2**, **a1**) przewidują występowanie drgań rozciągających $\nu(W=O)$ w zakresie $997 - 1003\text{ cm}^{-1}$, nieco niższym od obserwowanego pasma ramanowskiego (1014 cm^{-1}) [63,79,211]. Jednak w przypadku mniej stabilnej struktury **A2** uzyskano również wyższe wartości liczby falowej (1059 cm^{-1}).

Wszystkie badane struktury diokso przewidują występowanie symetrycznych drgań rozciągających $\nu_s(O=W=O)$ w zakresach $978 - 1049\text{ cm}^{-1}$ (modele periodyczne) i $979 - 1031\text{ cm}^{-1}$ (modele klasterowe). W pracach [63,79,211] proponuje się, że w przypadku struktur diokso, drgania te występują w zakresie $985 - 990\text{ cm}^{-1}$. Ponieważ pomiary widm ramanowskich dla układów $W(VI)/SiO_2$ były prowadzone w warunkach bezwodnych, wyniki prac [63,79,211] porównano dalej wyłącznie z wynikami obliczeń modeli serii **C** i **c**. Tylko modele **C1**, **C2** oraz **c2** (model usztywniony) przewidują występowanie drgań $\nu_s(O=W=O)$ przy nieco niższych wartościach liczby falowej (od 4 do 7 cm^{-1} względem dolnej granicy wartości referencyjnych) w porównaniu do danych doświadczalnych. Natomiast pozostałe modele przewidują występowanie tych drgań przy większych wartościach liczby falowej w porównaniu do danych doświadczalnych, przy czym modele klasterowe (zarówno usztywnione, jak i nieusztywnione) znacznie bardziej zawyżają wartości drgań rozciągających (od 14 do 41 cm^{-1} względem górnej granicy wartości referencyjnych). Wyniki otrzymane dla modeli periodycznych generalnie potwierdzają dotychczasową interpretację doświadczalnych widm ramanowskich dla układów WO_3/SiO_2 (tabela 4.17, z pominięciem mniej stabilnej struktury **C3**). Natomiast zgodnie z rezultatami dla modeli klasterowych, przypisania pasm doświadczalnych do struktur monookso i diokso $W(VI)$ powinny być odwrotne.

W przypadku asymetrycznych drgań rozciągających, wyniki otrzymane z użyciem modeli periodycznych i klasterowych (usztywnionych) są bardziej zbliżone do danych eksperymentalnych (różnice od 2 do 29 cm^{-1}). Dla większości badanych struktur częstości drgań $\nu_{as}(O=W=O)$ są w małym stopniu przeszacowane. Natomiast nieusztywnione modele klasterowe w większości przypadków zaniżają wartości częstości drgań $\nu_{as}(O=W=O)$.

Tabela 4.17. Obliczone i eksperymentalne wartości częstości drgań oscylacyjnych [cm^{-1}] dla izolowanych form tlenkowych wolframu(VI) na powierzchni krzemionki – obliczenia periodyczne. Zastosowano współczynnik skalowania = 0.9976.

diokso W(VI)/SiO ₂									monookso W(VI)/SiO ₂		
model	B1	B2	B3	B4	C1	C2	C3	Dośw. [63,79,211]	model	$\nu(\text{W}=\text{O})$	Dośw. [63,79,211]
$\nu_s(\text{O}=\text{W}=\text{O})$	1002	1049	996	994	981	978	1018	985 – 990	A1	1003	1014
$\nu_{as}(\text{O}=\text{W}=\text{O})$	967	958	940	961	970	970	947	968	A2	1059	
$\nu_s(\text{W}-\text{O}-\text{Si})$	922	929	907	917	922	924	921	900 – 923			
$\sigma(\text{O}=\text{W}=\text{O})$	342	346	334	339	341	339	335	330 – 346			

Tabela 4.18. Obliczone i eksperymentalne wartości częstości drgań oscylacyjnych [cm^{-1}] dla izolowanych form tlenkowych wolframu(VI) na powierzchni krzemionki – obliczenia klasterowe. Zastosowano współczynnik skalowania = 1.0094.

diokso W(VI)/SiO ₂										monookso W(VI)/SiO ₂		
model	b1	b2	b3	b4	c1	c2	c3	c4	Dośw. [63,79,211]	model	$\nu(\text{W}=\text{O})$	Dośw. [63,79,211]
$\nu_s(\text{O}=\text{W}=\text{O})$	1020	1029	1026	1014	1023 ^a /1027 ^b	1031 ^a /979 ^b	1004 ^a /1031 ^b	1014 ^a	985 – 990	a1	1002 ^a /997 ^b	1014
$\nu_{as}(\text{O}=\text{W}=\text{O})$	936	959	978	972	939 ^a /971 ^b	978 ^a /973 ^b	958 ^a /966 ^b	974 ^a	968			
$\nu_s(\text{W}-\text{O}-\text{Si})$	930	947	964	941	935 ^a /932 ^b	973 ^a /958 ^b	940 ^a /922 ^b	943 ^a	900 – 923			
$\sigma(\text{O}=\text{W}=\text{O})$	366	346	349	334	333 ^a /335 ^b	340 ^a /363 ^b	333 ^a /329 ^b	334 ^a	330 – 346			

^a klaster nieusztyniony^b klaster usztyniony

Dla drgań $\nu_s(\text{W-O-Si})$ i $\sigma(\text{O=W=O})$, obserwuje się bardzo dobrą zgodność uzyskanych wyników obliczeń periodycznych z danymi eksperymentalnymi, natomiast modele klasterowe (zwłaszcza nieusztynwione klastry) zawyżają wartości częstości drgań $\nu_s(\text{W-O-Si})$ (Tabele 4.17 i 4.18).

4.3. Podsumowanie

Przeprowadzono teoretyczne badania dotyczące monomerycznych, izolowanych tlenkowych form molibdenu(VI) oraz wolframu (VI) na powierzchni odwodnionej, amorficznej krzemionki z zastosowaniem modeli periodycznych i klasterowych.

Otrzymane wyniki wskazują, że w przypadku tlenkowych form molibdenu(VI), ich stabilność zależy przede wszystkim od miejsca występowania danej formy na powierzchni nośnika. Jeżeli lokalna struktura będzie sprzyjała formowaniu czterech wiązań $\equiv\text{Si-O-Mo}$, wówczas może powstać termodynamicznie stabilna struktura monookso. Jednak na powierzchni krzemionki więcej jest miejsc sprzyjających powstawaniu struktur diokso, zatem należy spodziewać się, że to forma diokso będzie dominującą strukturą na powierzchni nośnika. Wnioski te są zgodne z wynikami badań eksperymentalnych [65,79,82,84,194,195,211,212].

Podobne wnioski dotyczące stabilności monomerycznych, izolowanych form tlenkowych, można wyciągnąć na podstawie badań przeprowadzonych nad formami wolframu(VI). Podobnie, jak w przypadku form Mo(VI), stabilność struktur W(VI) zależy od ich lokacji na powierzchni amorficznej krzemionki. Zarówno formy monookso, jak i diokso mogą występować na powierzchni nośnika, zgodnie z wynikami prac eksperymentalnych [63,79,211], jednak forma monookso, o ile znajduje się w sprzyjającej lokalizacji, jest termodynamicznie uprzywilejowaną strukturą W(VI). Analiza otrzymanych wyników względnej stabilności termodynamicznej tlenkowych struktur Mo(VI) i W(VI) (Tabele 4.8 – 4.12) pozwala też zauważyć, że struktura monookso, charakteryzuje się większą stabilnością dla układu W(VI)/SiO₂, niż w przypadku układu Mo(VI)/SiO₂. Można to wytłumaczyć większym promieniem jonowym wolframu, w porównaniu z molibdenem, co pozwala na lepszą stabilizację czterech naprężonych wiązań $\equiv\text{Si-O-W}$ w formie monookso W(VI).

Wyznaczone długości wiązań dla form powierzchniowych diokso Mo(VI) zostały porównane z wartościami doświadczalnymi (dane EXAFS) dla układów MoO₃/SiO₂. Generalnie, obliczone parametry geometryczne bardzo dobrze zgadzają się z opublikowanymi danymi eksperymentalnymi [82,194,195]. W przypadku struktur W(VI)/SiO₂ niemożliwe było porównanie otrzymanych parametrów geometrycznych z danymi eksperymentalnymi,

ze względu na brak takich danych dla form powierzchniowych W(VI). Ogólnie można stwierdzić, że zarówno dla układów molibdenowych, jak i wolframowych, długości wiązań otrzymane w obliczeniach periodycznych są nieco większe niż w przypadku analogicznych struktur reprezentowanych przez modele klasterowe.

Wyliczone wartości częstości drgań oscylacyjnych dla struktur Mo(VI) i W(VI) porównano z danymi eksperymentalnymi [63,79,82,85,194,195,211] i innymi wartościami teoretycznymi [69,86] (tylko dla układów molibdenowych). Wyniki dla układów molibdenowych potwierdzają przypisane w literaturze drgania dla form monookso i diokso Mo(VI). Przy czym należy zaznaczyć, że lepszą zgodność otrzymano z zastosowaniem modelu periodycznego układu Mo(VI)/SiO₂. W przypadku układów wolframowych otrzymane wyniki nie są tak jednoznaczne, jednak obliczenia periodyczne generalnie potwierdzają proponowaną interpretację eksperymentalnych widm ramanowskich [63,79,211].

5. Ocena dokładności metod DFT dla reakcji metatezy olefin w obecności kompleksów alkilidenowych Mo(VI)

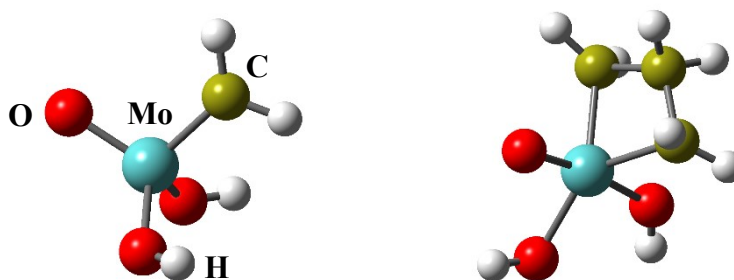
W niniejszym rozdziale przedstawiono obliczenia, których celem była ocena dokładności różnych metod DFT w prognozowaniu energetyki i kinetyki reakcji metatezy olefin katalizowanej przez kompleksy alkilidenowe molibdenu. W pierwszej części badań zastosowano modelową strukturę katalizatora molibdenowego: $\text{Mo}(\text{O})(\text{CH}_2)(\text{OH})_2$. Rozpatrywano reakcję tworzenia kompleksu molibdacyklobutanowego poprzez przyłączenie do katalizatora cząsteczki etenu. Obliczone energie reakcji odniesiono do wartości referencyjnej, uzyskanej z obliczeń metodą sprzężonych klasterów (CCSD(T)). W drugiej części badań wykonano obliczenia dla rzeczywistej struktury katalizatora Schrocka: $\text{Mo}(\text{NAr})(\text{CH}_2)(\text{OBitet})(\text{Me}_2\text{Pyr})$. Wartościami referencyjnymi były doświadczalne wartości entalpii (ΔH^\ddagger) oraz entalpii swobodnej (ΔG^\ddagger) aktywacji rozpadu kompleksu molibdacyklobutanowego do kompleksu metylidenowego Schrocka i etenu [107,213].

Przeprowadzone obliczenia były pomocne w wyborze metody DFT zastosowanej w dalszej części badań dotyczących etapu inicjacji reakcji metatezy olefin.

5.1. Metodyka obliczeń

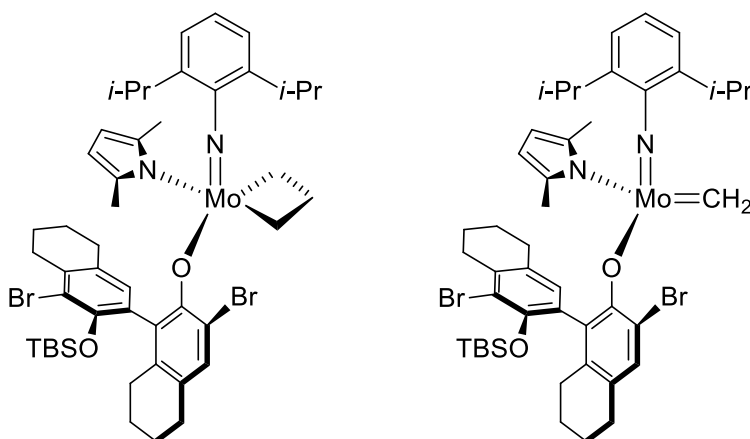
Łącznie testowano 41 metod DFT należących do czterech klas funkcjonałów korelacyjno-wymiennych: GGA, *meta*-GGA, hybrydowych GGA oraz hybrydowych *meta*-GGA. Dla funkcjonału APF, uwzględniona jest poprawka na energię oddziaływań dyspersyjnych [24]. W przypadku funkcjonałów BP86, PBE, TPSS, B3LYP, B3PW91, PBE0, B1B95, TPSSh, w obliczeniach uwzględniona została poprawka na energię oddziaływań dyspersyjnych poprzez zastosowanie metody DFT-D3(BJ) [214]. Natomiast funkcjonał B97-D, zawiera poprawkę DFT-D2.

Obliczenia podzielono na dwie serie. W pierwszym etapie obliczeń wykonana została optymalizacja geometrii modelowych struktur katalizatora molibdenowego (Rysunek 5.1) metodą B3LYP z bazą def2-QZVPP. Za wartość referencyjną posłużyła energia *single point* tych struktur, obliczona metodą sprzężonych klasterów CCSD(T) z bazą def2-QZVPP. Następnie wykonano obliczenia *single point* dla wszystkich testowanych metod DFT z bazą def2-TZVPP.



Rysunek 5.1. Struktury modelowego katalizatora $\text{Mo}(\text{O})(\text{CH}_2)(\text{OH})_2$ i kompleksu molibdacyklobutanowego $\text{Mo}(\text{O})(\text{C}_3\text{H}_6)(\text{OH})_2$.

Drugą część obliczeń prowadzono z uwzględnieniem rzeczywistej struktury katalizatora Schrocka (Rys. 5.2) [107,213]. Do tych testów wybrano 19 metod DFT. Kryterium wyboru była wartość błędu **SE** (ang. *Signed Error*), tj. różnica energii modelowej reakcji, uzyskanej z obliczeń daną metodą DFT i wartości referencyjnej, dla danej metody mniejsza niż 10 kJ/mol. Optymalizację geometrii wykonano metodą B3LYP z bazą def2-SVP, a obliczenia *single point* dla każdego testowanego funkcjonału, z bazą def2-TZVPP. Obliczenia parametrów aktywacji dla reakcji w roztworze (toluen, $\epsilon = 2.3741$), wykonano z użyciem modelu **PCM** [215]. Wartość entalpii (ΔH) oraz entalpii swobodnej (ΔG) dla związków w roztworze toluenu oszacowano jako sumę energii z obliczeń *single point* metodą **PCM**, z bazą def2-TZVPP i poprawek na ΔH oraz ΔG wyznaczonych z obliczeń dla fazy gazowej. Weryfikację stanów przejściowych (ang. *Transition State*, **TS**) reakcji rozpadu kompleksu molibdacyklobutanowego wykonano w oparciu o obliczenia częstości drgań harmoniczných oraz procedurę **IRC** [216].



Rysunek 5.2. Struktury katalizatora Schrocka: $\text{Mo}(\text{NAr})(\text{C}_3\text{H}_6)(\text{OBitet})(\text{Me}_2\text{Pyr})$ – kompleks molibdacyklobutanowy oraz $\text{Mo}(\text{NAr})(\text{CH}_2)(\text{OBitet})(\text{Me}_2\text{Pyr})$ – kompleks alkilidenu.

5.2. Wyniki i dyskusja

5.2.1. Obliczenia dla modelowej struktury katalizatora

W pierwszej części badań zastosowano uproszczony model katalizatora molibdenowego. Dzięki temu, jako wartość referencyjną energii rozpatrywanej reakcji można było użyć energii policzoną metodą sprzężonych klasterów. Struktura $\text{Mo}(\text{O})(\text{CH}_2)(\text{OH})_2$ jest odpowiednikiem aktywnej formy alkilidenowej katalizatora molibdenowego, natomiast struktura $\text{Mo}(\text{O})(\text{C}_3\text{H}_6)(\text{OH})_2$ stanowi model kompleksu molibdacyklobutanowego, będącego produktem przejściowym w reakcji metatezy olefin:



Obliczona metodą CCSD(T)/def2-QZVPP//B3LYP/def2-QZVPP energia reakcji powstawania kompleksu molibdacyklobutanowego wynosiła -40 kJ/mol. W tabelach 5.1 i 5.2 przedstawiono obliczone wartości energii reakcji (1), błędu **SE** dla każdej z testowanych metod DFT oraz średnią arytmetyczną wartości $|\text{SE}|$ danej klasy funkcjonałów (ang. *Mean Unsigned Error*, **MUE**). Z zestawienia wynika, że większość testowanych metod DFT prognozuje zawyżoną energię modelowej reakcji. W przypadku funkcjonałów: M11-L, MN12-L, VSXC, MN12-SX, N12-SX, PBE0 oraz LC- ω PBE, obliczona energia reakcji była niższa niż wartość referencyjna. Niektóre metody należące do grupy funkcjonałów GGA: BLYP, G96LYP, HCTH, OLYP oraz z grupy funkcjonałów hybrydowych GGA: B3LYP, MPWLYP1M, O3LYP, charakteryzowały się najmniejszą dokładnością w oszacowaniu energii reakcji (1). Inne metody należące do funkcjonałów typu GGA i hybrydowych GGA, tj.: PBE, PW91, N12 i PBE0, dają błąd rzędu zaledwie 1-2 kJ/mol, w stosunku do wartości referencyjnej. Funkcjonały: M11-L, M05-2X, M06, MN12-SX, należące do grupy metod *meta*-GGA oraz hybrydowych *meta*-GGA, charakteryzują się podobnymi wartościami **SE**.

Jak należało się spodziewać, uwzględnienie energii oddziaływań dyspersyjnych w obliczeniach energii reakcji (1), powodowało obniżenie wartości ΔE . W przypadku metod BP86, TPSS, B3LYP, B3PW91 i TPSSh, uwzględnienie w obliczeniach energii oddziaływań dyspersyjnych wpłynęło na poprawę dokładności wyniku w odniesieniu do wartości referencyjnej.

Tabela 5.1. Wartości energii reakcji (1) (ΔE), błędu (SE) oraz średniego błędu (MUE) [kJ/mol], obliczone testowanymi metodami DFT z grupy funkcjonałów GGA i *meta*-GGA.

	metoda	ΔE	SE	MUE^a
GGA	BLYP	15	55	29
	BP86	-24	16	
	BP86-D3BJ	-50	-10	
	G96LYP	23	63	
	HCTH	14	54	
	OLYP	18	58	
	PBE	-38	2	
	PBE-D3BJ	-53	-13	
	PW91	-39	1	
	B97-D	-9	31	
	N12	-39	1	
	SOGGA11	-30	10	
meta-GGA	M06-L	-37	3	14
	M11-L	-41	-1	
	MN12-L	-55	-15	
	mPWKCIS	-16	24	
	TPSS	-28	12	
	TPSS-D3BJ	-48	-8	
	TPSSKCIS	-19	21	
	VSXC	-64	-24	
	CCSD(T)	-40	-	

^a wartość **MUE** nie obejmuje wyników uwzględniających poprawki D3(BJ) na energię dyspersyjną

Na podstawie wartości **SE** (Tabele 5.1 i 5.2) można stwierdzić, że najdokładniejszymi metodami w odniesieniu do modelowej reakcji są: PBE, PW91, N12, M06-L, M11-L. PBE0, BMK, M05-2X, M06, MN12-SX i MPW1B95. Stosunkowo małą wartość błędu **SE** (mniejszą niż 10 kJ/mol) otrzymano dla metod: TPSS-D3BJ, APF, N12-SX, LC- ω PBE, B1B95, M06-2X, M11 i TPSSh-D3BJ. Funkcjonały PBE0, M06, MPW1B95 i M05-2X również bardzo dobrze sprawdziły się w przypadku oszacowania energii reakcji cykloaddycji etenu do modelowego kompleksu alkilidenowego rutenu [217]. Taka zgodność wyników pozwala sądzić, że wymienione metody będą dobrze sprawdzały się w badaniach układów będącymi katalizatorami reakcji metatezy olefin. Warto zauważyć, że funkcyjonały klasy GGA: PW91 i PBE, mogą precyzyjnie prognozować nie tylko energię reakcji metatezy, ale też energię reakcji z udziałem związków tlenowych molibdenu [218] i chromu [219].

Tabela 5.2. Wartości energii reakcji (1) (ΔE), błędu (SE) oraz średniego błędu (MUE) [kJ/mol], obliczone testowanymi metodami DFT z grupy funkcjonałów hybrydowych GGA i meta-GGA.

	metoda	ΔE	SE	MUE^a
hybrydowe GGA	APF	-34	6	
	APF-D	-56	-16	
	B3LYP	4	44	
	B3LYP-D3BJ	-23	17	
	B3PW91	-22	18	
	B3PW91-D3BJ	-50	-10	
	B97-2	-10	31	
	B98	-15	25	22
	MPWLYP1M	5	45	
	O3LYP	11	51	
	PBE0	-42	-2	
	PBE0-D3BJ	-56	-16	
	LC- ω PBE	-46	-6	
	ω B97X-D	-30	10	
	SOGGA11X	-25	15	
	N12-SX	-48	-8	
hybrydowe meta-GGA	B1B95	-32	8	
	B1B95-D3BJ	-56	-16	
	BMK	-36	4	
	M05	-16	24	
	M05-2X	-39	1	
	M06	-38	2	
	M06-2X	-32	8	
	MPW1B95	-40	0	9
	MPW1KCIS	-19	21	
	TPSSH	-30	10	
	TPSSH-D3BJ	-49	-9	
	TPSS1KCIS	-21	19	
	M11	-33	7	
	MN12-SX	-42	-2	
	CCSD(T)	-40	-	

^a wartość **MUE** nie obejmuje wyników uwzględniających poprawki D3(BJ) na energię dyspersyjną

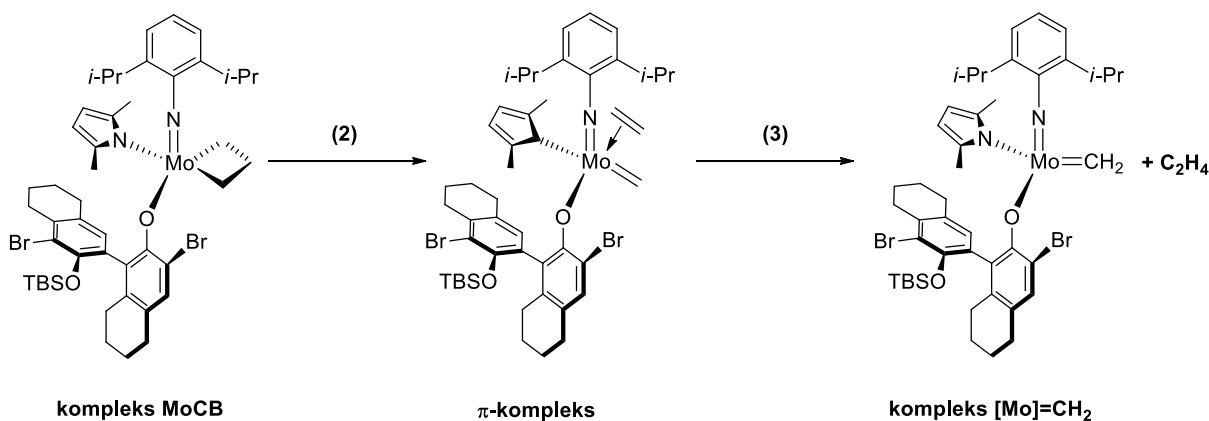
Warto podkreślić, że często stosowany w teoretycznych badaniach metatezy olefin w obecności układów molibdenowych, funkcjonał B3LYP [62,129,140–146,149,150,153–158,160] nie jest zbyt dokładny gdyż charakteryzuje się dużą wartością błędu **SE**.

Ogólnie ujmując, średnio najlepszą dokładnością w prognozowaniu energii modelowej reakcji (1), charakteryzowały się metody należące do klasy funkcjonałów *meta*-GGA oraz hybrydowych *meta*-GGA (tabele 5.1 i 5.2), natomiast metody z grupy funkcjonałów GGA oraz

hybrydowych GGA charakteryzowały się największą wartością średniego błędu (**MUE**) w przewidywaniu energii modelowej reakcji.

5.2.2. Obliczenia dla rzeczywistej struktury katalizatora Schrocka

Uzyskane powyżej wyniki oceny dokładności metod DFT dla reakcji metatezy olefin przebiegającej w obecności modelowego kompleksu Mo(VI) (rysunek 5.1) mogą być niewystarczające. Użycie tak małego modelu wiąże się z pewnymi uproszczeniami. Przykładowo, oddziaływania dyspersyjne odgrywają większą rolę w dużych układach. Ponadto istotna jest dokładność w prognozowaniu parametrów aktywacji. Zatem konieczne było przeprowadzenie dodatkowych obliczeń testowych na bardziej reprezentatywnym modelu. W tym celu, drugą część badań dotyczących oceny dokładności metod DFT w reakcji metatezy olefin wykonano z zastosowaniem rzeczywistej struktury katalizatora Schrocka (Rys. 5.2), opisanej w pracach [107,213]. Przetestowanych zostało 20 metod DFT wybranych w pierwszej części badań oraz dodatkowo, dla porównania, popularny funkcjonal B3LYP, dla którego otrzymano dużą wartość błędu w obliczeniach testowych dla modelowej struktury katalizatora. Analizowano reakcję rozpadu kompleksu molibdacyklobutanowego (**MoCB**) do kompleksu alkilidenowego $[\text{Mo}]=\text{CH}_2$ i etenu (Rys. 5.3).



Rysunek 5.3. Reakcja rozpadu kompleksu **MoCB** do kompleksu alkilidenowego $[\text{Mo}]=\text{CH}_2$ i etenu. Reakcja była prowadzona w roztworze toluenu [213].

Proces metatezy przebiega poprzez etap tworzenia się kompleksu katalizator-substrat o charakterze π -kompleksu ($\text{MoCB} \rightarrow \pi\text{-kompleks (2)}$), który następnie rozpada się do kompleksu metylidenowego oraz etenu ($\pi\text{-kompleks} \rightarrow [\text{Mo}]=\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$ (3)) [213]. Autorzy przytoczonej pracy zaznaczyli, że niemożliwe było wykonanie pomiaru stałej szybkości reakcji (k) rozpadu kompleksu **MoCB** w temperaturze powyżej -20°C . Pomiary stałej k zostały zatem

wykonane dla temperatur: -20, -30, -40 i -50 °C. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono parametry aktywacji przekształcenia kompleksu molibdacyklobutanowego do π -kompleksu (reakcja 2). Wynoszą one odpowiednio: $\Delta H^\ddagger = 90$ kJ/mol i $\Delta S^\ddagger = 144$ J/mol·K [213]. Ponieważ podane wartości wyznaczono dla zakresu temperatur od -20 do -50 °C, wartość ΔG^\ddagger obliczono dla środkowej temperatury tego przedziału, tj. -35 °C (238.15 K). Wówczas referencyjna wartość entalpii swobodnej aktywacji jest równa $\Delta G^\ddagger = 56$ kJ/mol.

5.2.2.1. Obliczenia dla fazy gazowej

W tabeli 5.4 przedstawiono obliczone wartości entalpii aktywacji (ΔH_{238}^\ddagger), entalpii swobodnej aktywacji (ΔG_{238}^\ddagger) oraz błędu metody ($SE(\Delta H_{238}^\ddagger)$, $SE(\Delta G_{238}^\ddagger)$) dla reakcji rozpadu kompleksu **MoCB** do π -kompleksu (2) (Rys. 5.3). Chociaż obliczenia prowadzono dla reagentów w fazie gazowej, wartości referencyjne dotyczą reakcji w toluenie.

Tabela 5.4. Wartości entalpii aktywacji (ΔH_{238}^\ddagger), entalpii swobodnej aktywacji (ΔG_{238}^\ddagger) oraz błędu metody ($SE(\Delta G_{238}^\ddagger)$, $SE(\Delta H_{238}^\ddagger)$) [kJ/mol] dla reakcji (2) przekształcenia kompleksu **MoCB** do π -kompleksu. Obliczenia dla fazy gazowej.

	metoda	ΔH_{238}^\ddagger	$SE(\Delta H_{238}^\ddagger)$	ΔG_{238}^\ddagger	$SE(\Delta G_{238}^\ddagger)$
GGA	PBE	53	-37	49	-7
	PW91	51	-39	47	-9
	N12	60	-30	56	0
meta-GGA	M06-L	52	-38	48	-8
	M11-L	55	-35	51	-5
	TPSS-D3BJ	44	-46	40	-16
hybrydowe GGA	APF	57	-33	53	-3
	B3LYP	40	-50	36	-20
	N12-SX	65	-25	61	5
	PBE0	60	-30	56	0
	PBE0-D3BJ	60	-30	56	0
	LC- ω PBE	70	-20	66	8
hybrydowe meta-GGA	B1B95	55	-35	51	-5
	BMK	71	-19	67	11
	M05-2X	43	-47	39	-17
	M06	50	-40	46	-10
	M06-2X	48	-42	44	-12
	M11	50	-40	46	-10
	MN12-SX	53	-37	49	-7
	MPW1B95	56	-34	52	-4
	TPSSh-D3BJ	48	-42	44	-12
	Dośw. [213]	90	-	56^a	-

^a Wyznaczona na podstawie danych eksperymentalnych entalpia swobodna aktywacji reakcji (2) w toluenie, dla T = 238.15 K.

Na podstawie wartości $SE(\Delta G_{238}^\ddagger)$ można stwierdzić, że najdokładniejszymi metodami byłyby: N12, APF, PBE0, PBE0-D3BJ i TPSSh-D3BJ. Obliczona wartość $|SE|$ dla wymienionych funkcjonałów, mieści się w przedziale od 0 do 3 kJ/mol, w stosunku do podanej wartości referencyjnej. Stosunkowo małą wartość $|SE(\Delta G_{238}^\ddagger)|$, tj. poniżej 10 kJ/mol, otrzymano dla metod: PBE, PW91, N12, M06-L, M11-L, APF, N12-SX, PBE0, PBE0-D3BJ, LC- ω PBE, B1B95, MN12-SX i MPW1B95. Pozostałe funkcjonały charakteryzowały się większą obliczoną wartością błędu $|SE(\Delta G_{238}^\ddagger)|$, jednak nie wyższą niż 20 kJ/mol. Zestawiony tu dla porównania funkcjonał B3LYP, jak można się było spodziewać, jest najmniej dokładny ($SE(\Delta G_{238}^\ddagger) = -20$ kJ/mol).

Z tabeli 5.4 wynika, że funkcjonały: N12-SX, LC- ω PBE i BMK, prognozują zawyżoną wartość ΔG_{238}^\ddagger , w stosunku do referencyjnej wartości $\Delta G^\ddagger = 56$ kJ/mol. W przypadku pozostałych metod, z wyjątkiem N12, PBE0 i PBE0-D3BJ obliczone wartości ΔG_{238}^\ddagger były niższe niż wartość referencyjna.

Uwzględnienie obliczeń ΔH^\ddagger dla reakcji (2) w ocenie dokładności danej metody DFT w znaczny sposób zmienia ten trend. Wszystkie testowane metody prognozują niedoszacowaną wartość ΔH_{238}^\ddagger względem wartości referencyjnej ($\Delta H^\ddagger = 90$ kJ/mol). Funkcjonały, które najlepiej sprawdziły się w obliczeniach ΔG^\ddagger reakcji (2), tj. N12, PBE0 i PBE0-D3BJ, charakteryzują się wartością błędu $SE(\Delta H_{238}^\ddagger) = -30$ kJ/mol. Najmniejszy błąd otrzymano dla metod BMK ($SE(\Delta H_{238}^\ddagger) = -19$ kJ/mol), LC- ω PBE ($SE(\Delta H_{238}^\ddagger) = -20$ kJ/mol) i N12-SX ($SE(\Delta H_{238}^\ddagger) = -25$ kJ/mol).

Średnio najlepszą dokładnością w prognozowaniu parametru ΔG^\ddagger reakcji (2) charakteryzowały się metody należące do klasy funkcjonałów hybrydowych GGA (**MUE** = 4 kJ/mol) oraz GGA (**MUE** = 5 kJ/mol), natomiast dla metod z grupy funkcjonałów *meta*-GGA oraz hybrydowych *meta*-GGA wartość **MUE** wynosi 10 kJ/mol. Trzeba jednak wziąć pod uwagę, że rozpatrywano tutaj różną liczbę metod dla poszczególnych klas funkcjonałów i traktować te wartości jako zbliżone do siebie. W przypadku obliczonych entalpii aktywacji ΔH^\ddagger reakcji (2) **MUE** przyjmuje wartości od 27 kJ/mol (funkcjonały hybrydowe GGA) do 40 kJ/mol (funkcjonały *meta*-GGA). W wartościach **MUE** dla klasy metod hybrydowych GGA nie uwzględniono funkcjonału B3LYP, ponieważ nie należy on do grupy najlepszych metod DFT wyselekcjonowanych po pierwszej serii obliczeń testowych. Biorąc pod uwagę, że poprawka na energię oddziaływań dyspersyjnych praktycznie nie zmienia wartości parametrów aktywacji obliczonych metodą PBE0, wyniki PBE0-D3BJ również pominięto przy wyliczeniu średniego błędu.

5.2.2.2. Obliczenia w obecności rozpuszczalnika

W tabeli 5.5 przedstawiono obliczone dla różnych modeli rozpuszczalnika wartości entalpii swobodnej aktywacji (ΔG^\ddagger) reakcji rozpadu kompleksu **MoCB** do π -kompleksu (2). Do tych obliczeń wybrano hybrydowy funkcjonal B3LYP, stosowany w kombinacji z bazami funkcyjnymi def2-SVP i def2-TZVPP, odpowiednio do optymalizacji geometrii i obliczeń energii *single point*. Obliczenia energii dla reakcji w roztworze (toluen, $\epsilon = 2.3741$) wykonano z użyciem modeli **PCM** (IEF-PCM) [215], **CPCM** [220,221] oraz **SMD** [222].

Tabela 5.5. Wartości entalpii swobodnej aktywacji (ΔG^\ddagger) ($T = 238.15$ K) dla reakcji rozpadu kompleksu **MoCB** do π -kompleksu. Obliczenia wykonane metodą B3LYP/def2-TZVPP//B3LYP/def2-SVP, z zastosowaniem różnych modeli rozpuszczalnika (toluen).

model rozpuszczalnika	reakcja (2) ΔG^\ddagger [kJ/mol]
PCM	34
CPCM	33
SMD	38

Jak można zauważyć (Tabela 5.5), otrzymane wartości entalpii swobodnej aktywacji w niewielkim stopniu zależą od metody symulacji obecności rozpuszczalnika w układzie.

W sposób analogiczny, jak dla wyników obliczeń wykonanych w podrozdziale 5.2.2.1, w tabeli 5.6 przedstawiono obliczone wartości entalpii aktywacji (ΔH^\ddagger_{238}), entalpii swobodnej aktywacji (ΔG^\ddagger_{238}) oraz błędu metody ($SE(\Delta G^\ddagger_{238})$, $SE(\Delta H^\ddagger_{238})$) dla reakcji przekształcenia do π -kompleksu (2), z uwzględnieniem obecności rozpuszczalnika.

Obliczone z zastosowaniem modelu **PCM** parametry aktywacji rozpatrywanej reakcji w roztworze toluenu różnią się nieznacznie, około 1-2 kJ/mol od wartości obliczonych dla reakcji w fazie gazowej (tabela 5.4). Tym samym, prognozowana dokładność poszczególnych funkcjonałów w oszacowaniu wielkości ΔH^\ddagger i ΔG^\ddagger reakcji (2) względem wartości referencyjnych również nie uległa większej zmianie. Dla metod: PBE, N12, M06-L, M11-L, APF, N12-SX, PBE0, PBE0-D3BJ, LC- ω PBE, B1B95, MN-12SX i MPW1B95 wartości $|SE(\Delta G^\ddagger_{238})|$ są mniejsze niż 10 kJ/mol.

Również w przypadku wyników obliczeń uwzględniających obecność rozpuszczalnika, zauważyć można, że obliczone wielkości ΔH^\ddagger_{238} są niedoszacowane względem wartości referencyjnej. Ponownie, najmniejszą obliczoną wartością **SE** (tj. $|SE(\Delta H^\ddagger_{238})| < 30$ kJ/mol) charakteryzują się metody: N12-SX, LC- ω PBE i BMK, a dla metod: N12, PBE0 i PBE0-D3BJ, wartość $|SE(\Delta H^\ddagger_{238})|$ jest rzędu 31-32 kJ/mol.

Tabela 5.6. Wartości entalpii aktywacji (ΔH^\ddagger_{238}), entalpii swobodnej aktywacji (ΔG^\ddagger_{238}) oraz błędu metody ($SE(\Delta G^\ddagger_{238})$, $SE(\Delta H^\ddagger_{238})$) [kJ/mol] dla reakcji (2) przekształcenia kompleksu **MoCB** do π -kompleksu. Obliczenia w obecności rozpuszczalnika (toluen) z zastosowaniem modelu PCM.

	metoda	ΔH^\ddagger_{238}	$SE(\Delta H^\ddagger_{238})$	ΔG^\ddagger_{238}	$SE(\Delta G^\ddagger_{238})$
GGA	PBE	52	-38	48	-8
	PW91	50	-40	46	-10
	N12	58	-32	54	-2
meta-GGA	M06-L	51	-39	47	-9
	M11-L	54	-36	50	-6
	TPSS-D3BJ	43	-47	39	-17
hybrydowe GGA	APF	56	-34	52	-4
	B3LYP	38	-52	34	-22
	N12-SX	64	-26	60	4
	PBE0	58	-32	54	-2
	PBE0-D3BJ	59	-31	55	-1
	LC- ω PBE	68	-22	64	8
hybrydowe meta-GGA	B1B95	53	-37	49	-7
	BMK	70	-20	66	10
	M05-2X	42	-48	38	-18
	M06	49	-41	45	-11
	M06-2X	47	-43	43	-13
	M11	48	-42	44	-12
	MN12-SX	51	-39	47	-9
	MPW1B95	54	-36	50	-6
	TPSSh-D3BJ	46	-44	42	-14
	Dośw. [213]	90	-	56^a	-

^a Wyznaczona na podstawie danych eksperymentalnych entalpia swobodna aktywacji reakcji (2) w toluenie, dla T = 238.15 K.

Analogicznie jak w przypadku obliczeń wykonanych dla fazy gazowej, średnio najlepszą dokładnością w prognozowaniu entalpii swobodnej aktywacji ΔG^\ddagger reakcji (2), charakteryzowały się metody hybrydowe GGA (**MUE** = 5 kJ/mol) i metody GGA (**MUE** = 7 kJ/mol). Dla pozostałych dwóch klas funkcjonałów, wartość MUE wynosi 11 kJ/mol. Średni błąd w wyznaczeniu ΔH^\ddagger reakcji (2) przyjmuje wartości od 29 kJ/mol (funkcjonały hybrydowe GGA) do 41 kJ/mol (funkcjonały meta-GGA).

5.3. Podsumowanie

Spośród 41 metod DFT testowanych w odniesieniu do reakcji metatezy olefin z udziałem modelowego katalizatora $\text{Mo}(\text{O})(\text{CH}_2)(\text{OH})_2$, najdokładniejsze okazały się funkcjonały: PBE, PW91, N12, M06-L, M11-L, PBE0, BMK, M05-2X, M06, MN12-SX i MPW1B95. Większe wartości $|\text{SE}|$, ale wciąż poniżej 10 kJ/mol, otrzymano dla metod: TPSS-D3BJ, APF, N12-SX, LC- ω PBE, B1B95, M06-2X, M11 i TPSSh-D3BJ.

Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki dla rzeczywistej struktury katalizatora (w symulowanej obecności rozpuszczalnika), można stwierdzić że w przypadku prognozowania parametrów aktywacji reakcji (2) metody: PBE, N12, M06-L, M11-L, APF, N12-SX, PBE0, PBE0-D3BJ, LC- ω PBE, B1B95, MN-12SX i MPW1B95 charakteryzują się wartościami $|\text{SE}(\Delta G^\ddagger_{238})|$ poniżej 10 kJ/mol.

Wyniki obliczeń ΔH^\ddagger reakcji (2) w znaczny sposób zmieniają ten trend. Wszystkie testowane metody prognozują niedoszacowaną wartość ΔH^\ddagger_{238} , względem przyjętej wartości referencyjnej (90 kJ/mol). Stosunkowo małe wartości $|\text{SE}(\Delta H^\ddagger_{238})|$, w przedziale 20 – 32 kJ/mol (symulowana obecność rozpuszczalnika), uzyskano dla metod: N12-SX, LC- ω PBE, BMK, N12, PBE0, PBE0-D3BJ.

Do wyników obliczeń testowych opartych o eksperymentalną wartość referencyjną, wyznaczoną na podstawie stałych szybkości reakcji [213], należy jednak podchodzić z ostrożnością, biorąc pod uwagę stosowane przybliżenia i duże rozbieżności pomiędzy teoretyczną (wyznaczaną dla fazy gazowej) a doświadczalną entropią aktywacji. Z tego powodu otrzymane dosyć dokładne wartości entalpii swobodnej aktywacji rozpatrywanego etapu elementarnego reakcji z udziałem katalizatora Schrocka można raczej traktować jako przypadkowe zniesienie się błędów. Bardziej miarodajne wydają się zatem wyniki testów odniesionych do doświadczalnej wartości entalpii aktywacji.

Generalnie, z wszystkich testowanych funkcjonałów, dość uniwersalne okazały się metody N12 i PBE0, a także N12-SX i LC- ω PBE, sprawdzając się dobrze zarówno w prognozowaniu energii modelowej reakcji (1), jak i parametrów aktywacji ΔH^\ddagger i ΔG^\ddagger reakcji przekształcenia kompleksu **MoCB** do π -kompleksu $[\text{Mo}]=\text{CH}_2$ i etenu.

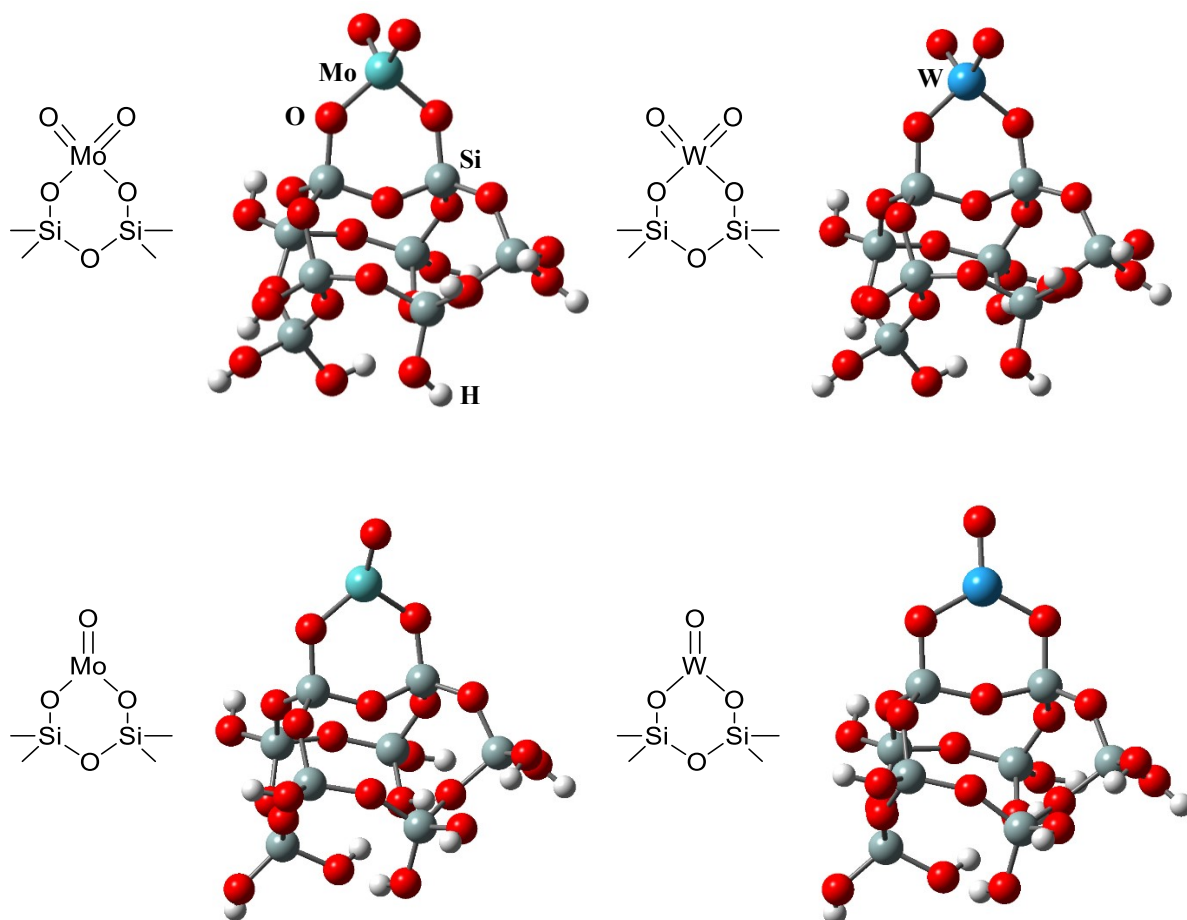
Popularny w teoretycznych badaniach procesu metatezy olefin funkcjonał B3LYP charakteryzował się wysoką wartością błędu w prognozowaniu energii modelowej reakcji (1) ($\text{SE} = 44$ kJ/mol), a w obliczeniach wykonanych dla rzeczywistej struktury katalizatora największym odchyleniem od wartości referencyjnych parametrów aktywacji reakcji (2).

6. Badanie mechanizmu metatezy olefin

Jak przedstawiono w rozdziale trzecim, dotychczas zaprezentowane wyniki badań eksperymentalnych [110–124,127,128,130,131,134,162,181] i teoretycznych [62,140–158,161–167,170–174,178,183] reakcji metatezy olefin, nie wyjaśniły w sposób definitywny, według którego mechanizmu, spośród proponowanych w literaturze, przebiega etap inicjacji metatezy, w wyniku którego powstają karbenowe centra aktywne. Co prawda, niektóre prace doświadczalne [84,115,135,136,178] oraz niektóre obliczeniowe [153,155], wskazują na mechanizm *pseudo*-Witiiga jako ten, według którego przebiega etap inicjacji, ale warto zaznaczyć, że mechanizm ten przede wszystkim odnosi się do powstawania centrów alkilidenowych z prekursorów tlenkowych, w których atom metalu znajduje się na najwyższym stopniu utlenienia. Ponadto nie opublikowano do tej pory wyników badań teoretycznych dotyczących mechanizmów inicjacji z udziałem zredukowanych form metalu, również sugerowanych w literaturze [119,122]. Przeprowadzenie badań tego zagadnienia jest zatem pożądane.

6.1. Metodyka obliczeń

Badania reakcji metatezy olefin wykonano dla wszystkich etapów procesu: inicjacji, propagacji i dezaktywacji. Etap inicjacji metatezy olefin zbadano dla układów $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ oraz WO_x/SiO_2 , natomiast obliczenia etapu propagacji i dezaktywacji zostały wykonane tylko dla układów $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$. Klasterowy model centrum katalitycznego został wybrany i opracowany na podstawie wyników obliczeń przedstawionych w rozdziale 4. Wyjściową formę modelu klasterowego stanowiła periodyczna struktura **C6** monomerycznej formy diokso Mo(VI). Na podstawie tego modelu przygotowane zostały cztery klastery reprezentujące tlenkowe struktury Mo(VI), Mo(IV) oraz W(VI) i W(IV) (Rys. 6.1). Stanem podstawowym układów Mo(VI)/ SiO_2 i W(VI)/ SiO_2 jest stan singletowy. Stanem podstawowym układów Mo(IV)/ SiO_2 i W(IV)/ SiO_2 jest stan trypletowy, obliczone różnice energii (ΔE) tryplet – singlet wynoszą odpowiednio -46 kJ/mol i -14 kJ/mol.



Rysunek 6.1. Struktury tlenkowych prekursorów Mo(IV), Mo(VI), W(IV) i W(VI), na powierzchni amorficznej krzemionki. Optymalizację geometrii wykonano metodą PBE0/def2-SVP.

Na podstawie wyników przeprowadzonych obliczeń dotyczących oceny dokładności metod DFT w reakcji metatezy olefin, do obliczeń wykonanych w tej części pracy wybrano hybrydowy funkcjonal PBE0, stosowany w kombinacji z bazami funkcyjnymi def2-SVP i def2-TZVPP, odpowiednio do optymalizacji geometrii i obliczeń energii *single point*. W celu weryfikacji punktów krytycznych na hiperpowierzchni energii potencjalnej wykonywano obliczenia częstości drgań harmoniczných oraz procedurę **IRC**. Parametry termodynamiczne reakcji wyznaczono dla $T = 298.15$ K. W obliczeniach *single point* uwzględniono także poprawkę na energię oddziaływań dyspersyjnych, stosując metodę DFT-D3(BJ). Wyniki obliczeń rozpatrywanych ścieżek reakcji dla poszczególnych etapów metatezy olefin przedstawiono w formie wykresów opisujących zmiany względnych wartości entalpii swobodnej (z uwzględnieniem energii oddziaływań dyspersyjnych, $\Delta G(D3)$). W celu zwiększenia przejrzystości pracy, tabele zawierające wyniki obliczonych wartości ΔE , $\Delta E(D3)$, ΔG i $\Delta G(D3)$ umieszczono w aneksie pracy.

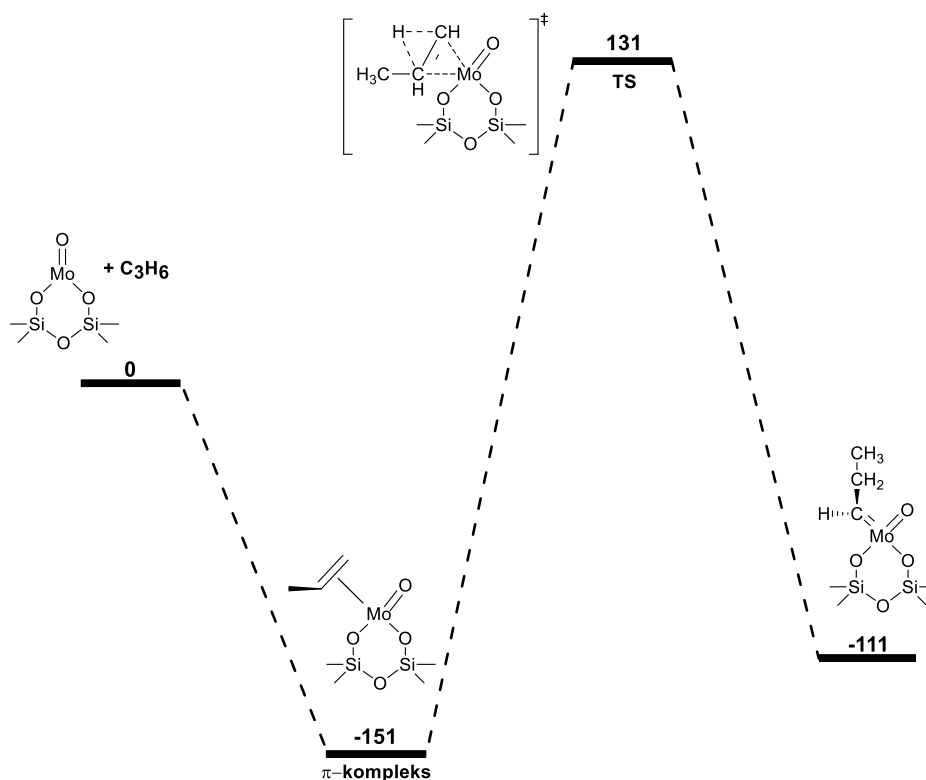
6.2. Etap inicjacji

6.2.1. Mechanizmy inicjacji dla centrów Mo(IV)

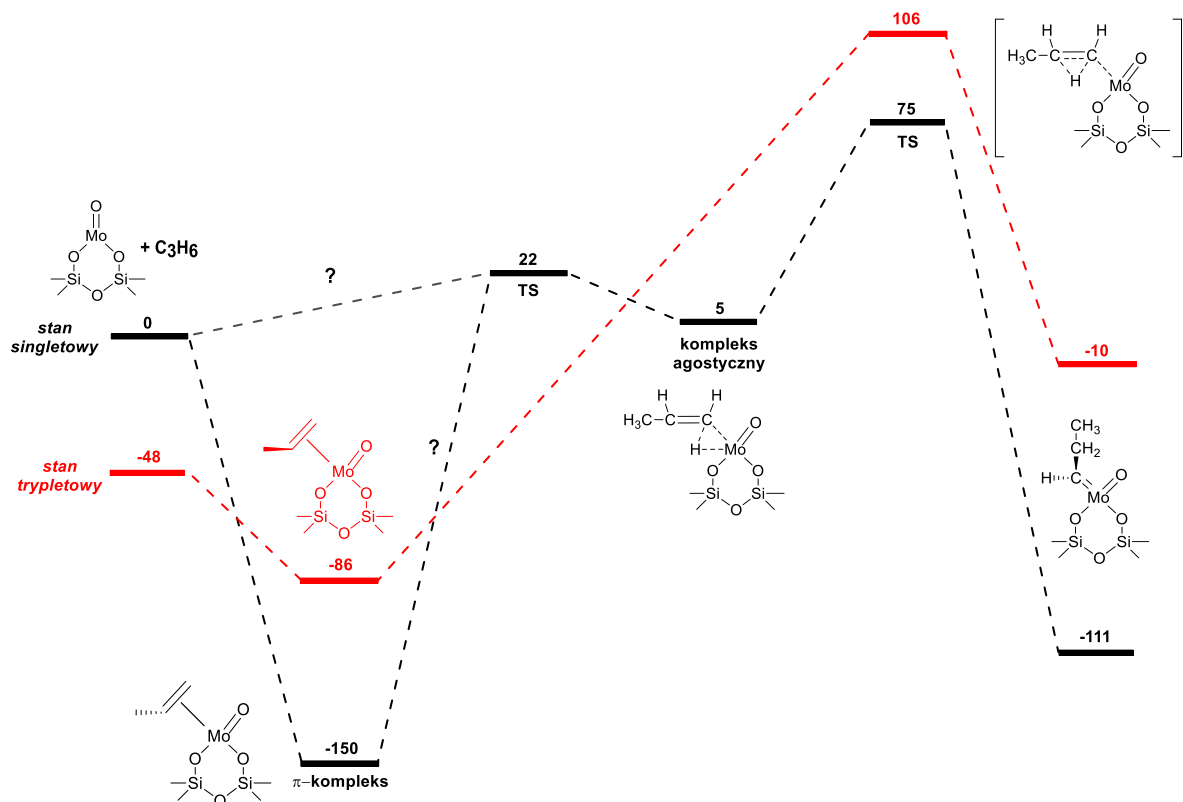
6.2.1.1. Mechanizm 1,2–przeniesienia wodoru

Mechanizm przekształcenia formy tlenkowej metalu w centrum alkilidenowe na drodze 1,2-przeniesienia wodoru z alkenu był proponowany w literaturze [112]. Na ogół przyjmuje się, że transformacja przebiega przez stadium produktu przejściowego, jakim jest wodorek metalu. Nie jest jednak wykluczone, że mechanizm ten może też przebiegać poprzez bezpośrednie przeniesienie wodoru w cząsteczce olefiny z pozycji α do pozycji β . W pracy przeanalizowano obie możliwości powstawania formy propylidenowej molibdenu. Obliczenia wykonywano dla stanu singletowego oraz, w przypadku wariantu bezpośredniego przeniesienia atomu H z węgla α do węgla β , dla stanu trypletowego.

Zidentyfikowano dwie możliwe ścieżki bezpośredniego 1,2-przeniesienia H (Rys. 6.2 i 6.3). W pierwszym przypadku (Rys. 6.2), w wyniku oddziaływań pomiędzy zbliżającą się cząsteczką propylenu, a powierzchniowym tlenkiem Mo(IV), tworzy się π -kompleks, który ulega bezpośredniemu przekształceniu do centrum $[\text{Mo}]=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$. Jednak ze względu na wysoką wartość bariery energetycznej procesu (282 kJ/mol), należy odrzucić rozpatrywaną ścieżkę reakcji. W drugim przypadku (Rys. 6.3) przewiduje się, że na pewnym etapie reakcji utworzony zostaje kompleks agostyczny, który dalej jest przekształcany do centrum $[\text{Mo}]=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ ze stosunkowo niską barierą aktywacji (70 kJ/mol). Jednak obliczenia IRC dla stanu przejściowego związanego z tworzeniem kompleksu nie są jednoznaczne. Kompleks agostyczny może powstawać w wyniku bezpośredniej insercji propylenu do centrum Mo(IV), ale może też być poprzedzony utworzeniem w pierwszej kolejności π -kompleksu. W tym ostatnim wariantcie, entalpia swobodna aktywacji dla całej ścieżki byłaby bardzo wysoka (225 kJ/mol). W wyniku obliczeń dla ścieżki reakcji stanu trypletowego, nie zlokalizowano struktury będącej odpowiednikiem kompleksu agostycznego. Generowanie centrów propylidenowych Mo poprzedzone jest powstawaniem kompleksu olefinowego.

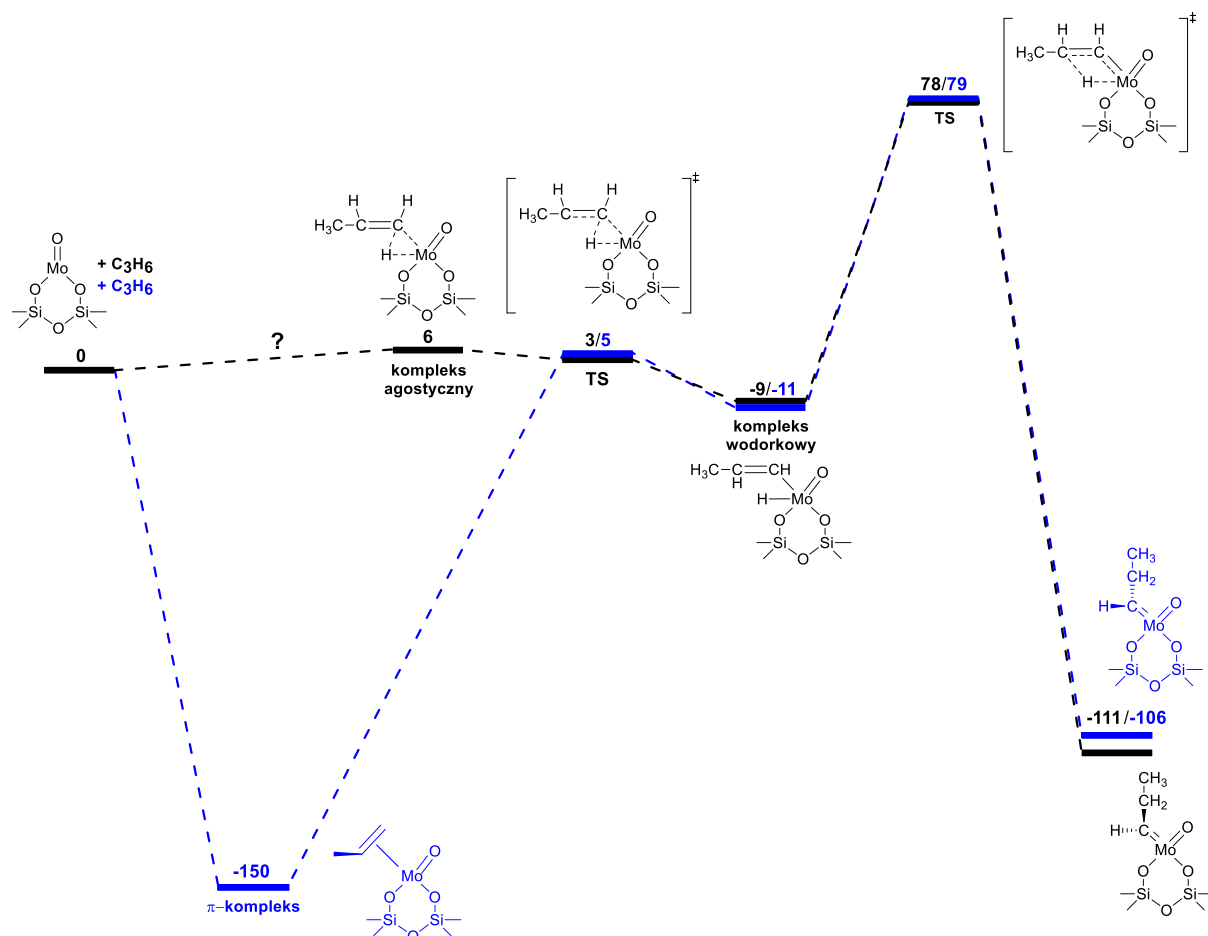


Rysunek 6.2. Ścieżka reakcji przekształcenia prekursora tlenowego Mo(IV) i C_3H_6 w centrum $[Mo]=CHCH_2CH_3$. Względne wartości entalpii swobodnej ($\Delta G(D3)$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) obliczone metodą PBE0-D3/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP. Stan singletowy.



Rysunek 6.3. Ścieżka reakcji przekształcenia prekursora tlenowego Mo(IV) i C_3H_6 w centrum $[Mo]=CHCH_2CH_3$ uwzględniająca powstawanie kompleksu agostycznego. Względne wartości entalpii swobodnej ($\Delta G(D3)$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) obliczone metodą PBE0-D3/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP.

Powstawanie formy pośredniej wodorku molibdenu z ligandem propenylowym również może być poprzedzone formowaniem się w pierwszej kolejności kompleksu agostycznego lub energetycznie stabilnego π -kompleksu (Rys. 6.4).



Rysunek 6.4. Ścieżka reakcji przekształcania prekursora tlenkowego Mo(IV) i C_3H_6 w centrum $[Mo]=CHCH_2CH_3$ poprzez kompleks wodorkowy. Względne wartości entalpii swobodnej ($\Delta G(D3)$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) obliczone metodą PBE0-D3/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP. Stan singletowy.

Na drodze tego mechanizmu rozpatrywano dwie potencjalne ścieżki generowania centrów $[Mo]=CHCH_2CH_3$ o konformacji *syn* (ścieżka czarna, rys. 6.4.) i *anti* (ścieżka niebieska, rys. 6.4). Przebieg obu ścieżek reakcji jest podobny, a różnice względnych energii są nie większe niż 5 kJ/mol . Zgodnie z uzyskanymi wynikami obliczeń, konformer *syn* centrum $[Mo]=CHCH_2CH_3$ jest bardziej stabilny. Różnice w przebiegu reakcji możliwe są jednak na etapie powstawania kompleksu wodorkowego. W przypadku ścieżki prowadzącej do konformeru *anti* molibdenowo-propylidenowego centrum aktywnego, powstanie wodorkowego produktu przejściowego jest poprzedzone wyłącznie wcześniejszym formowaniem π -kompleksu, natomiast w przypadku konformeru *syn*, reakcja może przebiegać z etapem uwzględniającym powstawanie kompleksu agostycznego. Jak widać na graficznej prezentacji przebiegu obu potencjalnych ścieżek, generowanie centrów alkylidenowych

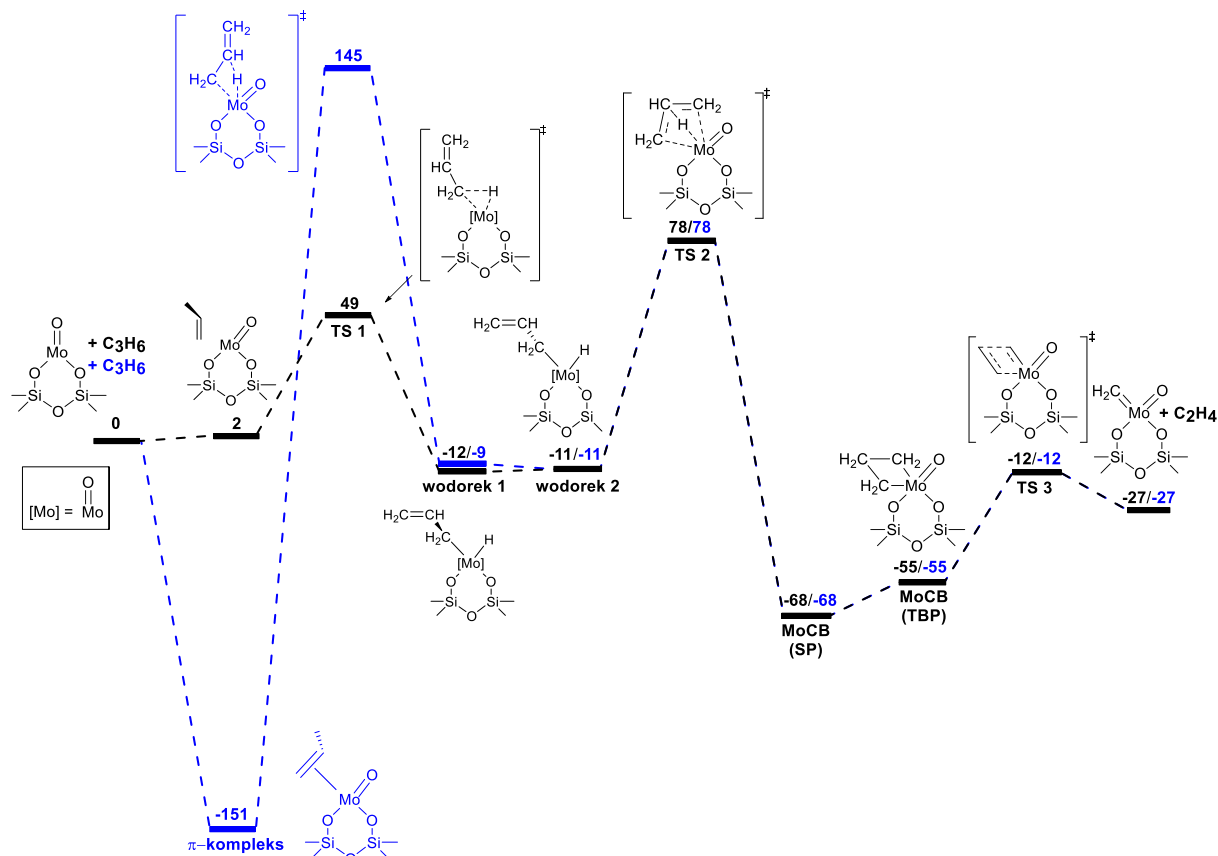
o konformacji *syn* z pominięciem π -kompleksu, mogłoby być bardziej korzystne energetycznie, gdyż całkowita bariera energetyczna reakcji wyniosłaby wówczas 87 kJ/mol. W przypadku analogicznego procesu, prowadzącego do powstawania centrów alkilidenowych o konformacji *anti* z termodynamicznie stabilnego kompleksu propenowego molibdenu, bariera ta jest bardzo wysoka i wynosi 229 kJ/mol.

Odnosząc się do wcześniej przedstawionych wyników dla bezpośredniego 1,2-przeniesienia wodoru (rys. 6.3), można zauważyć że całkowite bariery energetyczne obu rozpatrywanych reakcji są do siebie zbliżone, a różnica entalpii swobodnej stanów przejściowych decydujących o szybkościach reakcji wynosi zaledwie kilka kJ/mol. Korzystniejsza energetycznie powinna być ścieżka opisująca bezpośrednie przeniesienie wodoru z atomu węgla α do atomu węgla β olefiny, bez formowania kompleksu wodorkowego. Jednak należy mieć na uwadze, że analizowane ścieżki reakcji są kinetycznie możliwe tylko w przypadku gdy następowałaby bezpośrednia insercja olefiny z fazy gazowej do centrum tlenkowego Mo(IV) bez powstawania stabilnego π -kompleksu olefinowego. Brak jednoznacznej identyfikacji stanu przejściowego opisującego ten etap nie pozwala kategorycznie stwierdzić czy możliwy jest przebieg reakcji inicjacji w taki sposób.

6.2.1.2. Mechanizm allilowy

W pracy zaproponowano dwie ścieżki reakcji etapu inicjacji według mechanizmu η^1 -allilowego (Rys. 6.5). W celu zwiększenia przejrzystości wykresu, pominięto na nim obliczony TS przekształcenia kompleksu **MoCB (SP)** w kompleks **MoCB (TBP)**. Pierwsza z nich (ścieżka niebieska), zakłada że zbliżająca się do tlenkowego centrum Mo(IV) cząsteczka propenu utworzy stabilny termodynamicznie π -kompleks, który wskutek przesunięcia wodoru, w następnym etapie może ulec przekształceniu do formy wodorkowej kompleksu η^1 -allilowego (**wodorek 1**, Rys. 6.5). Forma ta następnie może ulec przekształceniu do innego konformeru (**wodorek 2**), różniącego się ułożeniem przestrzennym łańcucha allilowego. **Wodorek 2** ulega dalszemu przekształceniu do kompleksu molibdacyklobutanowego, a ten na etapie cyklorewersji rozpada się, tworząc centrum $[Mo]=CH_2$ i eten. Powstawanie kompleksu η^1 -allilowego ze stabilnego π -kompleksu propenowego, wiąże się z bardzo wysoką obliczoną wartością entalpii swobodnej aktywacji (296 kJ/mol). Dalsze przekształcenie kompleksu allilowego do kompleksu molibdacyklobutanowego jest już kinetycznie możliwe, obliczona wartość bariery energetycznej tego etapu wynosi 89 kJ/mol. Kolejny etap, tj. przekształcenie formy **SP** kompleksu molibdacyklobutanowego do formy **TBP**, a następnie rozpad do centrum alkilidenowego i olefiny, będzie przebiegał jeszcze szybciej, jest to natomiast proces

endoergiczny. Jednak bardzo wysoka wartość bariery aktywacji całego procesu sugeruje, że należy wykluczyć rozpatrywany mechanizm allilowy uwzględniający powstawanie π -kompleksu jako potencjalną ścieżkę generowania alkilidenowych centrów aktywnych.



Rysunek 6.5. Ścieżki reakcji przekształcenia prekursora tlenkowego Mo(IV) i C_3H_6 w centrum $[Mo]=CH_2$ na drodze mechanizmu η^1 -allilowego. Ścieżka niebieska uwzględnia etap powstawania π -kompleksu, natomiast ścieżka czarna nie. Względne wartości entalpii swobodnej ($\Delta G(D3)$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) obliczone metodą PBE0-D3/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP. Stan singletowy.

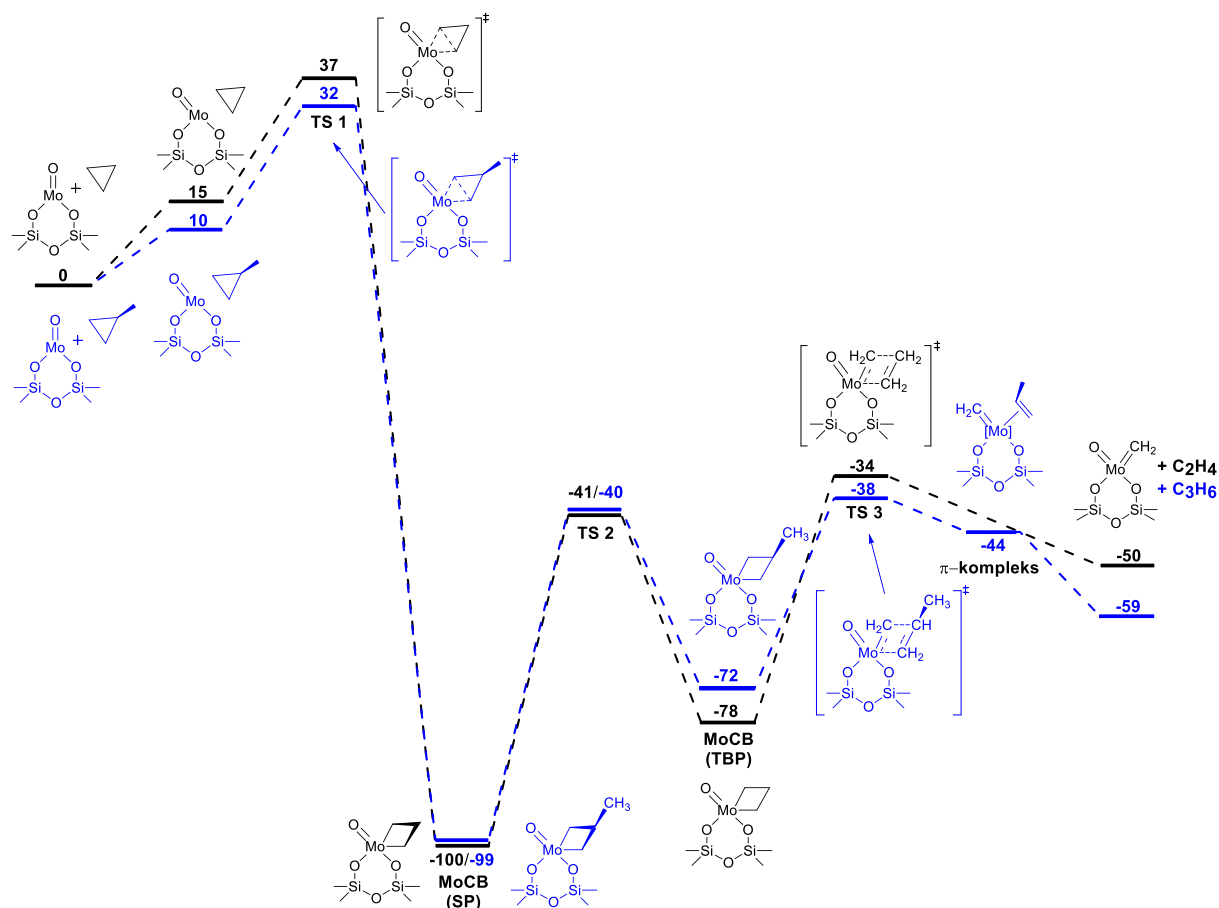
Alternatywę stanowi mechanizm allilowy nieprzebiegający przez stadium powstawania π -kompleksu (Rys. 6.5, ścieżka czarna). Według tego mechanizmu, w pierwszym etapie zbliżająca się do centrum metalicznego cząsteczka propenu może ulec bezpośredniemu przekształceniu do formy η^1 -allilowej (**wodorek 1**), wskutek przeniesienia atomu wodoru z węgla C3 olefiny do atomu Mo centrum katalitycznego. Prognozowana bariera aktywacji dla tego etapu jest bardzo niska (49 kJ/mol). Zauważalna na diagramie energetycznym (Rys. 6.5) różnica w energii kompleksu **wodorek 1**, otrzymanej na drodze obu rozpatrywanych ścieżek (ścieżka niebieska: -12 kJ/mol, ścieżka czarna: -9 kJ/mol), związana jest z przestrzennym ułożeniem peryferyjnych grup hydroksylowych modelu. Dalsze etapy omawianej ścieżki inicjacji przebiegają tak samo jak w przypadku pierwszego wariantu mechanizmu allilowego, uwzględniającego powstawanie π -kompleksu. Zatem w tym przypadku, największą wartością

bariery aktywacji (90 kJ/mol) charakteryzuje się etap przekształcenia kompleksu allilowego do stabilniejszego termodynamicznie kompleksu molibdacyklobutanowego. Sprawia to, że otrzymany w wyniku obliczeń mechanizm η^1 -allilowy (ścieżka czarna) może stanowić prawdopodobną ścieżkę aktywacji centrów tlenkowych Mo(IV) w obecności alkeny. Z drugiej strony jednak, powstanie stabilnego kompleksu alkenowego (ścieżka niebieska) jest znacznie bardziej prawdopodobne, niż zapoczątkowanie ciągu przekształceń poprzez stan przejściowy **TS 1**. Może to tłumaczyć obserwowaną eksperymentalnie małą szybkość procesu inicjacji pod wpływem alkenów, jak również bardzo małe stężenie centrów aktywnych w układach Mo/SiO₂.

6.2.1.3. Aktywacja cykloalkanami

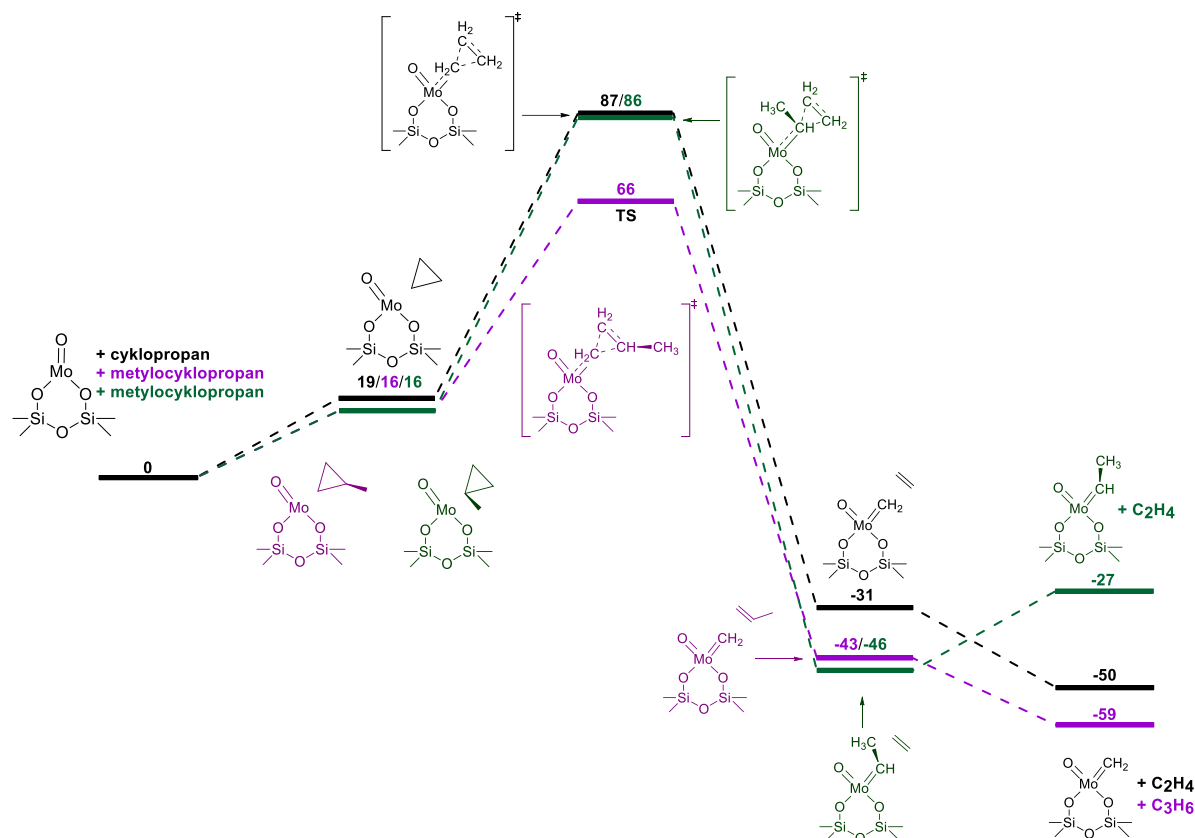
Cykloalkany mogą oddziaływać z tlenkowymi formami Mo(IV) tworząc w sposób selektywny centra aktywne metatezy olefin [120–122]. W ramach pracy doktorskiej przeanalizowano mechanizmy reakcji prekursora tlenkowego Mo(IV) z cyklopropanem i metylocyklopropanem. Wykonano obliczenia dla dwóch różnych ścieżek reakcji.

W pierwszym przypadku (Rys. 6.6), w wyniku oddziaływań cykloalkanu z centrum Mo(IV) powstaje stabilna termodynamicznie pośrednia forma molibdacyklobutanowa, o strukturze piramidy kwadratowej (**SP**). W dalszym etapie reakcji, może ona ulec konwersji do formy o strukturze piramidy trygonalnej (**TBP**), a następnie poprzez cyklorewersję przekształcić się w formę metylidenową molibdenu. Obliczone wartości bariery energetycznej etapu przyłączenia cykloalkanu są bardzo niewielkie i wynoszą odpowiednio 37 i 32 kJ/mol dla cyklopropanu i metylocyklopropanu.



Rysunek 6.6. Ścieżki reakcji przekształcenia prekursora tlenkowego Mo(IV) i cykloalkanu w centrum $[\text{Mo}]=\text{CH}_2$. Względne wartości entalpii swobodnej ($\Delta G(\text{D3})$, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) obliczone metodą PBE0-D3/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP. Stan singletowy.

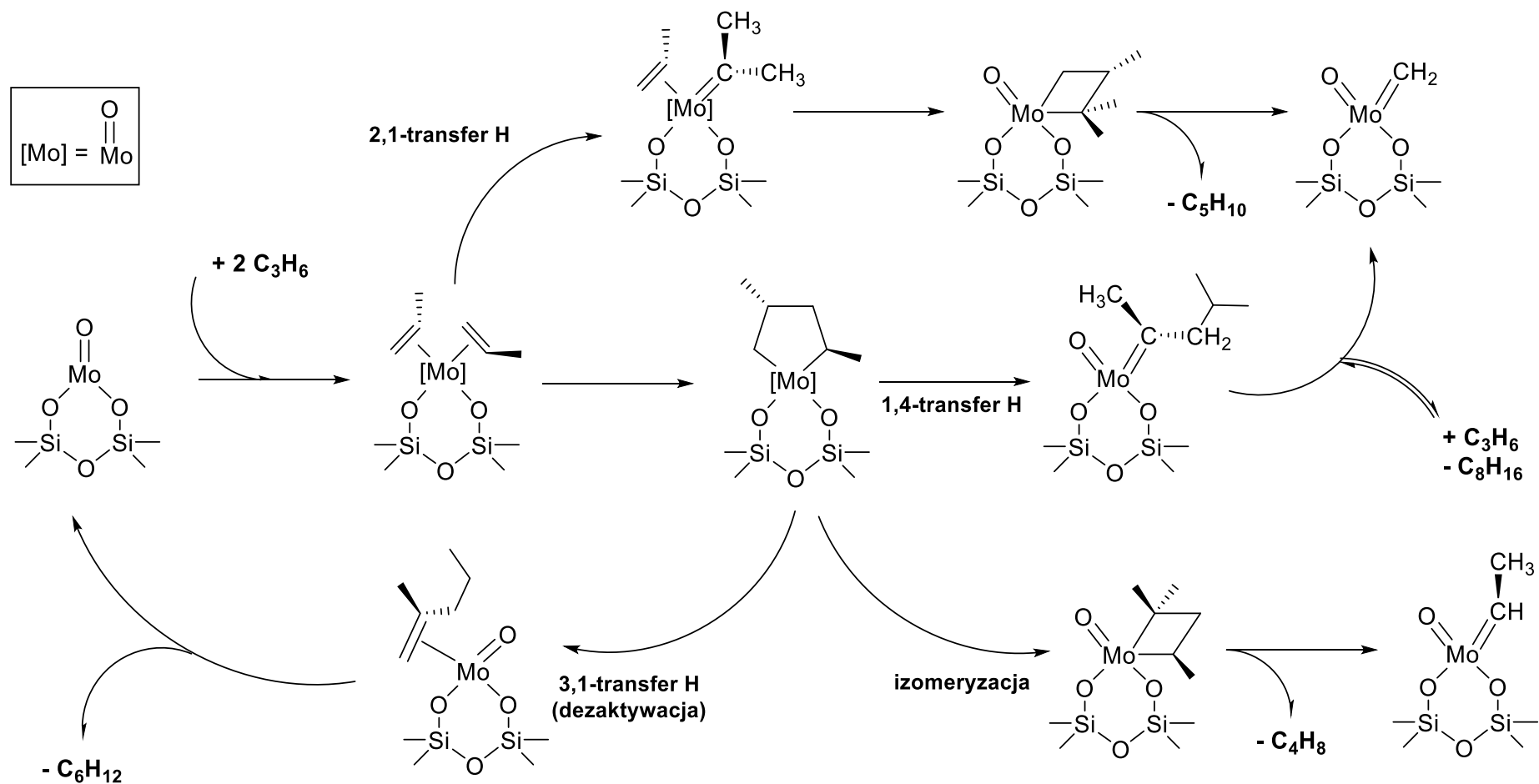
W drugim przypadku (Rys. 6.7), cykloalkan oddziałujący z centrum Mo(IV), może ulec bezpośredniemu przekształceniu do formy alkilidenowej i olefiny. W przypadku gdy reagentem będzie cyklopropan, powstawać będą tylko centra $[\text{Mo}]=\text{CH}_2$, natomiast gdy użyty zostanie metylocyklopropan, możliwe będzie formowanie centrów $[\text{Mo}]=\text{CH}_2$ i $[\text{Mo}]=\text{CHCH}_3$. Jak widać na przedstawionym diagramie, bariera aktywacji generowania centrów etylidenowych z metylocyklopropanu jest wyższa o około 20 kJ/mol niż w przypadku powstawania centrum metylidenowego i cząsteczki propenu (66 kJ/mol). Generalnie jednak obliczone wartości barier energetycznych są większe niż dla pierwszego etapu wyżej omawianych ścieżek reakcji (Rys. 6.6), o około 30-55 kJ/mol . Zatem kinetycznie uprzywilejowana transformacja cykloalkanów w obecności form tlenkowych Mo(IV) na krzemionce przebiegać będzie poprzez etap powstawania pośrednich produktów molibdacyklobutanowych (Rys. 6.6).



Rysunek 6.7. Ścieżki reakcji przekształcania prekursora tlenkowego Mo(IV) i cykloalkanu w centrum [Mo]=CH₂. Względne wartości entalpii swobodnej (ΔG(D3), kJ·mol⁻¹) obliczone metodą PBE0-D3/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP. Stan singletowy.

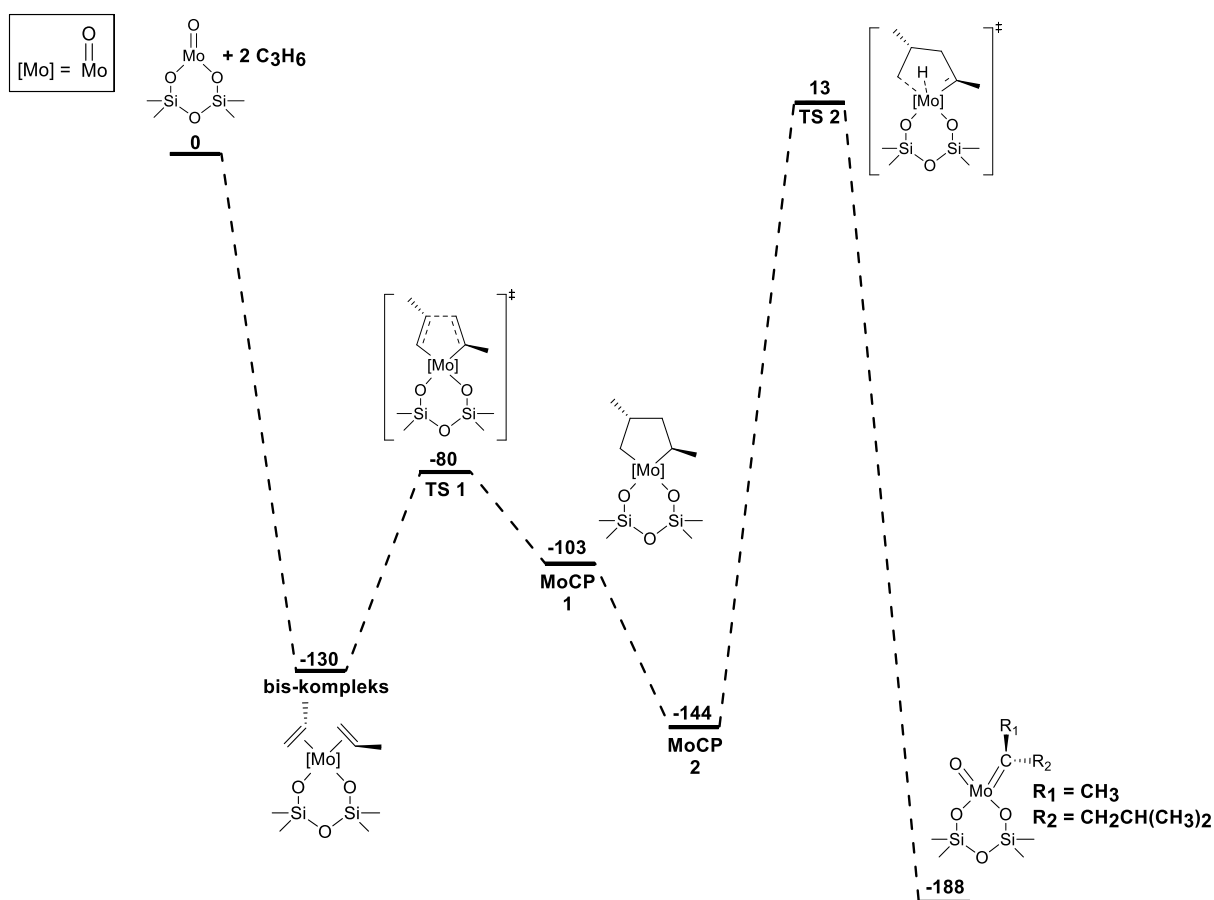
6.2.1.4 Mechanizm z udziałem centrum molibdacyklopentanowego

Powstawanie kompleksu bis(alkenowego) metalu przejściowego, a następnie jego przekształcenie do pośredniej formy metalacyklopentanowej jest opisywane w pracach [127–129]. W pracy założono, że kompleks metalacyklopentanowy może ulec w dalszym etapie izomeryzacji do pośredniej formy metalacyklobutanowej lub do kompleksu alkilidenowego metalu na drodze 1,4-przeniesienia wodoru. Na podstawie wyników teoretycznych badań układów CrO_x/SiO₂ [180] zaproponowano również alternatywną ścieżkę reakcji generowania centrum alkilidenowego na drodze 2,1-przeniesienia wodoru w kompleksie bis(alkenowym) oraz potencjalną ścieżkę dezaktywacji układu katalitycznego na drodze 3,1-transferu wodoru w pierścieniu metalacyklopentanowym. Zbiorczy schemat opisujący rozpatrywane w pracy ścieżki reakcji, przedstawiono na rysunku 6.8.



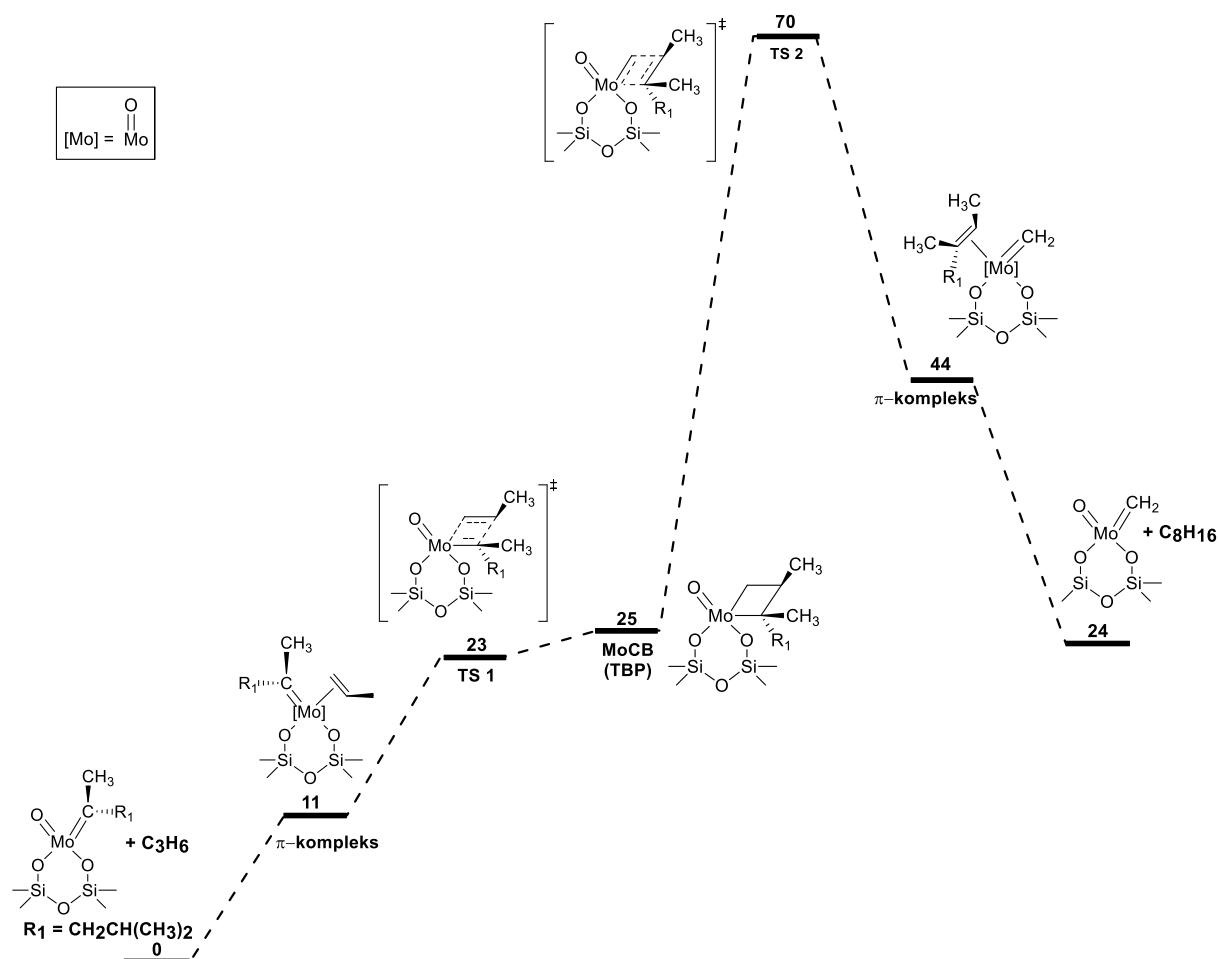
Rysunek 6.8. Badane mechanizmy powstawania centrów alkilidenowych molibdenu z udziałem kompleksu bis(alkenowego) molibdenu oraz kompleksu molibdacyklopentanowego.

Wyniki obliczeń dla mechanizmu powstawania centrum alkilidenowego z 2 cząsteczek propenu przedstawiono na rys. 6.9. Jak można zauważyć, utworzenie kompleksu molibdacyklopentanowego (**MoCP 1**) charakteryzuje się stosunkową niską barierą aktywacji (50 kJ/mol). Następnie kompleks **MoCP 1** może ulec przekształceniu do bardziej stabilnego kompleksu **MoCP 2**. Różnica w strukturze pomiędzy tymi dwoma formami jest analogiczna jak w przypadku struktur kompleksów molibdacyklobutanowych o konformacjach **SP** i **TBP** (rozdział 3.2.1, rysunek 3.10), gdzie odpowiednio forma **MoCP 1** jest analogiczna do struktury **MoCB (TBP)**, a forma **MoCP 2** jest analogiem struktury **MoCB (SP)**.



Rysunek 6.9. Ścieżka reakcji przekształcenia prekursora tlenkowego Mo(IV) i 2 cząsteczek C_3H_6 w centrum $[\text{Mo}] = \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$. Względne wartości entalpii swobodnej ($\Delta G(D3)$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) obliczone metodą PBE0-D3/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP

Najwolniej przebiegającym etapem reakcji, jest 1,4-przeniesienie wodoru, w wyniku którego następuje przekształcenie **MoCP 2** w kompleks alkilidenowy. Bariera energetyczna tego etapu jest równa 157 kJ/mol. Uformowany w wyniku przebiegu reakcji kompleks alkilidenowy nie stanowi właściwego centrum aktywnego etapu propagacji metatezy propenu. Przekształcenie w nie może nastąpić w wyniku przyłączenia kolejnej cząsteczki propenu (Rys. 6.10).

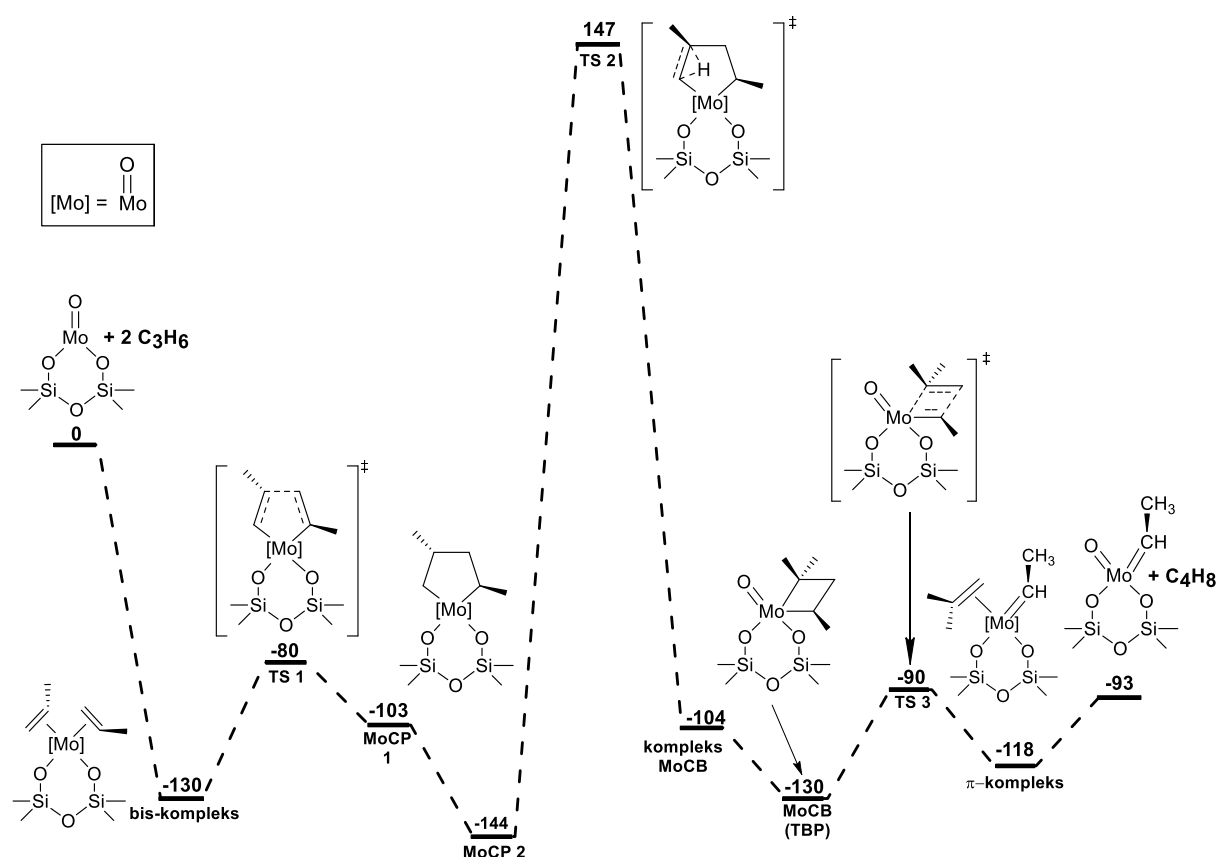


Rysunek 6.10. Ścieżka reakcji przekształcenia centrum $[\text{Mo}]=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ w centrum $[\text{Mo}]=\text{CH}_2$ w obecności propenu. Względne wartości entalpii swobodnej ($\Delta G(D3)$, kJ·mol⁻¹) obliczone metodą PBE0-D3/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP.

Przebieg reakcji jest zgodny z mechanizmem karbenowym, tj. w pierwszym etapie, w wyniku cykloaddycji, powstaje przejściowy trójpodstawiony produkt molibdacyklobutanowy, który następnie na etapie cyklorewersji ulega rozpadowi do rozgałęzionej olefiny (3,5-dimetyloheks-2-en) oraz centrum metylenowego, będącego centrum aktywnym propagacji metatezy propenu. Podobnie jak w innych, omawianych w rozdziale 3, pracach teoretycznych [141,142,144,155,156], etapem limitującym szybkość reakcji jest etap cyklorewersji. Prognozowany niewielki efekt endoergiczny tego procesu nie wyklucza powstania centrum

metylidenowego przy dużym nadmiarze propenu, który będzie miał miejsce w warunkach reakcji. Umiarkowana bariera aktywacji (70 kJ/mol) nie wpłynie na szybkość procesu, biorąc pod uwagę, że etapem limitującym dla całego mechanizmu inicjacji jest 1,4-przeniesienie wodoru (Rys. 6.8). W zależności od użytych substratów, jako produkty uboczne mogłyby powstawać długołańcuchowe nierozgałęzione olefiny (eten jako substrat) i rozgałęzione olefiny (propen lub but-2-en jako substraty).

Alternatywą generowania centrów alkilidenowych na drodze mechanizmu z udziałem formy metalacyklopentanowej, jest ścieżka uwzględniająca możliwość izomeryzacji formy **MoCP 2** do kompleksu molibdacyklobutanowego (**MoCB**) (Rys. 6.11).

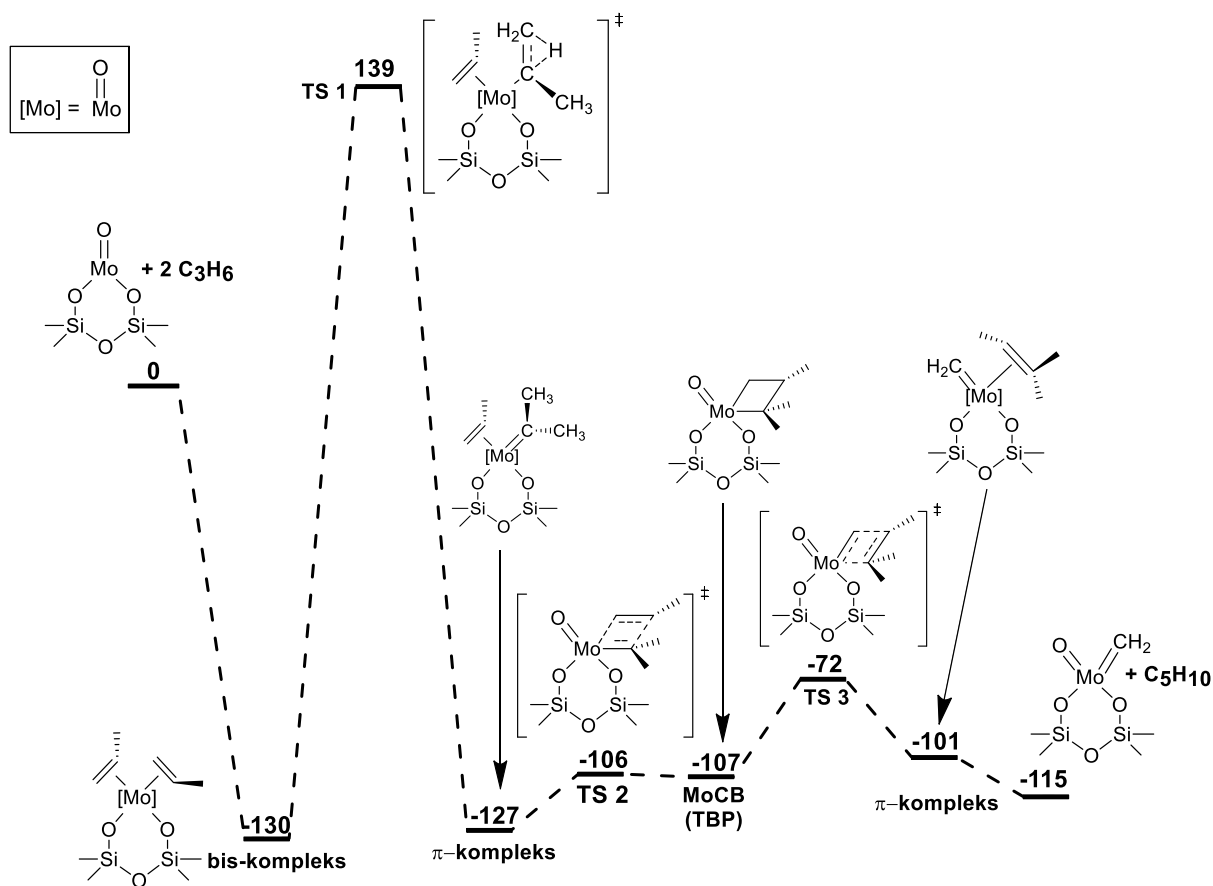


Rysunek 6.11. Ścieżka reakcji przekształcania prekursora tlenkowego Mo(IV) i 2 cząsteczek C₃H₆ w centrum [Mo]=CHCH₃. Względne wartości entalpii swobodnej (ΔG(D3), kJ·mol⁻¹) obliczone metodą PBE0-D3/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP.

Przekształcenie struktury **MoCP 2** do formy **MoCB** może przebiegać na drodze transferu wodoru z atomu węgla C3 do atomu węgla C4, tworzących pierścień molibdacyklopentanowy. Kompleks molibdacyklobutanowy może ulec następnie przekształceniu do bardziej stabilnego kompleksu **MoCB** o strukturze piramidy trygonalnej. W dalszym etapie kompleks **MoCB** ulegałby rozpadowi do centrum etylidenowego oraz rozgałęzionej olefiny. Należy jednak

wykluczyć zaproponowaną ścieżkę reakcji, ze względu na bardzo wysoką wartość obliczonej entalpii swobodnej aktywacji, sięgającą prawie 300 kJ/mol.

Pomimo podjętych prób, nie udało się zlokalizować stanu przejściowego dla 1,2-przeniesienia wodoru przebiegającego w obecności kompleksu bis(alkenowego). Udało się jednak zlokalizować stan przejściowy alternatywnego przekształcenia kompleksu bis(alkenowego) na drodze 2,1-przeniesienia wodoru w kompleksie bis(alkenowym) (Rys. 6.12). Jednak i w tym przypadku zaproponowaną ścieżkę reakcji należy odrzucić, ze względu na wysoką wartość obliczonej bariery aktywacji, wynoszącą 269 kJ/mol.

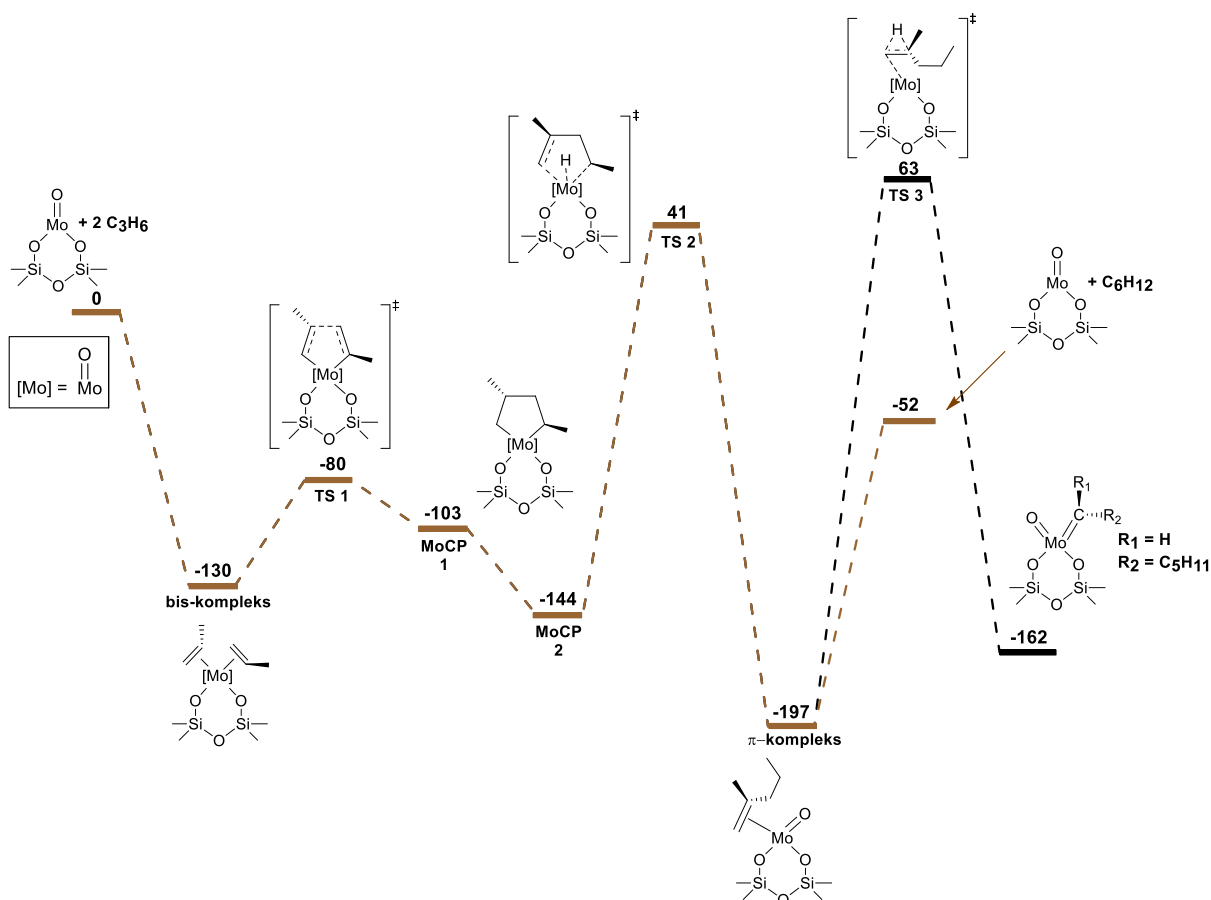


Rysunek 6.12. Ścieżka reakcji przekształcenia prekursora tlenkowego Mo(IV) i 2 cząsteczek C_3H_6 w centrum $[Mo]=CH_2$. Względne wartości entalpii swobodnej ($\Delta G(D3)$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) obliczone metodą PBE0-D3/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP.

Inną potencjalną ścieżką reakcji jest 3,1-przeniesienie wodoru w stabilnej formie **MoCP 2**. Wskutek przebiegu tej reakcji, nastąpiłoby zerwanie wiązań pomiędzy atomem Mo, a atomami węgla C1 i C4 tworzących pierścień, co doprowadziłoby do odtworzenia powierzchniowej tlenkowej formy Mo(IV) oraz powstania cząsteczki 2-metylopentenu (Rys. 6.13). Jednak bariera aktywacji 3,1-przeniesienia wodoru (185 kJ/mol) jest wyższa niż

w przypadku omawianej wcześniej ścieżki 1,4-przeniesienia H (157 kJ/mol), co wskazuje na to, że taki mechanizm dezaktywacji nie jest uprzywilejowany kinetycznie.

Dodatkowo przeprowadzono obliczenia dla alternatywnej wersji zakończenia przebiegu tej ścieżki. Utworzony π -kompleks olefinowy, może ulec dalszemu przekształceniu do centrum alkilidenowego, na drodze 1,2-przeniesienia wodoru (ścieżka czarna, Rys. 6.13). Analogiczne przekształcenie zostało omówione wcześniej (Rys. 6.2). W obu przypadkach, związana z tym etapem bariera aktywacji raczej wyklucza taką możliwość (dla ścieżki przedstawionej na rysunku 6.2: 282 kJ/mol, dla ścieżki przedstawionej na rysunku 6.13: 260 kJ/mol).



Rysunek 6.13. Ścieżka reakcji powstawania formy MoCP i ponownego odtworzenia formy tlenkowej Mo(IV). Względne wartości entalpii swobodnej ($\Delta G(D3)$, kJ·mol⁻¹) obliczone metodą PBE0-D3/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP.

Spośród analizowanych ścieżek reakcji inicjacji metatezy olefin z udziałem powierzchniowych form Mo(IV), mechanizm z udziałem powierzchniowej formy molibdacyklopentanowej jest najbardziej korzystną termodynamicznie ścieżką generowania powierzchniowych form alkilidenowych. W przypadku 1,4-przeniesienia wodoru zachodzącego w ugrupowaniu molibdacyklopentanowym bariera aktywacji jest niższa niż 160 kJ/mol (Rys. 6.8), co nie wyklucza tego mechanizmu w umiarkowanych i wyższych

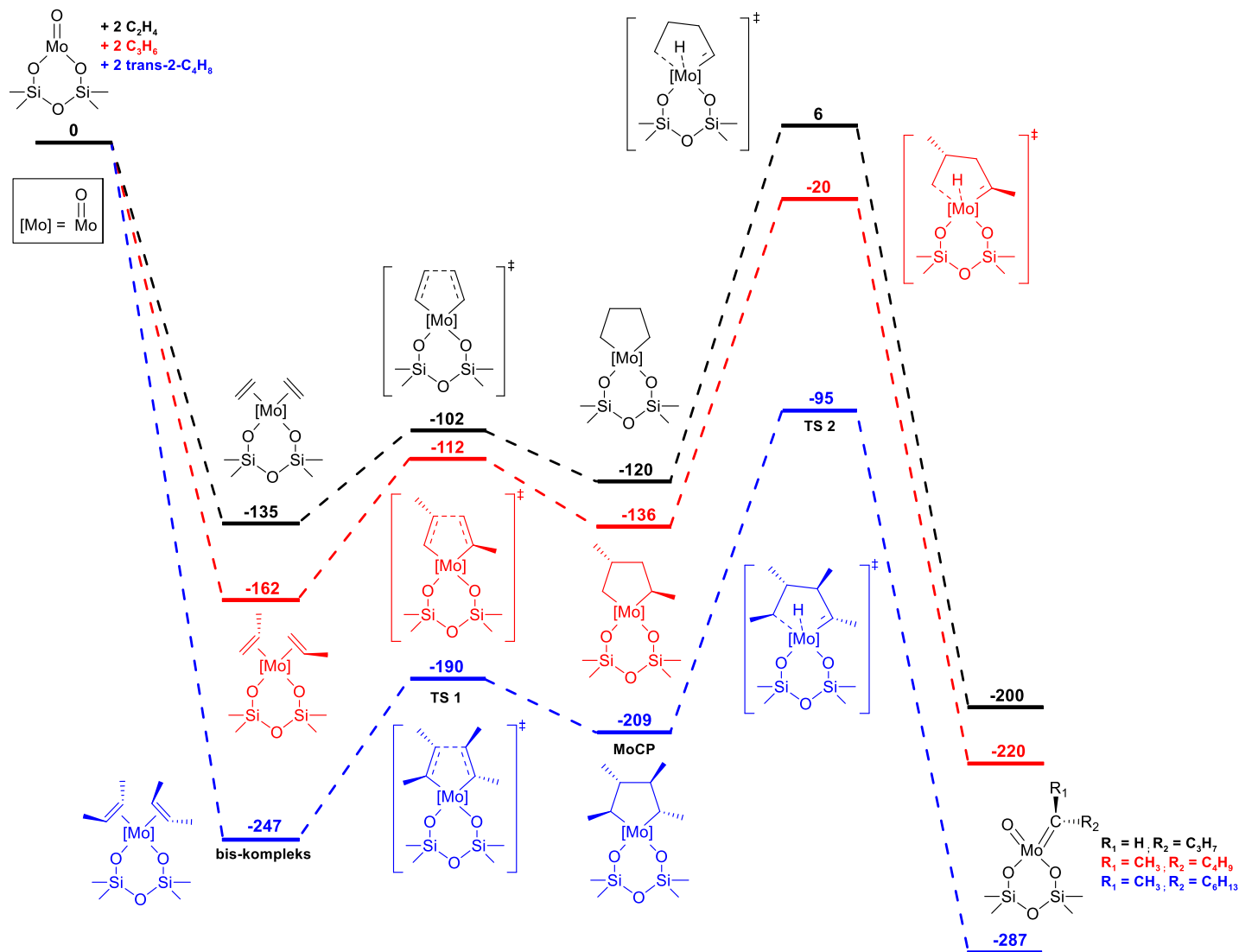
temperaturach. W przypadku pozostałych mechanizmów z udziałem kompleksu molibdacyklopentanowego wartości entalpii swobodnej aktywacji są znacznie większe. W związku z tym wykonano również obliczenia dla reakcji powstawania kompleksów bis(alkenowych) w obecności etenu i *trans*-but-2-enu, a następnie utworzenia odpowiednich struktur molibdacyklopentanowych oraz 1,4-przeniesienia wodoru prowadzącego do aktywnych form alkilidenowych (Rys. 6.14). Jak można zauważyć, prognozowane szybkości przekształceń z udziałem propenu i *trans*-but-2-enu są zbliżone (bariery aktywacji wynoszą odpowiednio 157 i 156 kJ/mol) natomiast proces inicjacji w obecności etenu powinien przebiegać znacznie wolniej (entalpia swobodna aktywacji równa 183 kJ/mol).

Podsumowując, zaproponowany w tej pracy mechanizm inicjacji dla układu Mo(IV)/SiO₂, na drodze 1,4-przeniesienia wodoru w przejściowym produkcie molibdacyklopentanowym, jest preferowany termodynamicznie i nie wykluczony z kinetycznego punktu widzenia, zwłaszcza biorąc pod uwagę typowy margines błędu metody DFT. Trzeba jednak zauważyć, że stabilne termodynamicznie kompleksy bis(alkenowe) i molibdacyklopentanowe łatwiej będą ulegały przekształceniu z powrotem do prekursora Mo(IV) niż do aktywnego centrum alkilidenowego.

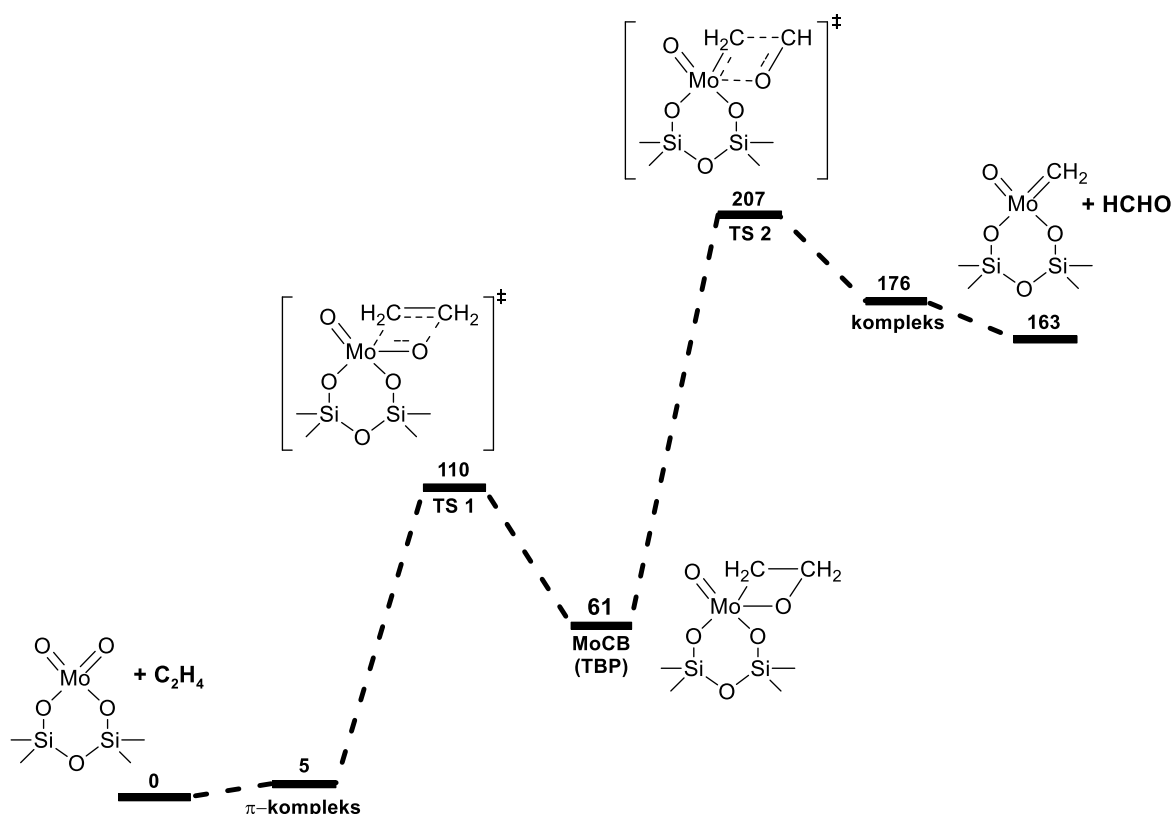
6.2.2. Mechanizmy inicjacji dla centrów Mo(VI)

6.2.2.1. Mechanizm *pseudo*-Wittiga

Mechanizm *pseudo*-Wittiga stanowi próbę wyjaśnienia aktywności katalitycznej układów tlenkowych zawierających metal przejściowy na najwyższym stopniu utlenienia. Zarówno w pracach eksperymentalnych [84,133,176,180], jak i teoretycznych [151–153] jest on najczęściej proponowanym mechanizmem etapu inicjacji reakcji metatezy olefin. Ogólny przebieg reakcji jest następujący: cząsteczka olefiny reaguje z ligandem okso molibdenu, tworząc pośredni produkt oksamolibdacyklobutanowy, który następnie ulega rozpadowi do formy alkilidenowej molibdenu oraz cząsteczki aldehydu. W pracy wykonano obliczenia dla etenu, propenu, izomerów *cis* i *trans* but-2-enu oraz but-1-enu, jako substratów.



Rysunek 6.14. Ścieżka reakcji przekształcania prekursora tlenkowego Mo(IV) i odpowiednio 2 cząsteczek C_2H_4 , C_3H_6 oraz $trans\text{-}2\text{-}C_4H_8$ w centrum alkilidenowe Mo. Względne wartości entalpii swobodnej ($\Delta G(D3)$, kJ·mol⁻¹) obliczone metodą PBE0-D3/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP.



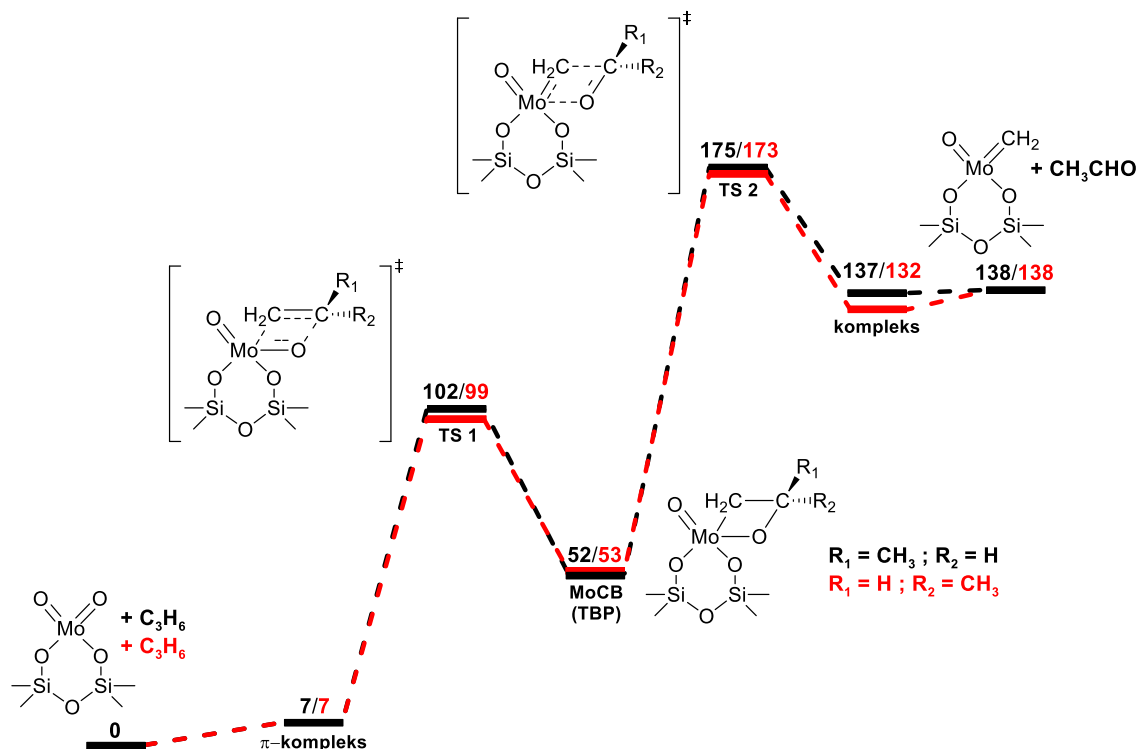
Rysunek 6.15. Ścieżka reakcji przekształcenia prekursora tlenkowego Mo(VI) i C_2H_4 w centrum $[Mo]=CH_2$. Względne wartości entalpii swobodnej ($\Delta G(D3)$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) obliczone metodą PBE0-D3/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP.

W wyniku reakcji prekursora tlenkowego Mo(VI) z etenem (Rys. 6.15) powstawać będą tylko centra metylenowe oraz formaldehyd, jako produkt uboczny. Etapem limitującym szybkość ogólną reakcji jest rozpad kompleksu oksamolibdacyklobutanowego do $[Mo]=CH_2$ i HCHO. Podobny wynik uzyskano w badaniach teoretycznych układu Mo/HBeta [153,154]. Obliczona wartość bariery energetycznej całego procesu jest wysoka (207 kJ/mol), zatem mało prawdopodobne jest, że reakcja z etylenem będzie prowadziła do powstania centrów aktywnych metatezy w umiarkowanych temperaturach.

W przypadku reakcji formy tlenkowej Mo(VI) z propenem mogą powstawać centra metylenowe oraz etylenowe, te ostatnie o konformacji *syn* lub *anti*. Produktem ubocznym reakcji będzie, w przypadku powstawania form $[Mo]=CH_2$, aldehyd octowy, a gdy produktem będą centra $[Mo]=CHCH_3$, wydzielany będzie formaldehyd.

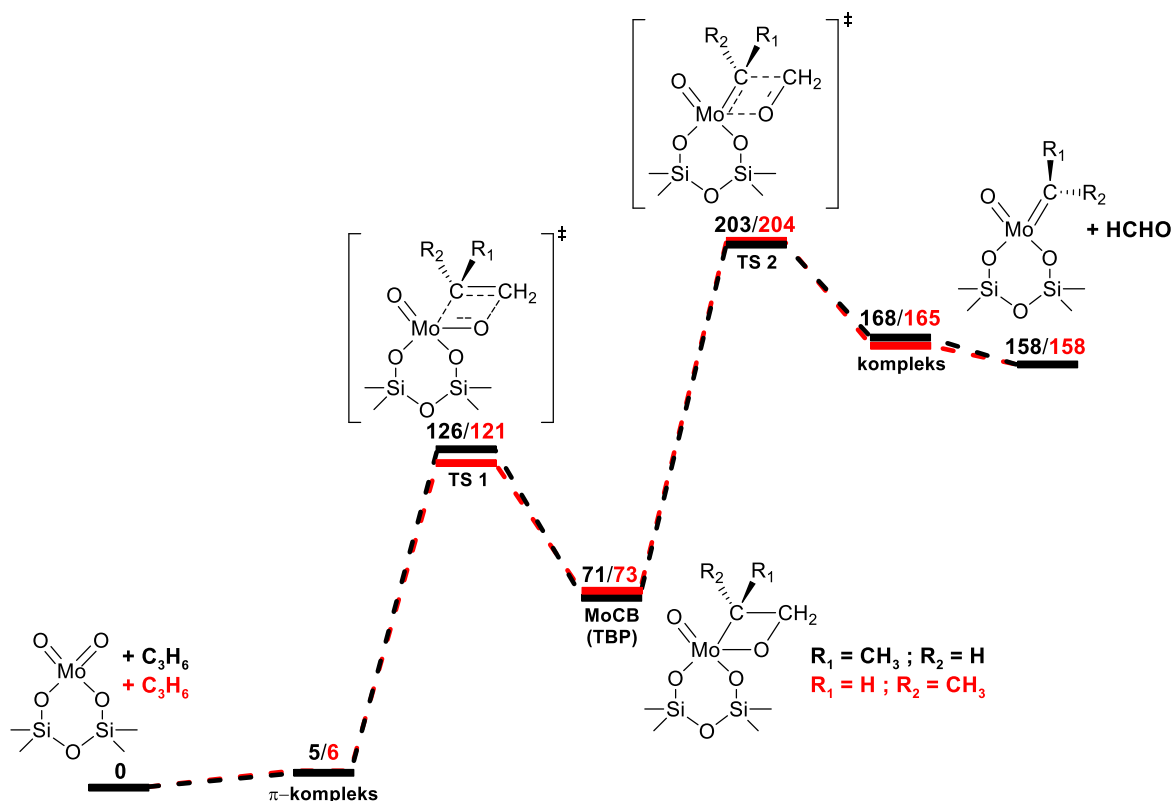
Rozważono dwie potencjalne ścieżki reakcji powstawania formy $[Mo]=CH_2$, różniące się sposobem ułożenia w przestrzeni cząsteczki propenu względem ligandu okso centrum metalicznego (Rys. 6.16). Etapem limitującym szybkość reakcji jest ponownie rozpad pierścienia oksamolibdacyklobutanowego, jednak obliczone wartości całkowitej bariery aktywacji są niższe, niż w przypadku reakcji z etenem (173-175 kJ/mol). Ułożenie przestrzenne

olefiny w niewielkim stopniu wpływa na wartość entalpii swobodnej aktywacji, jak również względną stabilność produktów przejściowych.



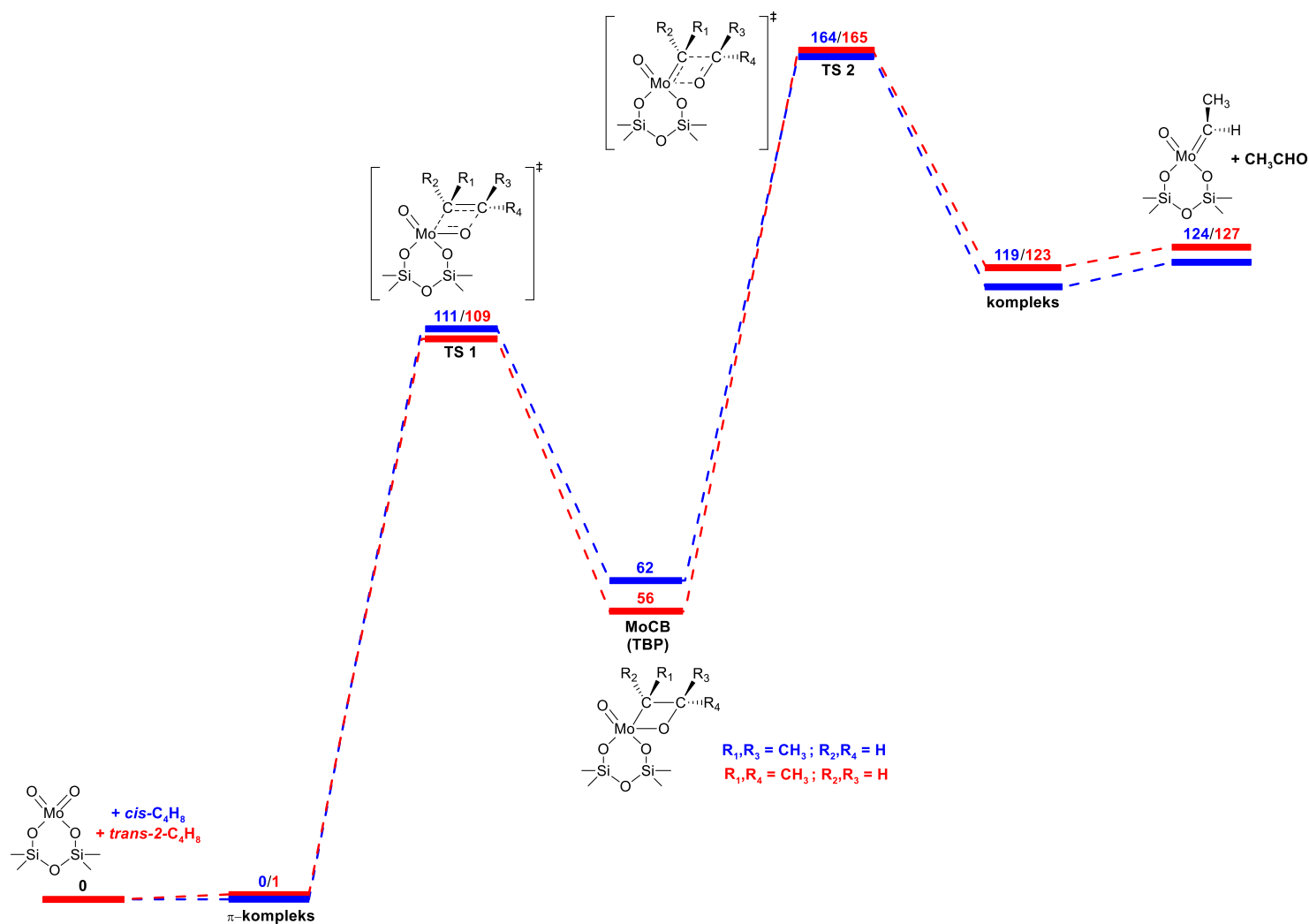
Rysunek 6.16. Ścieżka reakcji przekształcenia prekursora tlenkowego Mo(VI) i C_3H_6 w centrum $[Mo]=CH_2$. Względne wartości entalpii swobodnej ($\Delta G(D3)$, kJ·mol⁻¹) obliczone metodą PBE0-D3/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP.

Wyniki zaprezentowane na rysunku 6.17 wskazują, że mechanizm przekształcenia prekursora tlenkowego Mo(VI) i propenu do centrum $[Mo]=CHCH_3$ wymaga większego nakładu energii niż w przypadku generowania z propenu centrów molibdenowo-metylidenowych. Obliczone wartości bariery aktywacji wynoszą odpowiednio 203 kJ/mol dla centrów *syn*-etylidenowych i 204 kJ/mol dla centrów *anti*-etylidenowych. Zatem, powstawanie form *syn*- $[Mo]=CHCH_3$ byłoby uprzywilejowane, a co za tym idzie, należałoby się spodziewać ich nieco większego stężenia na powierzchni nośnika. Z drugiej strony różnica rzędu ~1 kJ/mol jest znacznie mniejsza od przeciętnego błędu metod DFT i nie można wyciągać kategorycznych wniosków w oparciu o tak małe prognozowane preferencje. Ponadto stosunek izomerów *syn/anti* będzie zależał przede wszystkim od preferencji kinetycznych w etapie propagacji. Należy również zwrócić uwagę, że obliczone wartości są porównywalne z barierą aktywacji dla analogicznego procesu aktywacji katalizatora MoO_3/SiO_2 etenem (Rys. 6.15). Uzyskane wyniki wskazują na to, że kinetycznie i termodynamicznie uprzywilejowane będzie generowanie z propenu centrów $[Mo]=CH_2$ (Rys. 6.16).



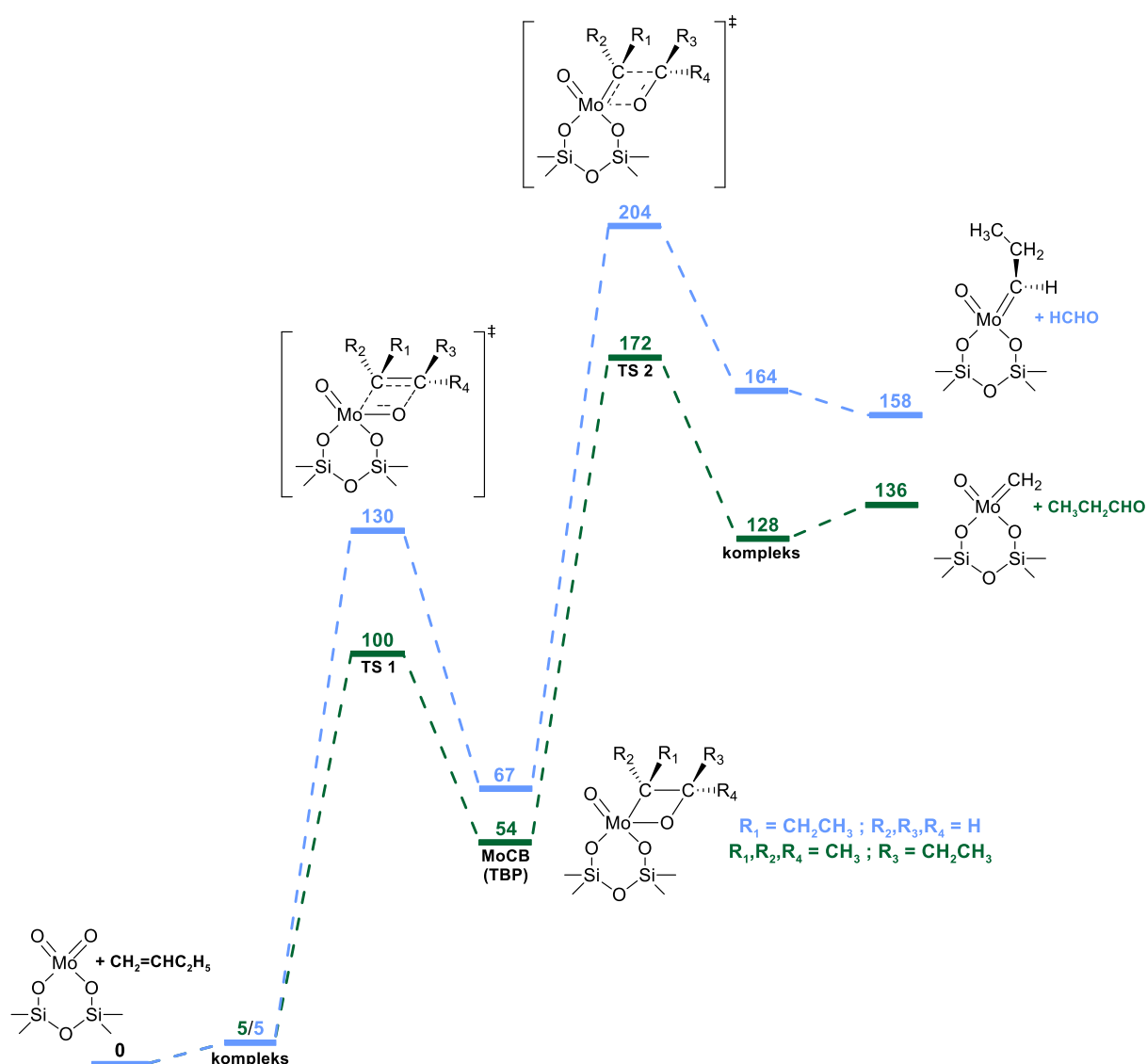
Rysunek 6.17. Ścieżka reakcji przekształcenia prekursora tlenkowego Mo(VI) i C_3H_6 w centrum $[Mo]=CHCH_3$. Względne wartości entalpii swobodnej ($\Delta G(D3)$, $kJ \cdot mol^{-1}$) obliczone metodą PBE0-D3/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP.

W przypadku reakcji tlenkowej formy Mo(VI) z but-2-enem powstawać mogą tylko centra *syn*- i *anti*- $[Mo]=CHCH_3$, z wydzielaniem aldehydu octowego. W obliczeniach uwzględniono zarówno izomer *cis*, jak i *trans* but-2-enu, rozważając ścieżki reakcji prowadzące do centrów etylidenowych o konformacji *syn* (Rys. 6.18). Generowanie centrów aktywnych metatezy w obecności izomerów but-2-enu charakteryzuje się najmniejszą wartością, z dotychczas wyliczonych dla mechanizmu *pseudo*-Wittiga, bariery aktywacji procesu. Zarówno dla etapu powstawania, jak i rozpadu formy oksamolibdacyklobutanowej, prognozowane entalpie swobodne aktywacji są rzędu 110 kJ/mol, a globalna wartość bariery aktywacji w przypadku obu izomerów, wynosi około 165 kJ/mol. Powstawanie oksamolibdacyklobutanowego produktu przejściowego będzie uprzywilejowane dla izomeru *trans*, z kolei jego rozpad będzie łatwiej przebiegał w przypadku *cis*-but-2-enu. Otrzymane wyniki wskazują, że rozpatrywany mechanizm można uznać za prawdopodobny w przypadku procesów prowadzonych w umiarkowanych i wyższych temperaturach. W przypadku gdy mieszanina reakcyjna będzie składała się z etenu i but-2-enu (otrzymywanie propenu w drodze metatezy), należy spodziewać się, że but-2-en będzie w głównej mierze odpowiedzialny za powstawanie alkilidenowych centrów aktywnych na powierzchni katalizatora.

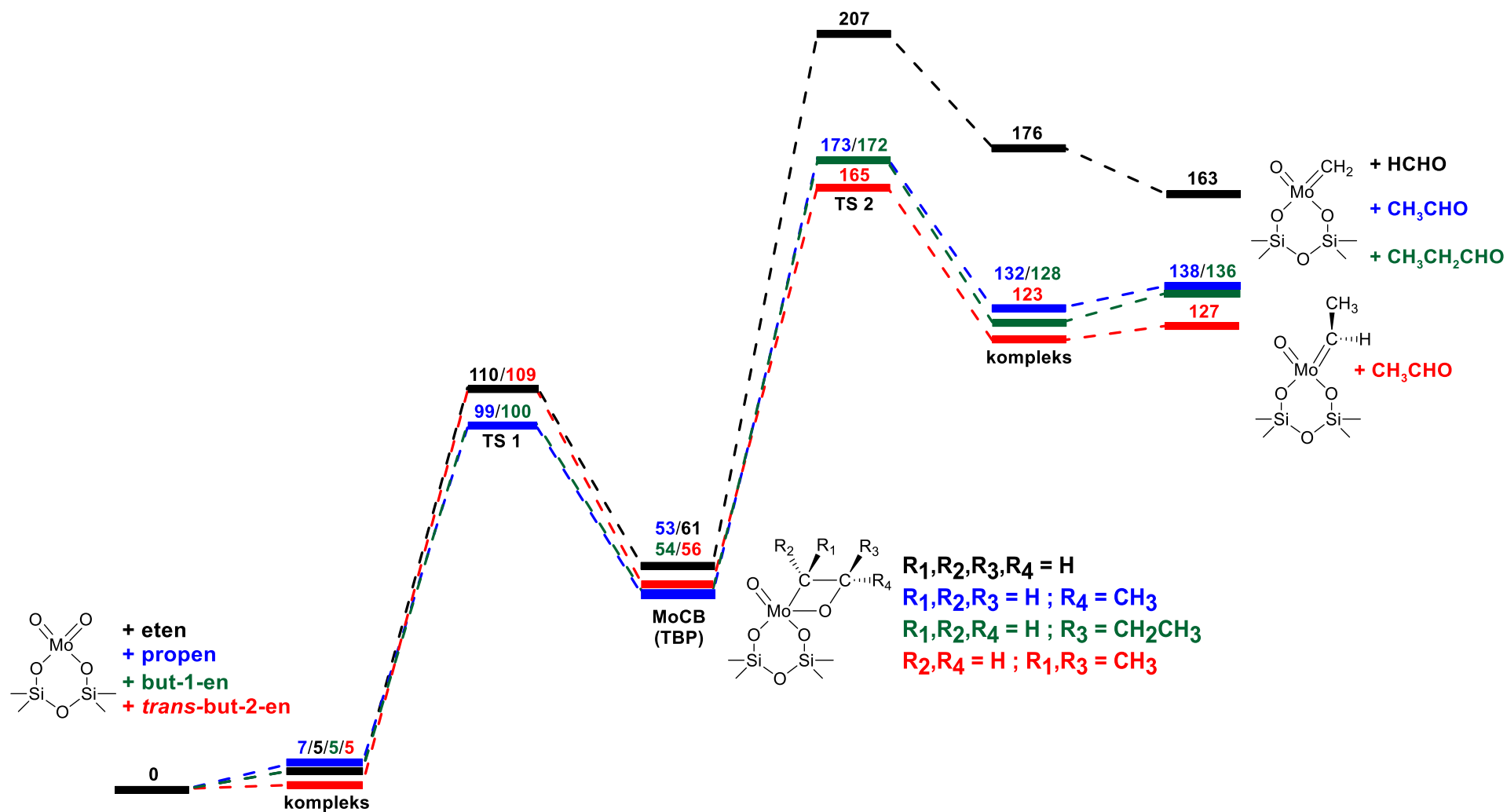


Rysunek 6.18. Ścieżka reakcji przekształcenia prekursora tlenkowego Mo(VI) i but-2-enu w centrum $[\text{Mo}]=\text{CHCH}_3$. Względne wartości entalpii swobodnej ($\Delta G(D3)$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) obliczone metodą PBE0-D3/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP.

Ostatnią rozpatrywaną ścieżką reakcji generowania centrów karbenowych przebiegającej wg. mechanizmu *pseudo*-Wittiga, była reakcja tlenkowej formy Mo(VI) z but-1-enem. W pracy zbadano ścieżki reakcji prowadzące do powstania centrów $[\text{Mo}]=\text{CH}_2$ oraz *syn*- $[\text{Mo}]=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$. Otrzymane wyniki (Rys. 6.19) wskazują, że powstawanie centrów propylidenowych jest mało prawdopodobne, ze względu na wysoką barierę aktywacji, ponad 200 kJ/mol. Znacznie łatwiej będzie przebiegać proces generowania z but-1-enu form metylenowych molibdenu, gdzie całkowita entalpia swobodna aktywacji nieco przekracza 170 kJ/mol i jest ona porównywalna z obliczoną barierą analogicznej reakcji propenu i tlenkowego prekursora Mo(VI) (Rys. 6.16).



Rysunek 6.19. Ścieżka reakcji przekształcenia prekursora tlenkowego Mo(VI) i but-1-enu w centrum $[\text{Mo}]=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ i $[\text{Mo}]=\text{CH}_2$. Względne wartości entalpii swobodnej ($\Delta G(\text{D3})$, kJ·mol⁻¹) obliczone metodą PBE0-D3/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP.

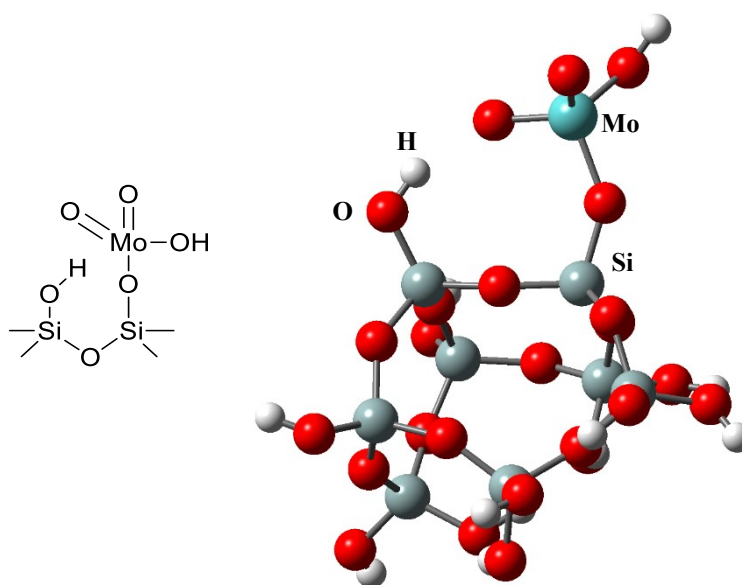


Rysunek 6.20. Ścieżka reakcji przekształcenia prekursora tlenkowego Mo(VI) i różnych olefin w centrum alkilidenowe Mo(VI). Względne wartości entalpii swobodnej ($\Delta G(D3)$, kJ·mol⁻¹) obliczone metodą PBE0-D3/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP.

Podsumowując, wyniki obliczeń wykonanych dla mechanizmu *pseudo*-Wittiga, wykazały, że reaktywność olefin zwiększa się w szeregu: eten < propen/but-1-en < but-2-en (Rys. 6.20). Generowanie centrów aktywnych metatezy olefin, jest również termodynamicznie uprzywilejowane dla propenu i but-2-enu w porównaniu z etenem. Reakcja z propenem lub but-1-enem będzie prowadziła do formowania na powierzchni katalizatora centrów $[Mo]=CH_2$. Centra etylidenowe lub propylidenowe powinny powstawać w tych przypadkach dopiero w trakcie propagacji. Natomiast kiedy w mieszaninie reagentów będzie but-2-en, centra etylidenowe będą się tworzyły już na etapie inicjacji i będzie to mechanizm kinetycznie i termodynamicznie uprzywilejowany, w porównaniu do pozostałych rozpatrywanych tutaj alkenów. Dlatego można prognozować, że w procesie metatezy but-1-enu, dodatek but-2-enu do surowca lub powstawanie but-2-enu w wyniku izomeryzacji powinien przyspieszyć proces inicjacji.

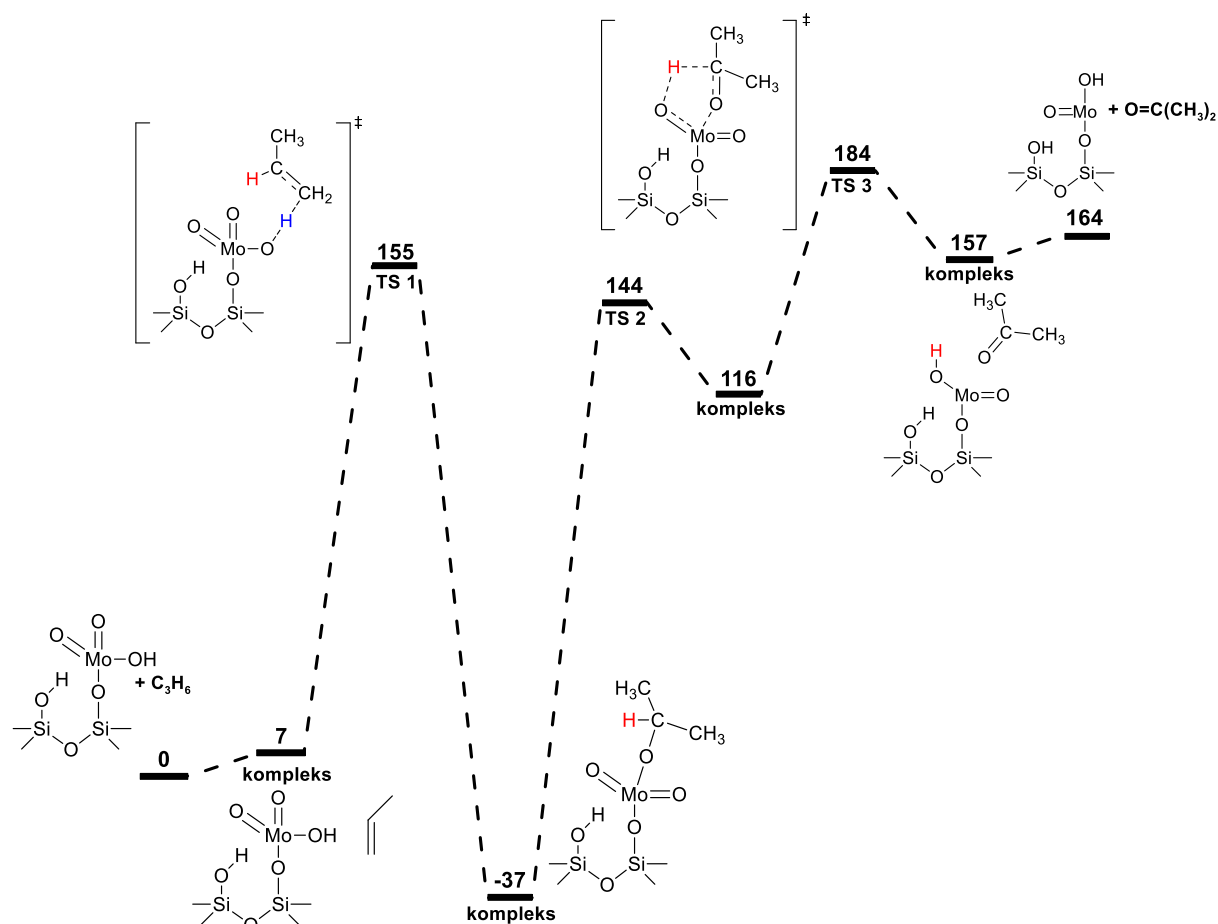
6.2.2.2. Mechanizm 1,2-przeniesienia wodoru poprzedzony redukcją

Jak już wspomniano, niedawno zaproponowano mechanizm powstawania centrów aktywnych metatezy dla układu $MoO_x/SBA-15$ [85], zakładając, że prekursorem tlenkowym jest hydroksylowa forma diokso $Mo(VI)$ związana z nośnikiem pojedynczym mostkiem $Mo-O-Si$ (Rys. 6.21). Takie centrum $Mo(VI)$ może powstawać na skutek hydrolizy formy diokso $Mo(VI)$, związanej z powierzchnią krzemionki dwoma mostkami tlenowymi. Dlatego model klasterowy struktury $Mo(=O)_2(-OH)(-OSi\equiv)$ zbudowano poprzez zerwanie wiązania pomiędzy powierzchniowym atomem tlenu, a atomem molibdenu formy diokso $Mo(VI)$ (Rys. 6.1), wprowadzając w miejsce zerwanego wiązania dodatkowy atom H oraz grupę $-OH$, tworzące odpowiednio powierzchniową grupę hydroksylową oraz centrum $Mo(=O)_2(-OH)(-OSi\equiv)$ (Rys. 6.21).



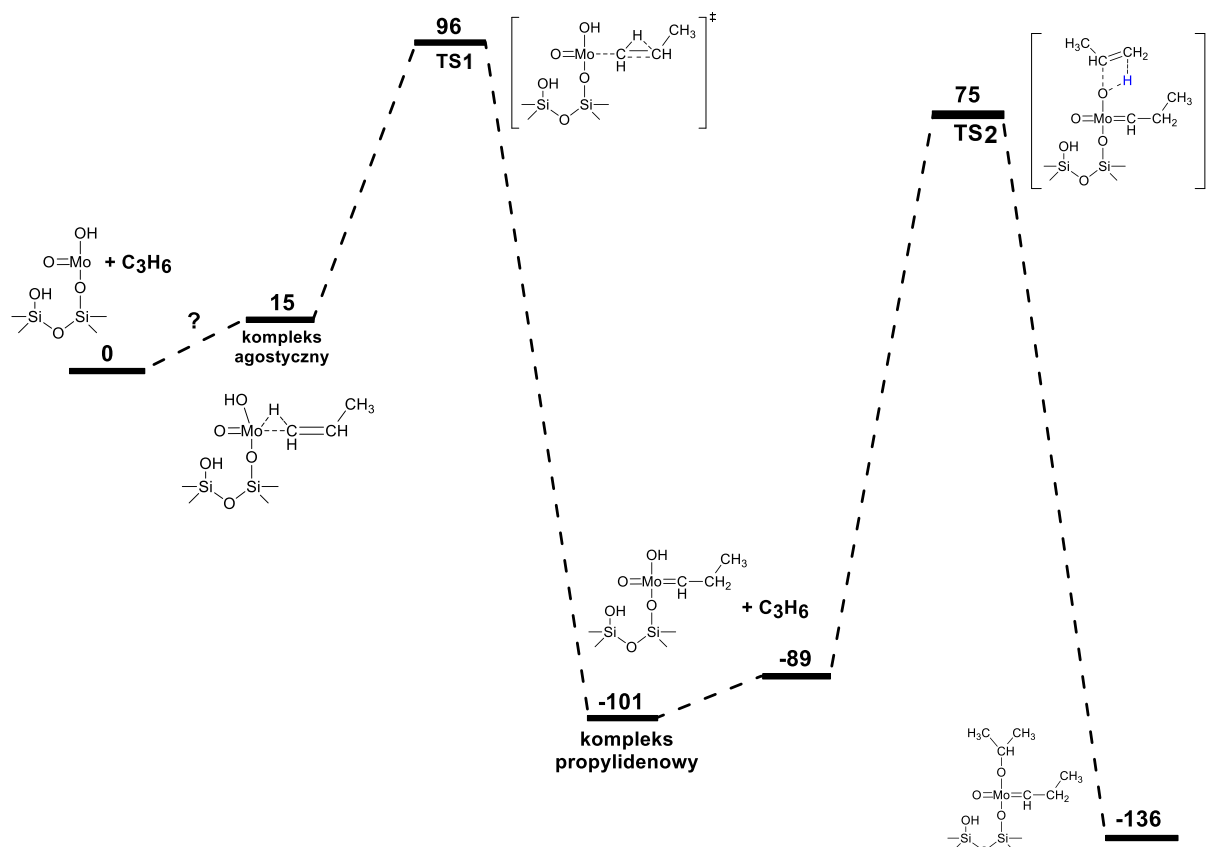
Rysunek 6.21. Struktura hydroksylowej formy diokso Mo(VI) na powierzchni amorficznej SiO₂. Optymalizację geometrii wykonano metodą PBE0/def2-SVP.

Zaproponowany mechanizm można podzielić na trzy etapy: I – redukcja tlenkowej formy Mo(VI) do formy Mo(IV) (Rys. 6.22), II – powstawanie centrum alkilidenowego, III – utworzenie ligandu –O-CH(CH₃)₂ (Rys. 6.23). W pierwszym etapie procesu, cząsteczka propenu zbliżając się do centrum Mo(VI) tworzy z nim kompleks koordynacyjny, który następnie, wskutek migracji wodoru z ligandu –OH, utworzy stabilną termodynamicznie formę Mo(=O)₂(-OCH(CH₃)₂) (-OSi≡). Migracja wodoru z węgla β będzie następnie prowadziła do oderwania cząsteczki acetonu z jednoczesną redukcją centrum Mo(VI) do centrum Mo(IV) i odtworzenia ligandu –OH. Etap redukcji katalizatora jest mocno endoergiczny i wiąże się z dużą obliczoną wartością bariery aktywacji (221 kJ/mol).



Rysunek 6.22. Ścieżka redukcji hydroksylowej formy diokso Mo(VI) do hydroksylowej formy monookso Mo(IV). Względne wartości entalpii swobodnej ($\Delta G(D3)$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) obliczone metodą PBE0-D3/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP.

W drugim etapie reakcji cząsteczka propenu reaguje z centrum Mo(IV) generując, na drodze 1,2-przesunięcia wodoru, centrum propylidenowe molibdenu. Uzyskane wyniki sugerują że zbliżająca się do centrum Mo(IV) cząsteczka olefiny może ulegać przekształceniu do centrum $[\text{Mo}]=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$, poprzez etap tworzenia się kompleksu katalizator-substrat o charakterze kompleksu agostycznego. Tym samym, omawiany mechanizmu mógłby przebiegać z pominięciem utworzenia π -kompleksu, a generowanie formy alkilidenowej następowałoby na drodze transferu H z pozycji α do β w kompleksie agostycznym, powstającym bezpośrednio wskutek oddziaływań propenu z centrum Mo(IV). Podobnie jak w przypadku omawianego w rozdziale 6.2.1.1 mechanizmu 1,2-przesunięcia wodoru i w tym przypadku nie udało się zlokalizować stanu przejściowego bezpośredniego przyłączenia olefiny z fazy gazowej do centrum tlenkowego Mo(IV). Obliczona wartość bariery aktywacji procesu, w przeciwieństwie do etapu redukcji Mo(VI), jest umiarkowana i wynosi niecałe 100 kJ/mol.



Rysunek 6.23. Ścieżka reakcji przekształcenia hydroksylowej formy diokso Mo(VI) w centrum MoO(=CHCH₂CH₃)(-OC₃H₇) – etap 2 i 3, powstanie centrum [Mo]=CHCH₂CH₃ (etap 2) i przyłączenie kolejnej cząsteczki propenu (etap 3). Względne wartości entalpii swobodnej (ΔG(D3), kJ·mol⁻¹) obliczone metodą PBE0-D3/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP. Stan singletowy.

Ostatni, trzeci etap rozpatrywanego mechanizmu, przewiduje przyłączenie kolejnej cząsteczki propenu do ligandu –OH, z utworzeniem ligandu –OCH(CH₃)₂, na drodze migracji atomu wodoru z ligandu hydroksylowego do atomu C1 olefiny. Obliczona wartość bariery aktywacji jest dosyć wysoka (163 kJ/mol), chociaż niższa niż w przypadku etapu redukcji. Trzeba jednak zauważyć, że etap III mechanizmu nie jest konieczny, ponieważ centrum aktywne powstaje już w etapie II.

Podsumowując, choć przedstawiony mechanizm jest interesującym wariantem inicjacji metatezy olefin, prowadzącym do otrzymania centrów alkilidenowych Mo(O=)(=CHCH₂CH₃)(-OC₃H₇)(-OSi≡), o strukturze analogicznej do bardzo aktywnych w reakcji metatezy, homogenicznych katalizatorów typu Schrocka, wydaje się on mniej prawdopodobny od mechanizmu *pseudo*-Wittiga. Etap redukcji Mo(VI) do Mo(IV) jest bowiem procesem bardziej endoergicznym niż powstanie centrów [Mo]=CH₂ z udziałem propenu według mechanizmu typu *pseudo*-Wittiga (Rys. 6.17). Co więcej, prognozowana bariera aktywacji dla redukcji jest o około 50 kJ/mol wyższa, w porównaniu z mechanizmem Wittiga. Wreszcie, proponowane jako prekursory, hydroksylowe formy diokso Mo(VI) są niestabilne

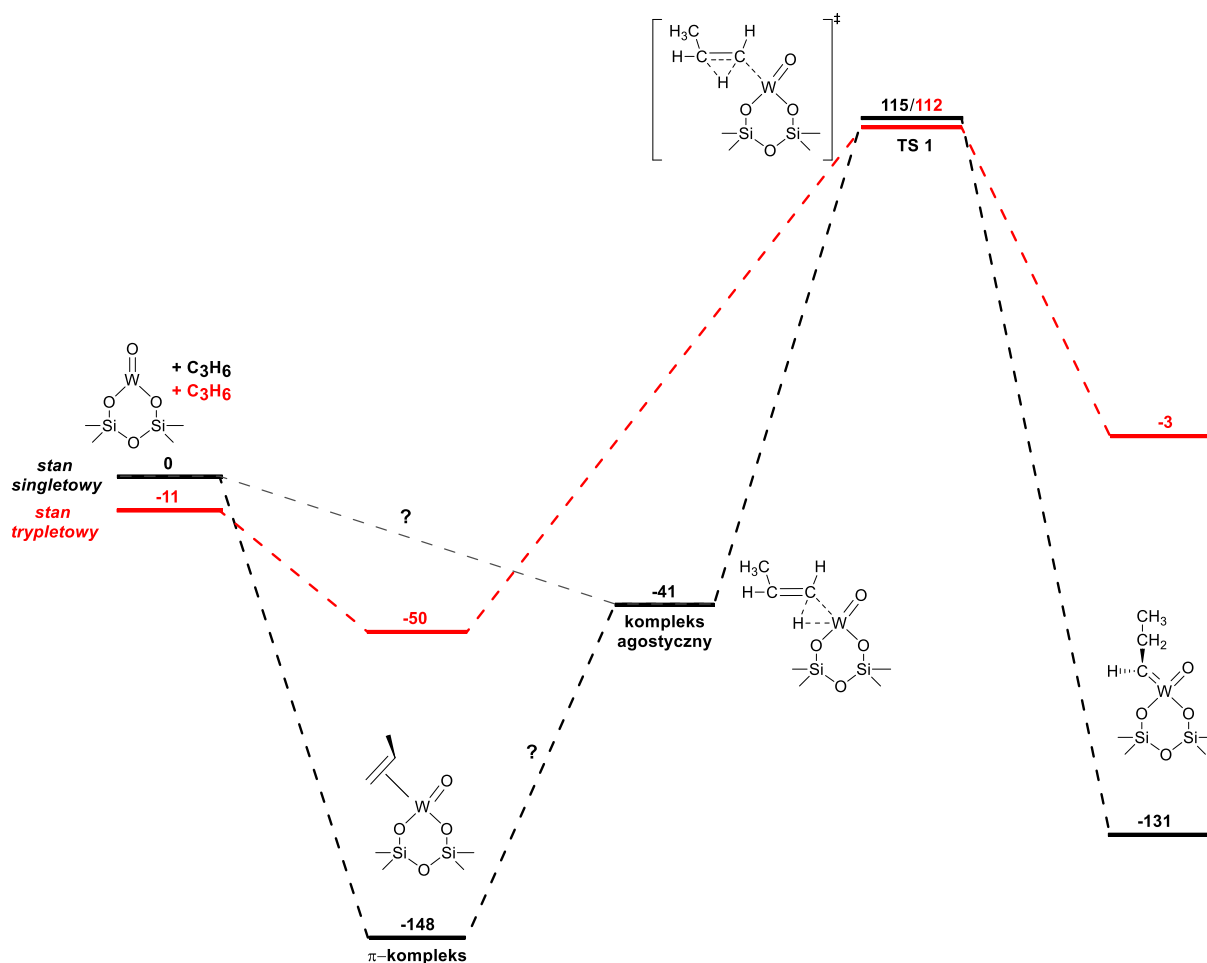
termodynamicznie w warunkach kalcynacji i termicznej aktywacji katalizatora $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, co wykazano w rozdziale 4.2.2.1.

6.2.3. Mechanizmy inicjacji dla centrów W(IV)

Na podstawie przedstawionych wyżej wyników obliczeń dotyczących etapu inicjacji reakcji metatezy dla katalizatorów $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$, w badaniach dotyczących procesu powstawania powierzchniowych form alkilidenowych wolframu uwzględniono najbardziej prawdopodobne mechanizmy. W przypadku prekursorów W(IV) są to: mechanizm 1,2-przeniesienia wodoru oraz mechanizm z udziałem centrum wolframacyklopentanowego, zaś w przypadku prekursora W(VI) - mechanizm *pseudo*-Wittiga.

6.2.3.1. Mechanizm 1,2-przesunięcia wodoru

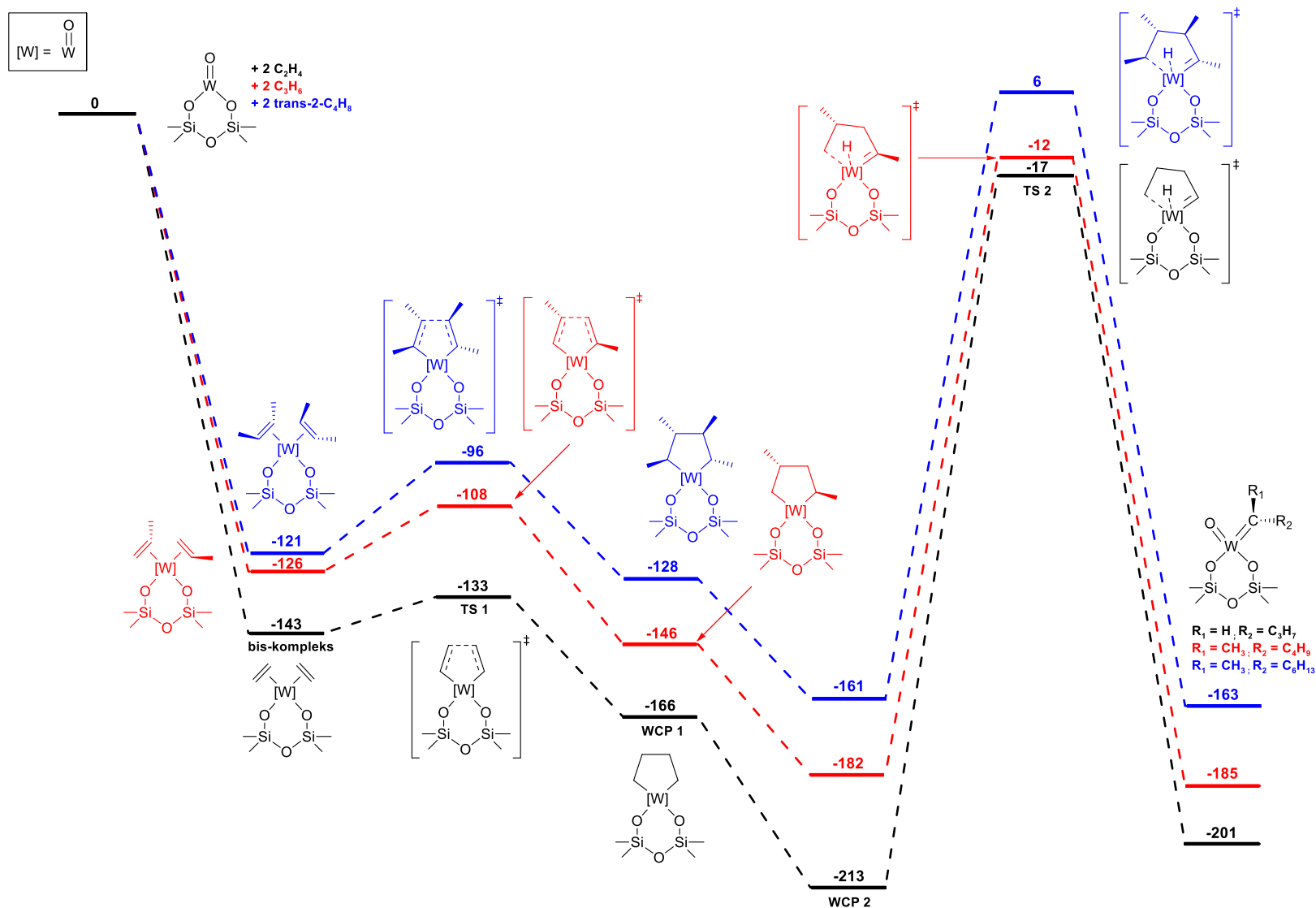
Ogólny przebieg mechanizmu 1,2-transferu H z udziałem tlenkowych katalizatorów wolframowych jest podobny jak dla zbadanego wcześniej układu Mo(IV)/SiO_2 . W wyniku oddziaływań pomiędzy centrum metalicznym a olefiną powstaje stabilny termodynamicznie π -kompleks, przekształcający się na drodze migracji atomu H z węgla α do węgla β olefiny, w wyniku czego powstaje powierzchniowa forma karbenowa *syn*- $[\text{W}]=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$. Migracja atomu H jest etapem limitującym szybkość reakcji, a obliczona bariera aktywacji, w przypadku gdyby centrum alkilidenowe powstawało z π -kompleksu, jest bardzo wysoka i wynosi 263 kJ/mol. Również entalpia swobodna aktywacji dla etapu 1,2-przesunięcia wodoru (156 kJ/mol) jest znacznie wyższa niż w przypadku analogicznego mechanizmu dla katalizatora molibdenowego (70 kJ/mol, Rys. 6.3). Gdyby rozważana ścieżka reakcji, przebiegała tylko poprzez etap bezpośredniej insercji z fazy gazowej propenu do centrum metalicznego, bariera aktywacji procesu byłaby znacznie niższa, równa barierze etapu 1,2-przesunięcia wodoru (156 kJ/mol). Niestety nie udało się zlokalizować stanu przejściowego powstawania kompleksu agostycznego, stąd interpretacja ścieżki reakcji przedstawionej na rys. 6.24 nie jest jednoznaczna. Tym niemniej, prognozowana wysoka bariera aktywacji dla katalizatora W/SiO₂, w porównaniu z katalizatorem Mo/SiO₂, zgodna jest z tym, że katalizatory wolframowe wymagają wyższych temperatur pracy, niż katalizatory molibdenowe.



Rysunek 6.24. Ścieżka reakcji przekształcenia prekursora tlenkowego W(IV) i C_3H_6 w centrum $[W]=CHCH_2CH_3$. Względne wartości entalpii swobodnej ($\Delta G(D3)$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) obliczone metodą PBE0-D3/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP.

6.2.3.2. Mechanizm z udziałem centrum wolframacyklopentanowego

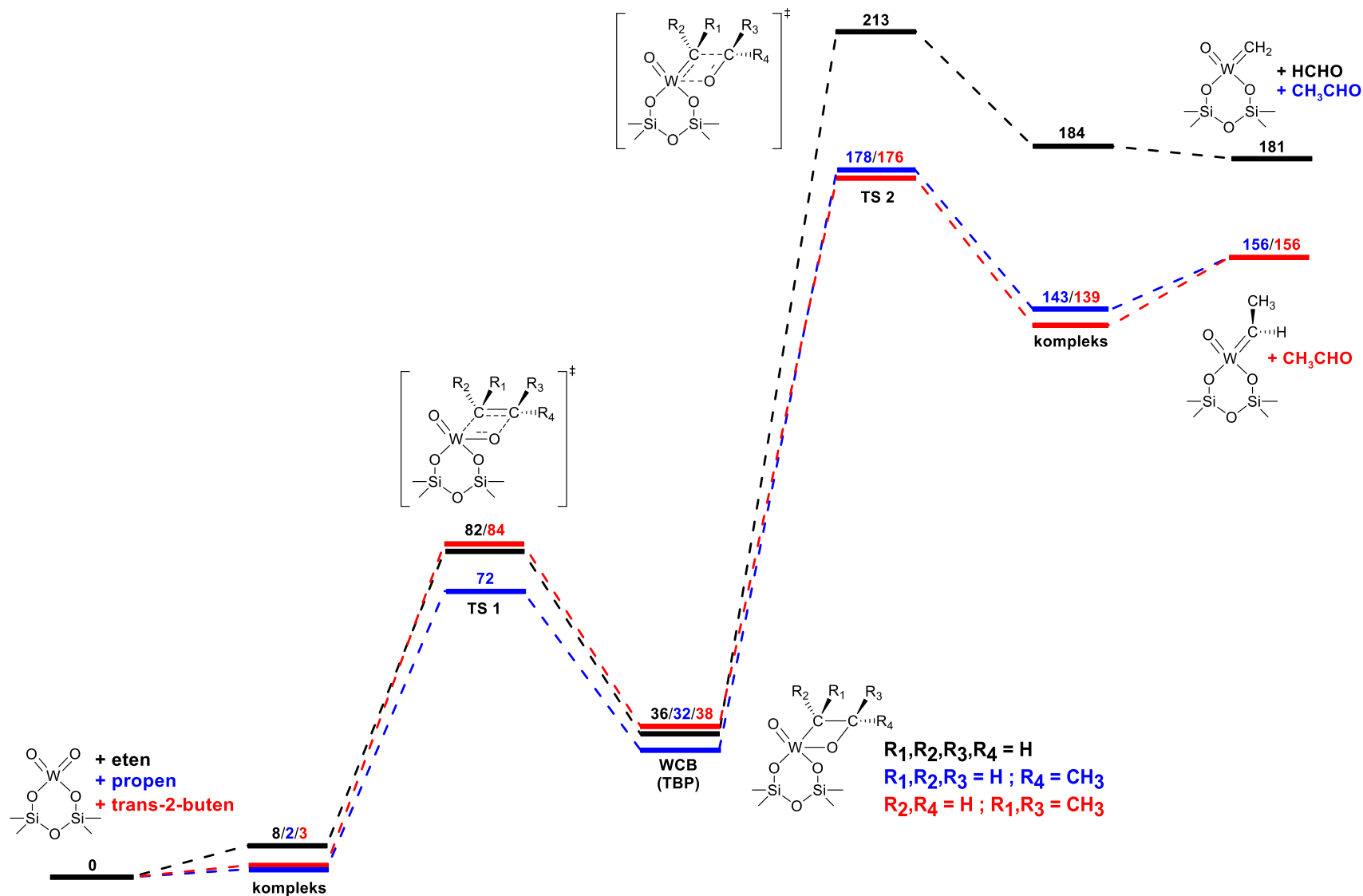
Ogólny przebieg mechanizmu inicjacji z udziałem form tlenkowych W(IV), uwzględniający powstanie form wolframacyklopentanowych, jest podobny jak dla układów molibdenowych (Rys. 6.25). Powstający kompleks bis(alkilidenowy) ulega przekształceniu do formy **WCP 1** i **WCP 2**, z której następnie, na drodze 1,4-przesunięcia wodoru, może powstać centrum alkilidenowe wolframu (VI). To ostatnie przekształcenie jest etapem limitującym szybkość ogólną procesu. Otrzymane wartości obliczonych barier aktywacji są wyższe niż dla katalizatorów molibdenowych. Generalnie, preferencje kinetyczne dla poszczególnych olefin nie ulegają zmianie, a ich reaktywność zwiększa się w kolejności: eten < propen < but-2-en.



Rysunek 6.25. Ścieżka reakcji przekształcania prekursora tlenkowego W(IV) i odpowiednio 2 cząsteczek C_2H_4 , C_3H_6 oraz trans-2- C_4H_8 , w centrum alkylidenowe W(VI). Względne wartości entalpii swobodnej ($\Delta G(D3)$, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) obliczone metodą PBE0-D3/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP.

6.2.4. Mechanizm *pseudo*-Wittiga dla centrów W(VI)

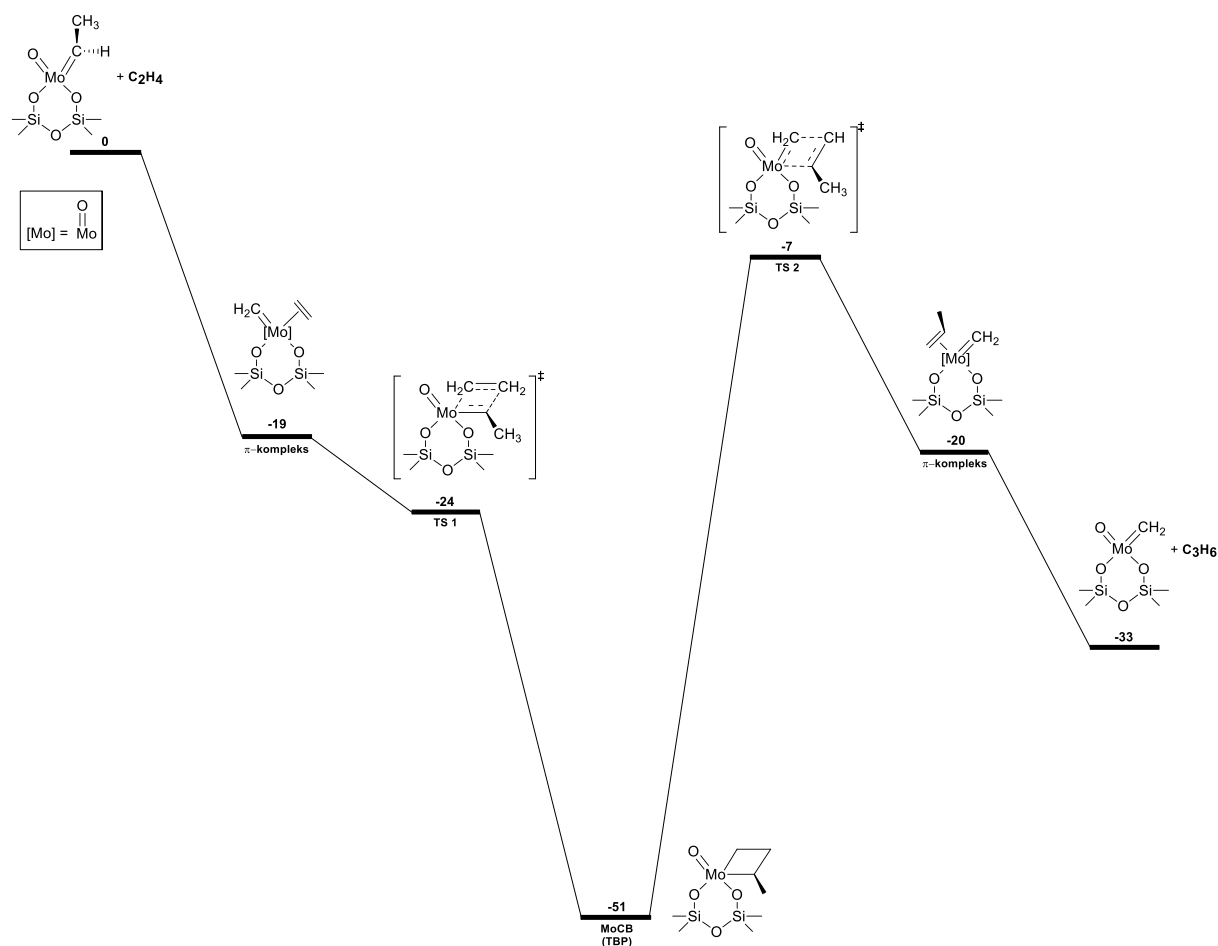
Obliczenia etapu inicjacji tlenkowych form W(VI), przebiegającego według mechanizmu *pseudo*-Wittiga, wykonano dla etenu, propenu i but-2-enu (Rys. 6.26). Ogólny przebieg reakcji jest znów analogiczny jak dla układów MoO₃/SiO₂. W wyniku addycji alkenu do wiązania [W]=O ligandu okso powstaje cykliczny produkt przejściowy o strukturze **TBP**, ulegający następnie rozpadowi do formy alkilidenowej i aldehydu, będącego produktem ubocznym reakcji. Etapem limitującym szybkość ogólną reakcji jest rozpad kompleksu oksawolframacyklobutanowego, a proces ma charakter endotermiczny i endoergiczny. Reaktywność olefin zwiększa się w szeregu: eten < propen < but-2-en, chociaż prognozowane bariery aktywacji w przypadku propenu i but-2-enu są bardzo zbliżone, w przeciwieństwie do analogicznego układu molibdenowego. W przypadku metatezy mieszaniny etenu i but-2-enu, aktywacja katalizatora będzie przebiegała łatwiej w obecności tego drugiego, w wyniku czego powstaną powierzchniowe formy [W]=CHCH₃. Generalnie, etap powstawania kompleksu oksawolframacyklobutanowego wymaga mniejszego nakładu energetycznego, niż w przypadku katalizatorów molibdenowych (średnio o około 20 kJ/mol), a powstające cykliczne produkty przejściowe są termodynamicznie nieco bardziej stabilne. Obliczone wartości barier energetycznych rozpadu wolframowej struktury **TBP**, są większe niż w przypadku rozpadu analogicznych kompleksów molibdenowych, o około 20-30 kJ/mol. Jednak wartości całkowitej entalpii swobodnej aktywacji są większe tylko o 5-11 kJ/mol, w porównaniu z wartościami prognozowanymi w przypadku katalizatora molibdenowego (Rys. 6.20). Biorąc pod uwagę stosunkowo wysokie temperatury prowadzenia metatezy olefin w obecności katalizatorów wolframowych oraz wyliczone wartości barier aktywacji dla propenu i but-2-enu, mechanizm *pseudo*-Wittiga można uznać za prawdopodobny.



Rysunek 6.26. Ścieżka reakcji przekształcenia prekursora tlenkowego W(VI) i cząsteczki C₂H₄, C₃H₆ oraz *trans*-2-C₄H₈ w centrum alkilidenowe W(VI). Względne wartości entalpii swobodnej (ΔG(D3), kJ·mol⁻¹) obliczone metodą PBE0-D3/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP.

6.3. Etap propagacji

Obliczenia dla etapu propagacji metatezy olefin wykonano z użyciem modelu konformeru *syn* centrum etylidenowego Mo(VI) oraz centrum metylidenowego Mo(VI). W obliczeniach uwzględniono metatezę produktywną z udziałem etenu i izomerów *cis* i *trans* but-2-enu, prowadzącą do propenu. Profile energetyczne reakcji etylenu z centrum $[Mo]=CHCH_3$ przedstawiono na rysunku 6.27, a izomerów but-2-enu z centrum $[Mo]=CH_2$ na rysunku 6.28. Na obu poniższych diagramach uwzględnione zostały tylko konformacje **TBP** produktów przejściowych. Za pomocą metody PBE0/def2-SVP nie udało się zlokalizować π -kompleksu centrum $[Mo]=CH_2$ oraz etenu.

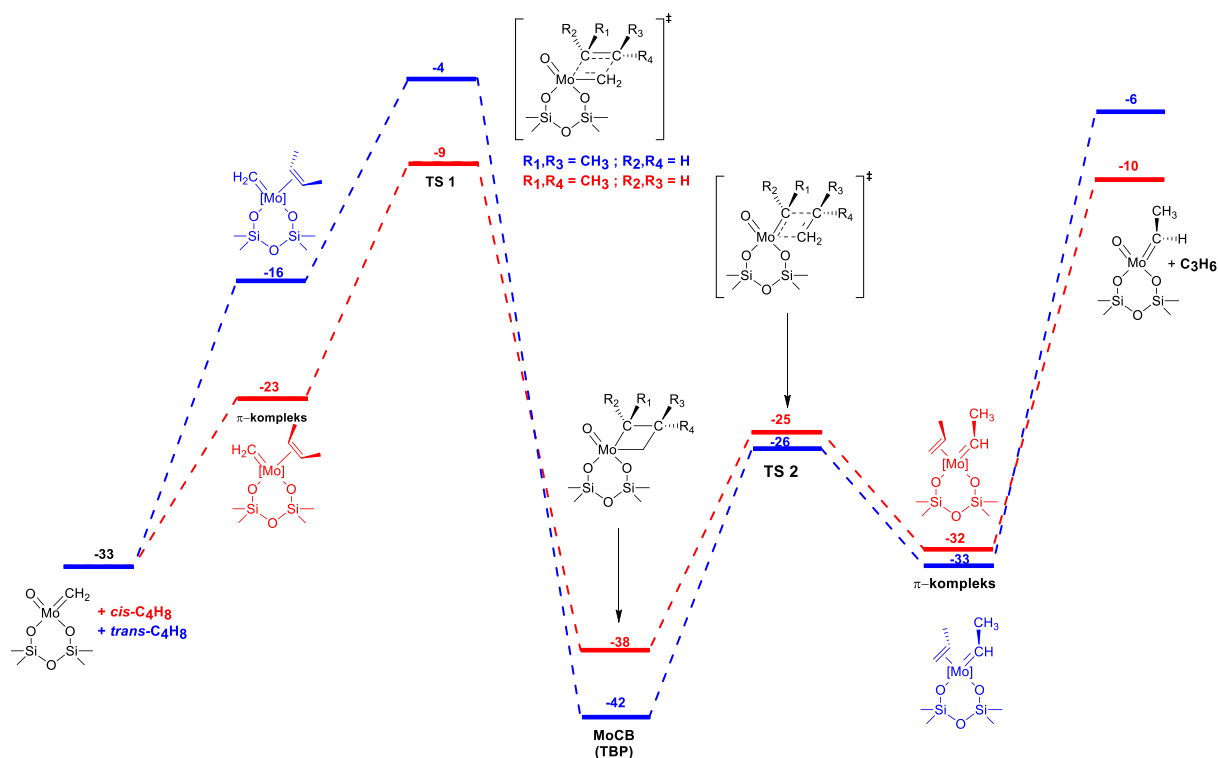


Rysunek 6.27. Ścieżka reakcji metatezy etenu i but-2-enu. Reakcja etenu z centrum *syn*-etylidenowym Mo(VI). Względne wartości entalpii swobodnej ($\Delta G(D3)$, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) obliczone metodą PBE0-D3/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP.

W tej sytuacji geometrię wyżej wymienionego kompleksu obliczono stosując metodę B3LYP w kombinacji z bazą def2-SVP. Energię *single point* π -kompleksu obliczono stosując metodę

PBE0 w kombinacji z bazą def2-TZVPP, z uwzględnieniem poprawki na energię oddziaływań dyspersyjnych (metoda DFT-D3(BJ)).

Cykloaddycja etenu do centrum $[\text{Mo}]=\text{CHCH}_3$ (Rys. 6.27) jest etapem egzoergicznym. Etapem limitującym szybkość procesu jest zatem rozpad molibdacyklobutanowego produktu przejściowego do centrum metylenowego i propenu. Dla reakcji but-2-enu z centrum $[\text{Mo}]=\text{CH}_2$ (Rys. 6.28), etapem limitującym ogólną szybkość procesu, jest etap cykloaddycji, w wyniku którego powstawać będzie molibdacyklobutanowy produkt przejściowy z dwoma podstawnikami $-\text{CH}_3$. Etap cyklorewersji, z wydzieleniem kolejnej cząsteczki propenu, nie będzie miał już wpływu na szybkość ogólną reakcji.



Rysunek 6.28. Ścieżka reakcji metatezy etenu i but-2-enu. Reakcja but-2-enu z centrum metylenowym Mo(VI). Względne wartości entalpii swobodnej ($\Delta G(\text{D3})$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) obliczone metodą PBE0-D3/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP.

W części dotychczas opublikowanych w temacie metatezy olefin prac teoretycznych, podjęto się badań etapu propagacji reakcji metatezy. Badania prowadzono dla różnych układów katalitycznych, tj.: Mo/SiO₂ [62,149,150], Mo/SiO₂-Al₂O₃ [155–158], Mo/Al₂O₃ [140–147] oraz krystalicznego WO₃ [178]. Dane dotyczące badanych układów w wyżej wymienionych pracach, tj. rodzaj stosowanego modelu katalizatora oraz badany proces, podano w tabeli 6.1.

Tabela 6.1. Zestawienie dotyczące rodzaju badanego układu katalitycznego oraz rodzaju badanej reakcji dla etapu propagacji reakcji metatezy olefin.

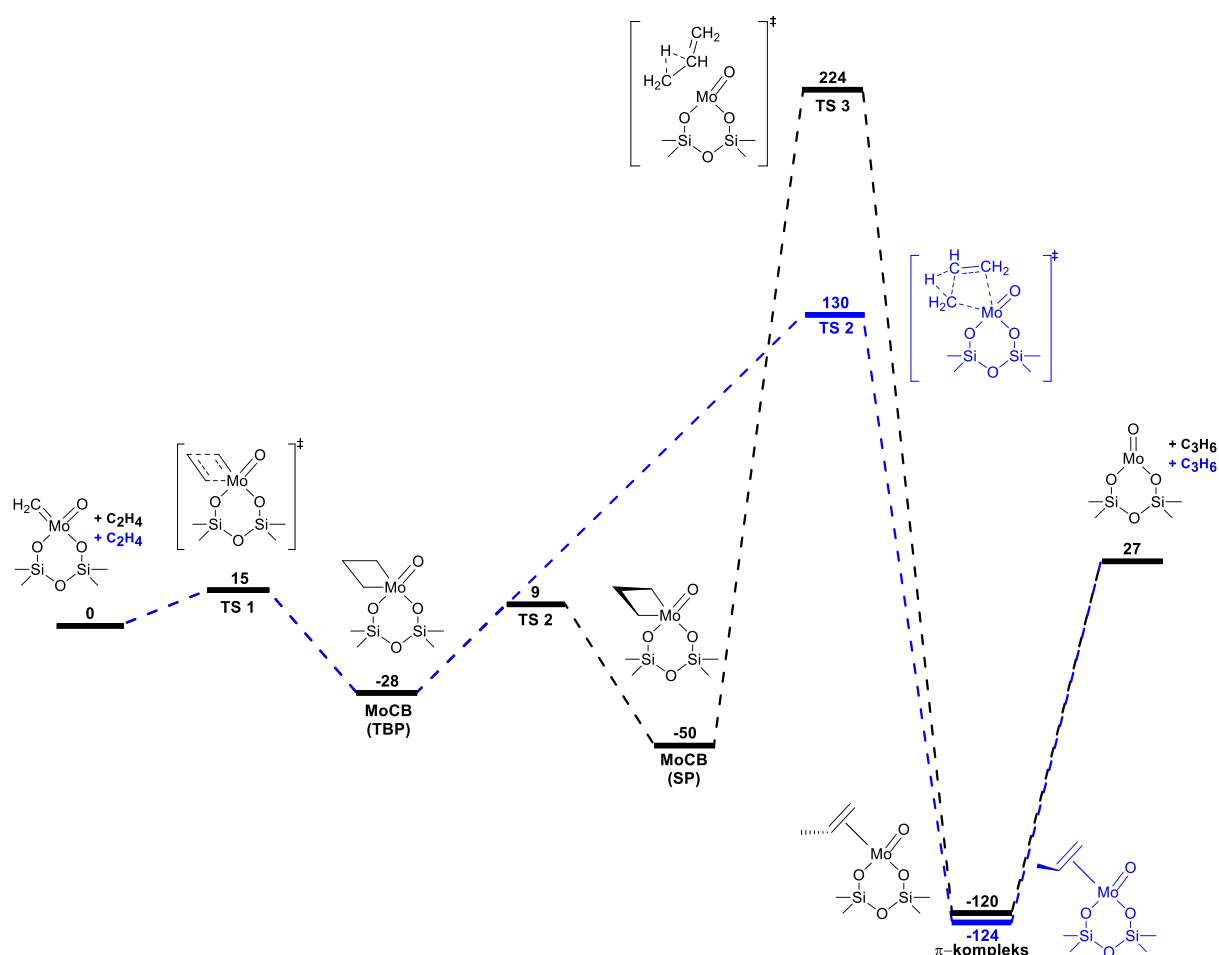
katalizator	reakcja	literatura
Mo/SiO ₂	[Mo]=CH ₂ + eten	[62,149,150]
	[Mo]=CH ₂ + eten	
Mo/HBeta	[Mo]=CHCH ₃ + eten	[155–157]
	[Mo]=CH ₂ + but-2-en	
Mo/HZSM-5	[Mo]=CH ₂ + eten	[158]
Mo/Al ₂ O ₃	[Mo]=CH ₂ + eten	[140,141]
Mo/Al ₂ O ₃	[Mo]=CH ₂ + propen	[142,144]
	[Mo]=CHCH ₃ + propen	
Mo/(100)γ-Al ₂ O ₃	[Mo]=CH ₂ + eten	[143,145–147]
Mo/(110)γ-Al ₂ O ₃	[Mo]=CH ₂ + propen	
krystaliczny WO ₃	[Mo]=CHCH ₃ + eten	[178]
	[Mo]=CH ₂ + but-2-en	

Z przedstawionego powyżej zestawienia wynika, że otrzymane w pracy wyniki etapu propagacji można pośrednio porównać tylko do prac opisujących proces metatezy etenu i but-2-enu zachodzącego w obecności układu Mo/HBeta [156,157] oraz krystalicznego WO₃ [178]. Uzyskane w pracy wyniki obliczeń etapu propagacji metatezy etenu oraz but-2-enu nie stoją w sprzeczności do prezentowanych wyników prac teoretycznych [156,157,178] pomimo zastosowania innych modeli układu katalitycznego oraz metod obliczeniowych. W obu pracach wskazano, że zarówno metateza etenu, jak i but-2-enu tworzy, na etapie cykloaddycji metalacyklobutanowy produkt przejściowy, który następnie na etapie cykloweresji ulega rozpadowi do kompleksu alkilidenowego molibdenu oraz produktu reakcji – propenu. Podobnie jak w przypadku uzyskanych w pracy doktorskiej wyników, w obu pracach wykazano że najwolniej przebiegającym etapem reakcji metatezy etenu jest rozpad kompleksu metalacyklobutanowego, a w przypadku metatezy but-2-enu etap cykloaddycji. Uzyskane wyniki względnych wartości energii oraz entalpii swobodnej reakcji w pozostałych wymienionych w tabeli 6.1 pracach znacznie różnią się od wyników przedstawionych w pracy, ze względu na zastosowane modele układów katalitycznych, metody obliczeniowe oraz rozpatrywane reakcje metatezy (np. [Mo]=CH₂ + eten), które nie były badane w pracy. Pomimo tego, ogólne obserwacje co do przebiegu etapu propagacji procesu metatezy nie ulegają zmianie. Proces metatezy musi przebiegać poprzez etap utworzenia produktu przejściowego – metalacyklobutanu o strukturze bipyramidy trygonalnej (**TBP**) [62,140,142–147,149,150,158].

Autorzy wymienionych prac zwrócili również uwagę na fakt powstawania bardziej stabilnego produktu przejściowego, którym jest kompleks metalacyklobutanowy o strukturze piramidy kwadratowej (**SP**). Jak jednak zaznaczono, etap cyklorewersji łatwiej będzie przebiegał tylko w przypadku kompleksu molibdacyklobutanowego o strukturze **TBP**.

6.4. Etap dezaktywacji

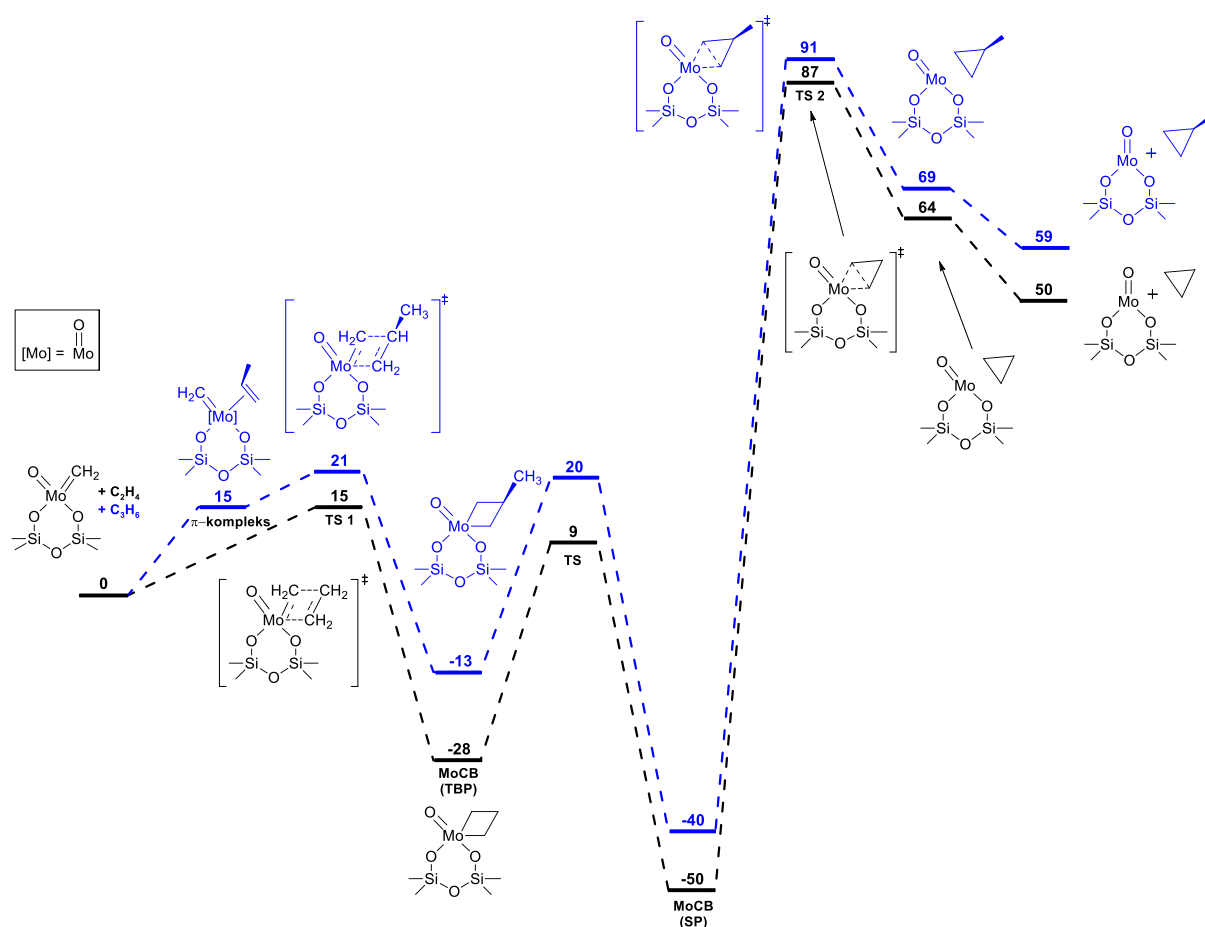
W pracy przeanalizowano trzy różne potencjalne mechanizmy dezaktywacji katalizatora Mo/SiO₂: redukcyjną eliminację kompleksu molibdacyklobutanowego z wydzielaniem propenu (Rys. 6.29), powstanie cyklopropanu w wyniku zerwania wiązań węgiel-molibden w strukturze **SP** kompleksu molibdacyklobutanowego (Rys. 6.30) oraz alternatywny mechanizm cyklopropanacji poprzez oddziaływanie olefiny z ligandem alkilidenowym (Rys. 6.31).



Rysunek 6.29. Ścieżka reakcji redukcyjnej eliminacji kompleksu molibdacyklobutanowego z wydzielaniem propenu. Względne wartości entalpii swobodnej ($\Delta G(D3)$, kJ·mol⁻¹) obliczone metodą PBE0-D3/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP. Stan singletowy.

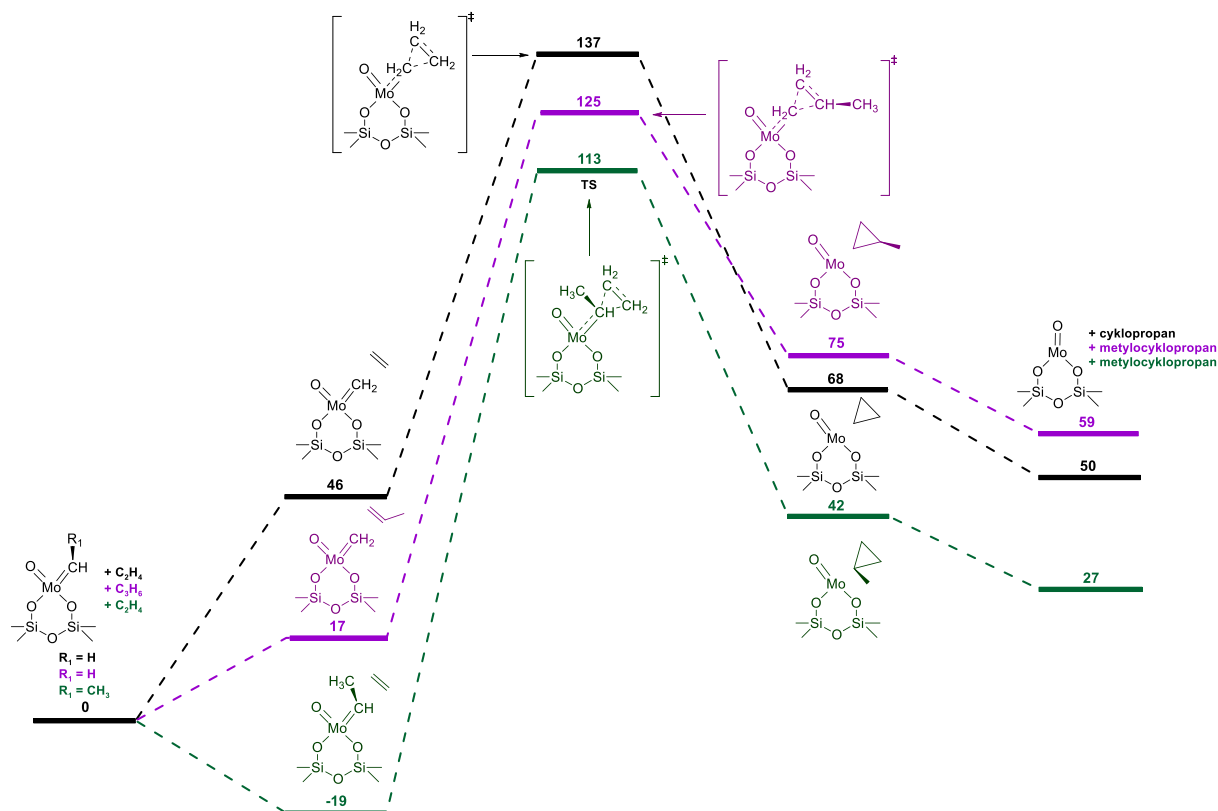
Z przedstawionych na rys. 6.29 obliczeń wynika, że redukcyjna eliminacja kompleksu molibdacyklobutanowego do tlenkowej formy Mo(IV) zdecydowanie łatwiej zachodzić będzie

w przypadku gdy dezaktywacja przebiega bezpośrednio z kompleksu **MoCB** o strukturze bipiramidy trygonalnej (**TBP**), niż ze stabilniejszego kompleksu **MoCB** o strukturze piramidy kwadratowej (**SP**). W przypadku tego pierwszego, bariera aktywacji wynosi 158 kJ/mol, natomiast w przypadku dezaktywacji molibdacyklobutanu o strukturze **SP**, bariera ta jest znacznie wyższa i wynosi 274 kJ/mol. W tym miejscu warto zauważyć, że znacznie bardziej dogodnym kinetycznie mechanizmem dezaktywacji jest ścieżka odwrotna do przedstawionej na rys. 6.5, tzn. rozkład struktury **SP** kompleksu molibdacyklobutanowego do Mo(IV) i propenu poprzez stadium kompleksu $^1\eta$ -allilowego z ligandem wodorkowym ($\Delta G^\ddagger = 146$ kJ/mol). Jeszcze niższą barierę energetyczną otrzymano dla alternatywnego mechanizmu redukcyjnej eliminacji kompleksu **MoCB** o strukturze piramidy kwadratowej do tlenkowej formy Mo(IV) i cykloalkanu (Rys. 6.30). Omawiany mechanizm byłby odwrotny do przedstawionego na rysunku 6.6 i wymagałby pokonania bariery rzędu 130 kJ/mol, zarówno w przypadku dezaktywacji w obecności etenu, jak i propenu.



Rysunek 6.30. Ścieżka reakcji redukcyjnej eliminacji kompleksu molibdacyklobutanowego z wydzielaniem cykloalkanu. Względne wartości entalpii swobodnej ($\Delta G(D3)$, kJ·mol⁻¹) obliczone metodą PBE0-D3/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP. Stan singletowy.

Zaproponowana w pracy alternatywna ścieżka dezaktywacji katalizatora na drodze cyklopropanacji (Rys. 6.31) stanowi odwrotność mechanizmu przedstawionego na rysunku 6.7. Uzyskane bariery aktywacji są tego samego rzędu, co dla reakcji redukcyjnej eliminacji molibdacyklobutanu z wydzieleniem cyklopropanu, w związku z czym mechanizm cyklopropanacji należałoby uznać za równie prawdopodobną ścieżkę dezaktywacji katalizatorów metatezy. Analizując profile energetyczne rozpatrywanych ścieżek reakcji widoczne jest, że dezaktywacja etenem powinna nieco łatwiej przebiegać na centrach etylenowych ($\Delta G^\ddagger = 132$ kJ/mol), niż na centrach metylenowych ($\Delta G^\ddagger = 137$ kJ/mol). W przypadku procesu dezaktywacji centrów $[\text{Mo}]=\text{CH}_2$ przebiegającego w obecności propenu, całkowita bariera energetyczna jest najniższa i wynosi 125 kJ/mol. Zatem należy się spodziewać, że proces dezaktywacji będzie kinetycznie uprzywilejowany w przypadku centrów metylenowych Mo(VI) i propenu.



Rysunek 6.31. Ścieżka reakcji dezaktywacji centrum alkilidennego Mo(VI) na drodze cyklopropanacji. Względne wartości entalpii swobodnej ($\Delta G(\text{D3})$, kJ·mol⁻¹) obliczone metodą PBE0-D3/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP. Stan singletowy.

Tak więc wykonane obliczenia wskazują, że przebieg procesu dezaktywacji na drodze redukcyjnej eliminacji formy molibdacyklobutanowej, prowadzącego do kompleksu propenowego jest mniej prawdopodobny niż pozostałe dwa mechanizmy, ze względu na wysokie bariery aktywacji procesów, wynoszące, odpowiednio dla formy **TBP** około 160

kJ/mol, a dla formy **SP** około 270 kJ/mol. O wiele łatwiej proces dezaktywacji powinien przebiegać na drodze redukcyjnej eliminacji z wydzieleniem cyklopropanu, gdzie wartości obliczonych barier aktywacji wynoszą nieco ponad 130 kJ/mol. Bardziej nawet prawdopodobna wydaje się cyklopropanacja w wyniku oddziaływania propenu z centrum metylidenowym ($\Delta G^\ddagger = 125$ kJ/mol).

6.5. Podsumowanie

W tej części pracy przeprowadzono teoretyczne badania mechanizmu reakcji metatezy olefin przebiegającej w obecności katalizatorów molibdenowych oraz wolframowych. Studia nad mechanizmem podzielono na trzy etapy, tj. inicjacji, propagacji oraz dezaktywacji. Etap inicjacji badano zarówno dla układów molibdenowych, jak i wolframowych. Natomiast etapy propagacji i dezaktywacji, badano tylko dla układów molibdenowych. Za modele katalizatora posłużyły klasterowe modele tlenkowych form Mo(VI), Mo(IV), W(VI) i W(IV) na powierzchni odwodnionej, amorficznej krzemionki.

W przypadku badań etapu inicjacji reakcji metatezy, przebiegającej w obecności układu Mo(IV)/SiO₂ wykonano obliczenia dla czterech potencjalnych mechanizmów, tj. 1,2-przesunięcia wodoru, η^1 -allilowego, aktywacji cykloalkanami i mechanizmu z udziałem centrum metalacyklopentanowego. Na podstawie analizy obliczonych wartości barier energetycznych poszczególnych procesów, można stwierdzić, że kinetycznie i termodynamicznie preferowanym produktem reakcji alkenu z prekursorem tlenkowym Mo(IV) jest kompleks metalacyklopentanowy. Może on rozpaść się z powrotem do kompleksu bis-alkenowego metalu lub ulec przekształceniu na drodze 1,4-przesunięcia wodoru, do centrum alkilidenowego, co wymaga pokonania umiarkowanie wysokiej bariery aktywacji. Analiza profili energetycznych badanej reakcji przebiegającej w obecności różnych olefin, pozwala stwierdzić, że wartość bariery energetycznej procesu maleje w kolejności: eten > propen \geq but-2-en, wynosząc 156-157 kJ/mol w dwóch ostatnich przypadkach. Zatem w przypadku, gdy mieszaninę reakcyjną stanowić będzie eten i but-2-en, aktywacja katalizatora będzie zachodziła w obecności tego drugiego. Pozostałe zbadane ścieżki reakcji dla mechanizmu z udziałem formy metalacyklopentanowej, tj. izomeryzacji formy **MoCP** do kompleksu **MoCB** oraz 2,1-przesunięcia wodoru w bis-kompleksie należy wykluczyć, ze względu na zbyt dużą wartość bariery aktywacji (powyżej 250 kJ/mol).

Badania aktywacji katalizatorów Mo(IV) za pomocą cykloalkanów potwierdziły, że dodatek cyklicznych olefin do mieszaniny reagentów może skutkować zwiększeniem

wydajności generowania alkilidenowych centrów aktywnych metatezy [120–122]. Najbardziej korzystna energetycznie ścieżka reakcji, przewiduje barierę aktywacji rzędu 30 kJ/mol (dla $T = 298\text{ K}$).

Badania mechanizmu 1,2-przesunięcia wodoru, nie dają jasnej odpowiedzi co do przebiegu ścieżki reakcji. Aktywacja olefiną centrum Mo(IV) może przebiegać poprzez stadium bezpośredniego utworzenia kompleksu agostycznego, przekształcającego się dalej do centrum $[\text{Mo}]=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$, albo poprzez pośredni etap utworzenia kompleksu agostycznego z π -kompleksu lub też bezpośredniego przekształcenia się π -kompleksu do centrum propylidenowego molibdenu(VI). Na podstawie otrzymanych wyników należy wykluczyć transfer wodoru przebiegający na drodze bezpośredniego przekształcenia się π -kompleksu, ze względu na wysoką obliczoną wartość bariery aktywacji (około 280 kJ/mol). Najbardziej korzystną kinetycznie ścieżką aktywacji na drodze mechanizmu 1,2-przesunięcia wodoru, byłoby przyłączenie olefiny z fazy gazowej do centrum tlenkowego Mo(IV), z bezpośrednim utworzeniem przejściowego kompleksu agostycznego. W tym przypadku energia Gibbsa aktywacji wyniosłaby zaledwie 75 kJ/mol. Niestety, brak jednoznacznej identyfikacji stanu przejściowego opisującego ten etap nie pozwala definitywnie stwierdzić czy możliwy jest przebieg reakcji w zaproponowany sposób. Niewiele wyższą barierą aktywacji (90 kJ/mol) cechowałby się mechanizm η^1 -allilowy (Rys. 6.5), jednak i w tym przypadku konkurencją dla niego stanowi utworzenie stabilnego termodynamicznie kompleksu alkenowego molibdenu.

W przypadku badań etapu inicjacji reakcji metatezy, przebiegającej w obecności układu Mo(VI)/SiO₂, wykonane obliczenia wskazują mechanizm *pseudo*-Wittiga, jako prawdopodobną ścieżkę reakcji generowania centrów alkilidenowych Mo(VI). Wykazano, że reaktywność olefin wzrasta w szeregu: eten < propen/but-1-en < but-2-en. Generowanie centrów aktywnych metatezy olefin jest również termodynamicznie bardziej uprzywilejowane dla propenu i but-2-enu, w porównaniu z etenem. Reakcja z propenem lub but-1-enem będzie prowadziła do formowania na powierzchni nośnika centrów $[\text{Mo}]=\text{CH}_2$. Natomiast kiedy w mieszaninie reagentów będzie but-2-en, centra etylidenowe będą się tworzyły już na etapie inicjacji. Można prognozować, że w procesie metatezy but-1-enu, dodatek but-2-enu do surowca lub powstawanie but-2-enu w wyniku izomeryzacji powinien zwiększyć szybkość powstawania centrów aktywnych na etapie inicjacji.

Etap inicjacji reakcji metatezy, przebiegający w obecności katalizatorów wolframowych, badano dla mechanizmu 1,2-przesunięcia wodoru, mechanizmu z udziałem formy wolframacyklopentanowej oraz mechanizmu *pseudo*-Wittiga. Ogólne wnioski dla tej grupy katalizatorów, są podobne do tych wyciągniętych dla układów molibdenowych. Generowanie

centrów alkilidenowych wolframu (VI) z tlenkowych prekursorów W(IV) na drodze mechanizmu z udziałem metalacyklopentanu, jest termodynamicznie uprzywilejowane i możliwe z kinetycznego punktu widzenia, biorąc pod uwagę wyższą temperaturę pracy katalizatorów wolframowych. Przebieg ścieżki reakcji jest podobny do analogicznych reakcji badanych w obecności katalizatorów molibdenowych, a reaktywność olefin również wzrasta w szeregu: eten < propen < but-2-en. Przewidywane wartości obliczonych barier aktywacji są nieco wyższe w porównaniu do wyników uzyskanych dla układów molibdenowych. Badania nad mechanizmem 1,2-transferu wodoru w obecności katalizatorów wolframowych, również wykazały obecność minimum energetycznego odpowiadającego formie kompleksu agostycznego. Nie udało się jednak zlokalizować stanu przejściowego związanego z powstawaniem kompleksu agostycznego w drodze bezpośredniego przyłączenia olefiny z fazy gazowej do prekursora tlenkowego W(IV). W takim przypadku całkowita bariera aktywacji powstawania centrum propylidenowego W(VI) byłaby znacznie większa niż w przypadku katalizatorów molibdenowych (156 kJ/mol) i tylko niewiele mniejsza niż dla mechanizmu z udziałem centrum wolframacyklopentanowego ($\Delta G^\ddagger = 167\text{--}170$ kJ/mol dla propenu i but-2-enu).

Ogólne wnioski dotyczące badań mechanizmu *pseudo*-Wittiga w obecności katalizatorów wolframowych również nie odbiegają od tych wyciągniętych dla analogicznych układów molibdenowych. Wartość obliczonej bariery aktywacji procesu ściśle zależy od rodzaju olefiny, z którą reaguje tlenkowy prekursor W(VI) i maleje ona w szeregu: eten > propen \geq but-2-en.

Analizując etap dezaktywacji reakcji metatezy olefin, zbadano trzy potencjalne mechanizmy, tj. redukcyjnej eliminacji kompleksu molibdacyklobutanowego do Mo(IV) i propenu, redukcyjnej eliminacji kompleksu molibdacyklobutanowego do Mo(IV) i cyklopropenu oraz cyklopropanacji w wyniku oddziaływania olefiny z ligandem alkilidenowym. Wykonane obliczenia wskazują, że proces dezaktywacji na drodze redukcyjnej eliminacji formy **MoCB**, prowadzący do powstawania propenu powinien przebiegać wolniej niż alternatywne mechanizmy cyklopropanacji.

Wnioski

Zakres wykonanej pracy doktorskiej dotyczył teoretycznych badań:

- struktury i stabilności termodynamicznej monomerycznych form tlenkowych molibdenu(VI) i wolframu(VI), osadzonych na powierzchni amorficznej krzemionki,
- oceny dokładności metod DFT w odniesieniu do reakcji metatezy olefin z udziałem katalizatorów molibdenowych,
- badań poszczególnych etapów mechanizmu metatezy olefin z udziałem katalizatorów molibdenowych i wolframowych.

Przeprowadzone badania prowadzą do następujących wniosków:

- 1) W przypadku form tlenkowych Mo(VI) i W(VI), zarówno struktury monookso, jak i diokso mogą występować na powierzchni nośnika. Chociaż więcej jest miejsc, w których struktura diokso powinna łatwiej powstawać, forma monookso może być termodynamicznie bardziej preferowana niż forma diokso, jeżeli lokalna struktura powierzchni sprzyja powstawaniu czterech wiązań M-O-Si, gdzie M = Mo, W.
- 2) Względna stabilność energetyczna form monookso M(VI) na powierzchni amorficznej krzemionki zależy od rodzaju metalu i jest większa dla układów zawierających wolfram w porównaniu z układami zawierającymi molibden.
- 3) Obliczone długości wiązań dla proponowanych modeli form diokso Mo(VI)/SiO₂ są zgodne z dostępnymi wartościami eksperymentalnymi. W przypadku katalizatorów W(VI)/SiO₂ brak jest doświadczalnych danych strukturalnych dla izolowanych form tlenkowych wolframu na powierzchni.
- 4) Wyniki analizy obliczonych wartości drgań oscylacyjnych form mono- i diokso M(VI) na krzemionce potwierdzają proponowaną w literaturze interpretację widm ramanowskich dla katalizatorów MoO₃/SiO₂. W przypadku układów WO₃/SiO₂ podobną zgodność można zaobserwować dla wyników otrzymanych za pomocą modeli periodycznych, natomiast rezultaty obliczeń klasterowych są niejednoznaczne.
- 5) Spośród 41 testowanych metod DFT największą dokładnością w prognozowaniu energii modelowej reakcji etenu z kompleksem Mo(O)(CH₂)(OH)₂ charakteryzują się funkcjonały: PBE, PW91, N12, M06-L, M11-L. PBE0, BMK, M05-2X, M06, MN12-SX i MPW1B95.
- 6) Spośród testowanych funkcjonałów, stosunkowo uniwersalne okazały się metody: N12 i PBE0, sprawdzając się zarówno w prognozowaniu energii reakcji modelowej (1) jak

i przewidywaniu parametrów aktywacji ΔH^\ddagger i ΔG^\ddagger przekształcenia kompleksu molibdacyklobutanowego do π -kompleksu $[\text{Mo}]=\text{CH}_2$ i etenu.

- 7) Popularny, również w teoretycznych badaniach procesu metatezy olefin, funkcjonal B3LYP charakteryzował się małą dokładnością w przeprowadzonych obliczeniach testowych.
- 8) Wykonano obliczenia dla dużej liczby potencjalnych mechanizmów generowania centrów alkilidenowych z tlenkowych form molibdenu i wolframu, osadzonych na powierzchni amorficznej krzemionki. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że mechanizm *pseudo*-Wittiga, przewidujący powstawanie przejściowego kompleksu oksometalacyklobutanowego stanowi prawdopodobną ścieżkę reakcji, według której tlenkowe prekursorzy M(VI) ulegają przekształceniu do form alkilidenowych. W przypadku powierzchniowych form tlenkowych M(IV), możliwymi mechanizmami inicjacji reakcji metatezy są: mechanizm 1,2-przesunięcia wodoru, mechanizm η^1 -alilowy oraz mechanizm uwzględniający powstawanie kompleksu metalacyklopentanowego, ulegającego przekształceniu do centrum alkilidenowego na drodze 1,4-przesunięcia wodoru. Ten ostatni mechanizm jest preferowany termodynamicznie, a jego pierwszy etap – również kinetycznie. Wykazano także, że reaktywność poszczególnych olefin rośnie w szeregu: eten < propen < but-2-en.
- 9) Wykonane obliczenia wskazują, że proces dezaktywacji na drodze redukcyjnej eliminacji kompleksu metalacyklobutanowego, prowadzący do powstania propenu, powinien przebiegać wolniej niż konkurencyjne mechanizmy cyklopropanacji z udziałem formy metalacyklobutanowej lub centrum metylidenowego i alkenu.

Aneks

W aneksie przedstawiono tabele zawierające obliczone wartości względnych energii (ΔE , $\Delta E(D3)$ [kJ/mol]) oraz entalpii swobodnych (ΔG , $\Delta G(D3)$ [kJ/mol]) dla rozpatrywanych w rozdziale 6 ścieżek reakcji etapów inicjacji, propagacji oraz dezaktywacji metatezy olefin.

Tabela A.1. Względne wartości energii (ΔE , $\Delta E(D3)$) oraz entalpii swobodnej (ΔG , $\Delta G(D3)$, kJ·mol⁻¹) dla reakcji przekształcenia prekursora tlenkowego Mo(IV) i C₃H₆ w centrum [Mo]=CHCH₂CH₃ – mechanizm 1,2-przeniesienia wodoru (Rys. 6.2).

	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$
reagenty	0	0	0	0
π-kompleks	-191	-216	-126	-151
TS	106	81	156	131
produkt	-153	-170	-94	-111

Tabela A.2. Względne wartości energii (ΔE , $\Delta E(D3)$) oraz entalpii swobodnej (ΔG , $\Delta G(D3)$, kJ·mol⁻¹) dla reakcji przekształcenia prekursora tlenkowego Mo(IV) i C₃H₆ w centrum [Mo]=CHCH₂CH₃ – mechanizm 1,2-przeniesienia wodoru (Rys. 6.3).

	<i>stan singletowy</i>				<i>stan trypletowy</i>			
	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$
reagenty	0	0	0	0	-46	-45	-49	-48
π-kompleks	-187	-212	-125	-150	-122	-140	-67	-86
TS	-17	-33	38	22	-	-	-	-
kompleks agostyczny	-21	-41	24	5	-	-	-	-
TS	56	30	101	75	93	67	132	106
produkt	-152	-170	-93	-111	-36	-61	15	-10

Tabela A.3. Względne wartości energii (ΔE , $\Delta E(D3)$) oraz entalpii swobodnej (ΔG , $\Delta G(D3)$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dla reakcji przekształcenia prekursora tlenkowego Mo(IV) i C_3H_6 w centrum $[\text{Mo}]=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ poprzez kompleks wodorkowy– mechanizm 1,2-przeniesienia wodoru. Stan singletowy (Rys. 6.4).

	<i>ścieżka czarna</i>				<i>ścieżka niebieska</i>			
	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$
reagenty	0	0	0	0	0	0	0	0
π-kompleks	-190	-216	-125	-151	-190	-216	-124	-150
kompleks agostyczny	-21	-42	27	6	-	-	-	-
TS	-21	-42	24	3	-20	-46	30	5
kompleks wodorkowy	-38	-59	12	-9	-39	-65	15	-11
TS	55	34	99	78	54	28	104	79
produkt	-152	-170	-93	-111	-144	-171	-79	-106

Tabela A.4. Względne wartości energii (ΔE , $\Delta E(D3)$) oraz entalpii swobodnej (ΔG , $\Delta G(D3)$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dla reakcji przekształcenia prekursora tlenkowego Mo(IV) i C_3H_6 w centrum $[\text{Mo}]=\text{CH}_2$ na drodze mechanizmu η^1 -alilowego. Stan singletowy (Rys. 6.5).

	<i>ścieżka niebieska</i>				<i>ścieżka czarna</i>			
	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$
reagenty	0	0	0	0	0	0	0	0
π-kompleks	-188	-217	-122	-151	-	-	-	-
kompleks	-	-	-	-	-29	-44	17	2
TS 1	125	96	174	145	-21	-3	72	49
wodorek 1	-37	-60	15	-9	-39	-61	11	-12
wodorek 2	-39	-65	15	-11	-39	-65	15	-11
TS 2	38	20	95	78	38	20	95	78
MoCB (SP)	-105	-134	-39	-68	-105	-134	-39	-68
MoCB (TBP)	-99	-121	-33	-55	-99	-121	-33	-55
TS 3	-45	-68	11	-12	-45	-68	11	-12
produkt	-19	-25	-21	-27	-19	-25	-21	-27

Tabela A.5. Względne wartości energii (ΔE , $\Delta E(D3)$) oraz entalpii swobodnej (ΔG , $\Delta G(D3)$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dla reakcji przekształcenia prekursora tlenkowego Mo(IV) i cykloalkanu w centrum $[\text{Mo}]=\text{CH}_2$. Stan singletowy (Rys. 6.6).

	<i>ścieżka czarna</i>				<i>ścieżka niebieska</i>			
	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$
reagenty	0	0	0	0	0	0	0	0
kompleks	-22	-43	36	15	-26	-48	33	10
TS 1	0	-19	56	37	-3	-24	53	32
MoCB (SP)	-134	-161	-72	-100	-130	-162	-68	-99
TS	-78	-99	-20	-41	-74	-99	-15	-40
MoCB (TBP)	-115	-138	-55	-78	-107	-134	-46	-72
TS 2	-61	-84	-11	-34	-64	-91	-11	-38
π-kompleks	-	-	-	-	-66	-93	-18	-44
produkty	-35	-41	-43	-50	-43	-49	-54	-59

Tabela A.6. Względne wartości energii (ΔE , $\Delta E(D3)$) oraz entalpii swobodnej (ΔG , $\Delta G(D3)$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dla reakcji przekształcenia prekursora tlenkowego Mo(IV) i cykloalkanu w centrum $[\text{Mo}]=\text{CH}_2$. Stan singletowy (Rys. 6.7).

	<i>cyklopropan</i>				<i>metrylocyklopropan</i>			
	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$
reagenty	0	0	0	0	0	0	0	0
kompleks	-14	-34	38	19	-17/-17	-42/-38	40/36	16/16
TS	65	37	115	87	69/45	37/15	119/96	86/66
kompleks	-38	-56	-14	-31	-51/-47	-74/-64	-23/-25	-46/-43
produkty	-35	-41	-43	-50	-9/-43	-15/-49	-20/-54	-27/-59

Tabela A.7. Względne wartości energii (ΔE , $\Delta E(D3)$) oraz entalpii swobodnej (ΔG , $\Delta G(D3)$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dla reakcji przekształcenia prekursora tlenkowego Mo(IV) i 2 cząsteczek alkenu w centrum alkilidenowe Mo (Rys. 6.9 i Rys. 6.14).

	eten				propen				<i>trans</i> -but-2-en			
	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$
reagenty	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
bis-kompleks	-224	-255	-103	-135	-206	-252	-84	-130	-183	-248	-60	-125
TS 1	-194	-226	-71	-102	-172	-214	-38	-80	-144	-202	-10	-68
MoCP 1	-219	-249	-90	-120	-199	-238	-64	-103	-169	-222	-33	-87
MoCP 2	-268	-304	-141	-177	-229	-278	-95	-144	-200	-263	-66	-129
TS 2	-75	-107	39	6	-66	-107	55	13	-40	-93	80	27
produkty	-280	-316	-164	-200	-267	-315	-140	-188	-230	-293	-102	-165

Tabela A.8. Względne wartości energii (ΔE , $\Delta E(D3)$) oraz entalpii swobodnej (ΔG , $\Delta G(D3)$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dla reakcji przekształcenia centrum $[\text{Mo}]=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ w centrum $[\text{Mo}]=\text{CH}_2$ w obecności propenu (Rys. 6.10).

	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$
reagenty	0	0	0	0
π-kompleks	-25	-53	38	11
TS 1	-13	-47	57	23
MoCB (TBP)	-20	-50	56	25
TS 2	37	2	105	70
π-kompleks	18	-15	77	44
produkty	13	32	5	24

Tabela A.9. Względne wartości energii (ΔE , $\Delta E(D3)$) oraz entalpii swobodnej (ΔG , $\Delta G(D3)$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dla reakcji przekształcenia prekursora tlenkowego Mo(IV) i 2 cząsteczek propenu w centrum $[\text{Mo}]=\text{CHCH}_3$ (Rys. 6.11).

	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$
reagenty	0	0	0	0
bis-kompleks	-206	-252	-84	-130
TS 1	-172	-214	-38	-80
MoCP 1	-199	-238	-64	-103
MoCP 2	-229	-278	-95	-144
TS 2	66	26	187	147
kompleks MoCB	-193	-235	-62	-104
MoCB (TBP)	-213	-253	-89	-130
TS 3	-168	-214	-44	-90
π-kompleks	-186	-231	-74	-118
produkty	-132	-146	-78	-93

Tabela A.10. Względne wartości energii (ΔE , $\Delta E(D3)$) oraz entalpii swobodnej (ΔG , $\Delta G(D3)$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dla reakcji przekształcenia prekursora tlenkowego Mo(IV) i 2 cząsteczek propenu w centrum $[\text{Mo}]=\text{CH}_2$ (Rys. 6.12).

	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$
reagenty	0	0	0	0
bis-kompleks	-206	-252	-84	-130
TS 1	84	27	196	139
π-kompleks	-199	-248	-78	-127
TS 2	-188	-238	-56	-106
MoCB (TBP)	-196	-244	-60	-107
TS 3	-148	-197	-23	-72
π-kompleks	-168	-217	-52	-101
produkty	-156	-171	-100	-115

Tabela A.11. Względne wartości energii (ΔE , $\Delta E(D3)$) oraz entalpii swobodnej (ΔG , $\Delta G(D3)$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dla reakcji powstawania formy MoCP i ponownego odtworzenia formy tlenkowej Mo(IV) (Rys. 6.13).

	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$
reagenty	0	0	0	0
bis-kompleks	-206	-252	-84	-130
TS 1	-172	-214	-38	-80
MoCP 1	-199	-238	-64	-103
MoCP 2	-229	-278	-95	-144
TS 2	-40	-81	82	41
π-kompleks	-277	-329	-145	-197
TS 3/ produkty	0/-104	-54/-116	117/-40	63/-52
produkt	-241	-294	-110	-162

Tabela A.12. Względne wartości energii (ΔE , $\Delta E(D3)$) oraz entalpii swobodnej (ΔG , $\Delta G(D3)$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dla reakcji przekształcenia prekursora tlenkowego Mo(VI) i etenu w centrum $[\text{Mo}]=\text{CH}_2$ (Rys. 6.15).

	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$
reagenty	0	0	0	0
π-kompleks	-33	-46	18	5
TS 1	54	40	124	110
MoCB (TBP)	2	-13	77	61
TS 2	167	152	222	207
kompleks	134	120	190	176
produkty	165	161	167	163

Tabela A.13. Względne wartości energii (ΔE , $\Delta E(D3)$) oraz entalpii swobodnej (ΔG , $\Delta G(D3)$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dla reakcji przekształcenia prekursora tlenkowego Mo(VI) i propenu w centrum $[\text{Mo}]=\text{CH}_2$ (Rys. 6.16).

	<i>ścieżka czerwona</i>				<i>ścieżka czarna</i>			
	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$
reagenty	0	0	0	0	0	0	0	0
π-kompleks	-37	-55	25	7	-40	-59	26	7
TS 1	45	27	117	99	46	28	120	102
MoCB (TBP)	-2	-26	76	53	-2	-21	71	52
TS 2	135	115	193	173	134	117	193	175
kompleks	89	74	148	132	92	78	150	137
produkty	139	136	141	138	139	136	141	138

Tabela A.14. Względne wartości energii (ΔE , $\Delta E(D3)$) oraz entalpii swobodnej (ΔG , $\Delta G(D3)$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dla reakcji przekształcenia prekursora tlenkowego Mo(VI) i propenu w centrum $[\text{Mo}]=\text{CHCH}_3$ (Rys. 6.17).

	<i>ścieżka czerwona</i>				<i>ścieżka czarna</i>			
	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$
reagenty	0	0	0	0	0	0	0	0
π-kompleks	-35	-54	25	6	-35	-56	26	5
TS 1	66	47	141	121	71	51	146	126
MoCB (TBP)	17	-6	96	73	16	-5	92	71
TS 2	167	146	226	204	166	147	222	203
kompleks	126	107	184	165	124	108	184	168
produkty	167	152	173	158	164	157	165	158

Tabela A.15. Względne wartości energii (ΔE , $\Delta E(D3)$) oraz entalpii swobodnej (ΔG , $\Delta G(D3)$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dla reakcji przekształcenia prekursora tlenkowego Mo(VI) i but-2-enu w centrum $[\text{Mo}]=\text{CHCH}_3$ (Rys. 6.18).

	<i>ścieżka czerwona</i>				<i>ścieżka niebieska</i>			
	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$
reagenty	0	0	0	0	0	0	0	0
π-kompleks	-35	-60	26	1	-37	-63	25	0
TS 1	60	37	132	109	58	35	134	111
MoCB (TBP)	9	-22	86	56	9	-16	88	62
TS 2	130	107	188	165	124	101	187	164
kompleks	84	66	140	123	79	62	136	119
produkty	134	129	133	127	130	124	129	124

Tabela A.16. Względne wartości energii (ΔE , $\Delta E(D3)$) oraz entalpii swobodnej (ΔG , $\Delta G(D3)$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dla reakcji przekształcenia prekursora tlenkowego Mo(VI) i but-1-enu w centrum $[\text{Mo}]=\text{CH}_2$ i $[\text{Mo}]=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ (Rys. 6.19).

	<i>ścieżka zielona</i>				<i>ścieżka niebieska</i>			
	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$
reagenty	0	0	0	0	0	0	0	0
kompleks	-41	-64	27	5	-34	-57	28	5
TS 1	48	27	122	100	77	54	153	130
MoCB (TBP)	0	-22	77	54	17	-9	93	67
TS 2	128	106	194	172	166	144	226	204
kompleks	85	68	145	128	120	103	180	164
produkty	135	132	138	136	163	153	168	158

Tabela A.17. Względne wartości energii (ΔE , $\Delta E(D3)$) oraz entalpii swobodnej (ΔG , $\Delta G(D3)$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dla reakcji redukcji hydroksylowej formy diokso Mo(VI) do hydroksylowej formy monookso Mo(IV) (Rys. 6.22).

	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$
reagenty	0	0	0	0
kompleks	-25	-36	17	7
TS 1	127	112	169	155
kompleks	-90	-101	-25	-37
TS 2	105	91	158	144
kompleks	79	65	130	116
TS 3	146	136	194	184
kompleks	120	116	161	157
produkty	168	170	161	164

Tabela A.18. Względne wartości energii (ΔE , $\Delta E(D3)$) oraz entalpii swobodnej (ΔG , $\Delta G(D3)$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dla reakcji przekształcenia hydroksylowej formy diokso Mo(VI) w centrum $\text{MoO}(\text{=CHCH}_2\text{CH}_3)(\text{-OC}_3\text{H}_7)$ (Rys. 6.23).

	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$
reagenty	0	0	0	0
kompleks agostyczny	-9	-38	45	15
TS 1	74	44	125	96
kompleks propylidenowy	-137	-161	-77	-101
kompleks	-151	-190	-50	-89
TS 2	17	-26	117	75
produkty	-217	-260	-94	-136

Tabela A.19. Względne wartości energii (ΔE , $\Delta E(D3)$) oraz entalpii swobodnej (ΔG , $\Delta G(D3)$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dla reakcji przekształcenia prekursora tlenkowego W(IV) i C_3H_6 w centrum $[\text{W}]\text{=CHCH}_2\text{CH}_3$ – mechanizm 1,2-przeniesienia wodoru (Rys. 6.24).

	<i>stan singletowy</i>				<i>stan trypletowy</i>			
	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$
reagenty	0	0	0	0	-14	-14	-11	-11
π-kompleks	-188	-210	-126	-148	-91	-108	-33	-50
kompleks agostyczny	-74	-91	-24	-41	-	-	-	-
TS	94	75	134	115	81	67	126	112
produkt	-155	-172	-97	-131	-27	-42	28	-3

Tabela A.20. Względne wartości energii (ΔE , $\Delta E(D3)$) oraz entalpii swobodnej (ΔG , $\Delta G(D3)$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dla reakcji przekształcenia prekursora tlenkowego W(IV) i 2 cząsteczek alkenu w centrum alkilidenowe W(VI) (Rys. 6.25).

	eten				propen				<i>trans</i> -but-2-en			
	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$
reagenty	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
bis-kompleks	-230	-261	-111	-143	-207	-248	-85	-126	-183	-246	-58	-121
TS 1	-225	-256	-102	-133	-199	-241	-66	-108	-169	-226	-39	-96
WCP 1	-260	-294	-132	-166	-237	-279	-104	-146	-204	-262	-70	-128
WCP 2	-305	-338	-180	-213	-268	-313	-137	-182	-231	-293	-99	-161
TS 2	-100	-131	14	-17	-86	-131	33	-12	-56	-112	62	6
produkty	-282	-317	-165	-201	-264	-311	-138	-185	-226	-289	-100	-163

Tabela A.21. Względne wartości energii (ΔE , $\Delta E(D3)$) oraz entalpii swobodnej (ΔG , $\Delta G(D3)$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dla reakcji przekształcenia prekursora tlenkowego W(VI) i alkeny w centrum alkilidenowe W(VI) (Rys. 6.26).

	eten				propen				<i>trans-but-2-en</i>			
	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$
reagenty	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
kompleks	-43	-58	24	8	-48	-67	20	2	-39	-64	27	3
TS 1	24	11	95	82	15	-2	89	72	33	11	105	84
WCB (TBP)	-25	-39	50	36	-29	-45	48	32	-16	-38	60	38
TS 2	169	155	227	213	133	117	194	178	137	116	197	176
kompleks	139	126	197	184	95	82	155	143	96	80	156	139
produkty	181	178	184	181	155	153	158	156	158	154	160	156

Tabela A.22. Względne wartości energii (ΔE , $\Delta E(D3)$) oraz entalpii swobodnej (ΔG , $\Delta G(D3)$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dla reakcji metatezy etenu i but-2-enu. Reakcja etenu z centrum *syn*-etylidenowym Mo(VI). (Rys. 6.27).

	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$
reagenty	0	0	0	0
π-kompleks	-53	-69	-3	-19
TS 1	-69	-88	-5	-24
MoCB (TBP)	-106	-126	-31	-51
TS 2	-54	-74	13	-7
π-kompleks	-59	-78	0	-20
produkty	-34	-33	-34	-33

Tabela A.23. Względne wartości energii (ΔE , $\Delta E(D3)$) oraz entalpii swobodnej (ΔG , $\Delta G(D3)$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dla reakcji metatezy etenu i but-2-enu. Reakcja but-2-enu z centrum metylidenowym Mo(VI). (Rys. 6.28).

	<i>cis</i> -but-2-en				<i>trans</i> -but-2-en			
	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$
reagenty	-34	-33	-34	-33	-34	-33	-34	-33
π-kompleks	-56	-80	1	-23	-49	-75	10	-16
TS 1	-47	-71	16	-9	-44	-70	23	-4
MoCB (TBP)	-90	-115	-13	-38	-90	-116	-15	-42
TS 2	-64	-90	2	-25	-65	-92	1	-26
π-kompleks	-67	-92	-7	-32	-66	-93	-6	-33
produkty	-7	-6	-11	-10	-2	-2	-6	-6

Tabela A.24. Względne wartości energii (ΔE , $\Delta E(D3)$) oraz entalpii swobodnej (ΔG , $\Delta G(D3)$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dla reakcji redukcyjnej eliminacji kompleksu molibdacyklobutanowego z wydzielaniem propenu (Rys. 6.29).

	<i>ścieżka niebieska</i>				<i>ścieżka czarna</i>			
	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$
reagenty	0	0	0	0	0	0	0	0
TS 1	-26	-43	32	15	-26	-43	32	15
MoCB (TBP)	-79	-95	-8	-28	-80	-97	-12	-28
TS 2	89	74	146	130	-43	-58	24	9
MoCB (SP)	-	-	-	-	-98	-119	-29	-50
TS 3	-	-	-	-	199	175	248	224
π-kompleks	-171	-191	-104	-124	-166	-185	-100	-120
produkty	19	25	21	27	19	25	21	27

Tabela A.25. Względne wartości energii (ΔE , $\Delta E(D3)$) oraz entalpii swobodnej (ΔG , $\Delta G(D3)$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dla reakcji redukcyjnej eliminacji kompleksu molibdacyklobutanowego z wydzielaniem cykloalkanu. Stan singletowy (Rys. 6.30).

	<i>ścieżka czarna</i>				<i>ścieżka niebieska</i>			
	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$
reagenty	0	0	0	0	0	0	0	0
π-kompleks	-	-	-	-	-22	-44	37	15
TS 1	-26	-43	32	15	-21	-43	43	21
MoCB (TBP)	-80	-97	-12	-28	-64	-85	8	-13
TS	-43	-58	24	9	-31	-50	39	20
MoCB (SP)	-99	-120	-28	-50	-87	-113	-14	-40
TS 2	34	22	99	87	40	25	107	91
kompleks	12	-2	79	64	18	0	87	69
produkty	35	41	43	50	43	49	54	59

Tabela A.26. Względne wartości energii (ΔE , $\Delta E(D3)$) oraz entalpii swobodnej (ΔG , $\Delta G(D3)$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dla reakcji dezaktywacji centrum alkilidenowego Mo(VI) na drodze cyklopropanacji. Stan singletowy (Rys. 6.31).

	<i>cyklopropan</i>				<i>metrylocyklopropan</i>			
	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$	ΔE	$\Delta E(D3)$	ΔG	$\Delta G(D3)$
reagenty	0	0	0	0	0	0	0	0
kompleks	-3	-14	58	46	-3/-42	-16/-58	29/-3	17/-19
TS	99	78	158	137	88/78	63/52	150/139	125/113
kompleks	20	8	81	68	26/-9	11/-27	90/61	75/42
produkty	35	41	43	50	43/9	49/15	54/20	59/27

Spis literatury

- [1] D. Young, Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems, John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [2] F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [3] L. Piela, Idee Chemii Kwantowej, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2005.
- [4] S.M. Bachrach, Computational Organic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., 2014.
- [5] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1988) 785–789.
- [6] A.D. Becke, Phys. Rev. A 38 (1988) 3098–3100.
- [7] J.P. Perdew, Phys. Rev. B 33 (1986) 8822–8824.
- [8] P.M.W. Gill, Mol. Phys. 89 (1996) 433–445.
- [9] A.D. Boese, N.C. Handy, J. Chem. Phys. 114 (2001) 5497–5503.
- [10] N.C. Handy, A.J. Cohen, Mol. Phys. 99 (2001) 403–412.
- [11] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865–3868.
- [12] J. Perdew, J. Chevary, S. Vosko, K. Jackson, M. Pederson, D. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 48 (1992) 6671–6687.
- [13] S. Grimme, J. Comput. Chem. 27 (2006) 1787–1799.
- [14] R. Peverati, D.G. Truhlar, J. Chem. Theory Comput. 8 (2012) 2310–2319.
- [15] R. Peverati, Y. Zhao, D.G. Truhlar, J. Phys. Chem. Lett. 2 (2011) 1991–1997.
- [16] Y. Zhao, D.G. Truhlar, J. Chem. Phys. 125 (2006) 194101-1-194101–17.
- [17] R. Peverati, D.G. Truhlar, J. Phys. Chem. Lett. 14 (2012) 13171–13174.
- [18] R. Peverati, D.G. Truhlar, J. Chem. Phys. 136 (2012).
- [19] C. Adamo, V. Barone, J. Chem. Phys. 108 (1998) 664–675.
- [20] J. Toulouse, A. Savin, C. Adamo, J. Chem. Phys. 117 (2002) 10465–10473.
- [21] J. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 146401-1-146401–4.
- [22] J. Jaramillo, G.E. Scuseria, Chem. Phys. Lett. 312 (1999) 269–276.
- [23] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. 58 (1980) 1200–1211.
- [24] A. Austin, G. a. Petersson, M.J. Frisch, F.J. Dobek, G. Scalmani, K. Throssell, J. Chem. Theory Comput. 8 (2012) 4989–5007.
- [25] F.J. Devlin, J.W. Finley, P.J. Stephens, M.J. Frisch, J. Phys. Chem. 99 (1995) 16883–16902.
- [26] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648–5652.
- [27] P.J. Wilson, T.J. Bradley, D.J. Tozer, J. Chem. Phys. 115 (2001) 9233–9242.
- [28] H.L. Schmider, A.D. Becke, J. Chem. Phys. 109 (1998) 8188–8199.
- [29] N.E. Schultz, Y. Zhao, D.G. Truhlar, J. Phys. Chem. A 109 (2005) 11127–11143.
- [30] A.J. Cohen, N.C. Handy, Mol. Phys. 99 (2001) 607–615.
- [31] C. Adamo, V. Barone, J. Chem. Phys. 110 (1999) 664–675.
- [32] R. Peverati, D.G. Truhlar, J. Chem. Phys. 135 (2011) 191102-1-191102–4.
- [33] O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, J. Chem. Phys. 125 (2006) 234109-1-234109–9.
- [34] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, Phys. Chem. Chem. Phys. 10 (2008) 6615–6620.
- [35] R. Peverati, D.G. Truhlar, Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 16187–16191.
- [36] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 104 (1996) 1040–1046.
- [37] A.D. Boese, J.M.L. Martin, J. Chem. Phys. 121 (2004) 3405–3416.
- [38] Y. Zhao, N.E. Schultz, D.G. Truhlar, J. Chem. Phys. 123 (2005) 161103-1-161103–4.
- [39] Y. Zhao, N.E. Schultz, D.G. Truhlar, J. Chem. Theory Comput. 2 (2006) 364–382.
- [40] Y. Zhao, D.G. Truhlar, Theor. Chem. Acc. 120 (2008) 215–241.
- [41] Y. Zhao, D.G. Truhlar, J. Phys. Chem. A 108 (2004) 6908–6918.
- [42] Y. Zhao, N. Gonzalez-Garda, D.G. Truhlar, J. Phys. Chem. A 109 (2005) 2012–2018.
- [43] V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, J. Tao, J.P. Perdew, J. Chem. Phys. 119 (2003) 12129–

- 12137.
- [44] Y. Zhao, B.J. Lynch, D.G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 43–52.
- [45] R. Peverati, D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. Lett.* 2 (2011) 2810–2817.
- [46] S. Grimme, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 1 (2011) 211–228.
- [47] P. Sherwood, A.H. De Vries, S.J. Collins, S.P. Greatbanks, N.A. Burton, M.A. Vincent, I.H. Hillier, *Faraday Discuss* 106 (1997) 79–92.
- [48] E. V Stefanovich, T.N. Truong, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 3018–3022.
- [49] F. Wooten, K. Winer, D. Weaire, *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985) 1392–1395.
- [50] G. Makov, M. Payne, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 4014–4022.
- [51] T. Schlick, *Molecular Modeling and Simulation: An Interdisciplinary Guide*, Springer, 2010.
- [52] D.S. Kim, M. Ostromecki, I.E. Wachs, *J. Mol. Catal. A Chem.* 106 (1996) 93–102.
- [53] M.A. Banares, H. Hu, I.E. Wachs, *J. Catal.* 150 (1994) 407–420.
- [54] W. Zhang, A. Desikan, S. Oyama, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 14468–14476.
- [55] H. Liu, E. Iglesia, *J. Catal.* 208 (2002) 1–5.
- [56] I. Nova, L. Lietti, L. Casagrande, L. Dall’Acqua, E. Giamello, P. Forzatti, *Appl. Catal. B Environ.* 17 (1998) 245–258.
- [57] J.J.P. Biermann, F.J.J.G. Janssen, J.R.H. Ross, *Appl. Catal. A, Gen.* 86 (1992) 165–179.
- [58] J. Handzlik, J. Ogonowski, J. Stoch, M. Mikołajczyk, P. Michorczyk, *Appl. Catal. A Gen.* 312 (2006) 213–219.
- [59] K.A. Vikulov, I.V. Elev, B.N. Shelimov, V.B. Kazansky, *J. Mol. Catal.* 55 (1989) 126–145.
- [60] A.G. Basrur, S.R. Patwardhan, S.N. Was, *J. Catal.* 127 (1991) 86–95.
- [61] S. Huang, F. Chen, S. Liu, Q. Zhu, X. Zhu, W. Xin, Z. Feng, C. Li, Q. Wang, L. Xu, *J. Mol. Catal. A Chem.* 267 (2007) 224–233.
- [62] J. Handzlik, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 9337–9348.
- [63] E.I. Ross-Medgaarden, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 15089–15099.
- [64] L. Hu, S. Ji, Z. Jiang, H. Song, P. Wu, Q. Liu, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 15173–15184.
- [65] H. Tian, C. a Roberts, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 14110–14120.
- [66] J.P. Thielemann, T. Ressler, A. Walter, G. Tzolova-Müller, C. Hess, *Appl. Catal. A Gen.* 399 (2011) 28–34.
- [67] C.S. Guo, K. Hermann, M. Hävecker, J.P. Thielemann, P. Kube, L.J. Gregoriades, A. Trunschke, J. Sauer, R. Schlögl, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 15449–15458.
- [68] J.P. Thielemann, C. Hess, *J. Catal.* 288 (2012) 124–126.
- [69] J. Handzlik, J. Ogonowski, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 5571–5584.
- [70] J.P. Thielemann, C. Hess, *ChemPhysChem* 14 (2013) 441–447.
- [71] W. Limsangkass, P. Praserttham, S. Phatanasri, J. Panpranot, S. Chaemchuen, W. Jareewatchara, S. Kunjara Na Ayudhya, K. Suriye, *React. Kinet. Mech. Catal.* 113 (2014) 225–240.
- [72] D.P. Debecker, M. Stoyanova, U. Rodemerck, E.M. Gaigneaux, *J. Mol. Catal. A Chem.* 340 (2011) 65–76.
- [73] D.P. Debecker, K. Bouchmella, C. Poleunis, P. Eloy, P. Bertrand, E.M. Gaigneaux, P.H. Mutin, *Chem. Mater.* 21 (2009) 2817–2824.
- [74] D.P. Debecker, B. Schimmoeller, M. Stoyanova, C. Poleunis, P. Bertrand, U. Rodemerck, E.M. Gaigneaux, *J. Catal.* 277 (2011) 154–163.
- [75] D.P. Debecker, M. Stoyanova, U. Rodemerck, P. Eloy, A. Léonard, B.L. Su, E.M. Gaigneaux, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 18664–18673.
- [76] C.C. Williams, J.G. Ekerdt, J.M. Jehng, F.D. Hardcastle, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 95

- (1991) 8791–8797.
- [77] I.E. Wachs, *Catal. Today* 27 (1996) 437–455.
 - [78] L.J. Gregoriades, J. Döbler, J. Sauer, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 2967–2979.
 - [79] E.L. Lee, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 14410–14425.
 - [80] K. Amakawa, L. Sun, C. Guo, M. Hävecker, P. Kube, I.E. Wachs, S. Lwin, A.I. Frenkel, A. Patlolla, K. Hermann, R. Schlögl, A. Trunschke, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 52 (2013) 13553–13557.
 - [81] N. Ohler, A.T. Bell, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 2700–2709.
 - [82] R. Radhakrishnan, C. Reed, S.T. Oyama, *J. Phys. Chem.* 105 (2001) 8519–8530.
 - [83] E.L. Lee, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 6487–6498.
 - [84] S. Lwin, I.E. Wachs, *ACS Catal.* 4 (2014) 2505–2520.
 - [85] K. Amakawa, S. Wrabetz, J. Kro, G. Tzolova-mu, R. Schlo, A. Trunschke, *J. Am. Chem. Soc. Ame* 134 (2012) 11462–11473.
 - [86] H. Guesmi, R. Gryboś, J. Handzlik, F. Tielens, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 18253.
 - [87] R. Thomas, J.A. Moulijn, V.H.J. De Beer, J. Medema, *J. Mol. Catal.* 8 (1980) 161–174.
 - [88] A.J. Van Roosmalen, D. Koster, J.C. Mol, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 3075–3079.
 - [89] F. Verpoort, a. R. Bossuyt, L. Verdonck, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 82 (1996) 151–163.
 - [90] F. Verpoort, A. Bossuyt, L. Verdonck, (1996) 417–418.
 - [91] F. Verpoort, L. Fiermans, A.R. Bossuyt, L. Verdonck, *J. Mol. Catal.* 90 (1994) 43–52.
 - [92] Y. Bouhoute, A. Garron, D. Grekov, N. Merle, K.C. Szeto, A. De Mallmann, I. Del Rosal, L. Maron, G. Girard, *ACS Catal.* 4 (2014) 4232–4241.
 - [93] A. Hamieh, Y. Chen, S. Abdel-Azeim, E. Abou-hamad, S. Goh, M. Samantaray, R. Dey, L. Cavallo, J.M. Basset, *ACS Catal.* 5 (2015) 2164–2171.
 - [94] Y. Bouhoute, D. Grekov, K.C. Szeto, N. Merle, A. De Mallmann, F. Lefebvre, G. Raffa, I. Del Rosal, L. Maron, R.M. Gauvin, L. Delevoye, M. Taoufik, *ACS Catal.* 6 (2016) 1–18.
 - [95] J. Handzlik, J. Ogonowski, *Metateza Olefin*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, 1998.
 - [96] V. Schneider, P.K. Frolich, *Ind. Eng. Chem.* 23 (1931) 1405–1410.
 - [97] K. Grela, *Olefin Metathesis Theory and Practice*, John Wiley & Sons, Inc., 2014.
 - [98] R.L. Banks, G.C. Bailey, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 3 (1964) 170–173.
 - [99] L.F. Heckelsberg, R.L. Banks, G.C. Bailey, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 7 (1968) 29–31.
 - [100] G. Dall'Asta, G. Mazzanti, G. Natta, L. Porri, *Makromol. Chem.* 56 (1962) 224–227.
 - [101] G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, *Angew. Chem. Int. Ed.* 3 (1964) 723–729.
 - [102] N. Calderon, H.Y. Chen, K.W. Scott, *Tetrahedron Lett.* 8 (1967) 3327–3329.
 - [103] N. Calderon, E.A. Ofstead, J.P. Ward, W.A. Judy, K.W. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 4133–4140.
 - [104] J.C. Mol, J.A. Moulijn, C. Boelhouwer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1968) 633.
 - [105] G.D. Asta, G. Motroni, *Eur. Polym. J.* 7 (1971) 707–716.
 - [106] J.C. Mol, *J. Mol. Catal. A Chem.* 213 (2004) 39–45.
 - [107] S.C. Marinescu, R.R. Schrock, P. Müller, A.H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 10840–10841.
 - [108] J.-L. Herisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* 141 (1971) 161–176.
 - [109] T.J. Katz, S.J. Lee, N. Acton, *Tetrahedron Lett.* 17 (1976) 4247–4250.
 - [110] R.H. Grubbs, S.J. Swetnick, *J. Mol. Catal.* 8 (1980) 25–36.
 - [111] D.T. Lavery, J.J. Rooney, A. Stewart, *J. Catal.* 45 (1976) 110–113.
 - [112] Y. Iwasawa, H. Kubo, H. Hamamura, *J. Mol. Catal.* 28 (1985) 191–208.

- [113] E.O. Fischer, W. Held, J. Organometall. Chem. 112 (1976) 59–62.
- [114] L.H. Green, N.J. Cooper, J. Chem. Soc., Chem. Comm. (1974) 761–762.
- [115] J.R. McCoy, M.F. Faron, J. Mol. Catal. 66 (1991) 51–58.
- [116] E.O. Sherman, P.R. Schreiner, J. Chem. Soc., Chem. Comm. (1978) 223–224.
- [117] M.F. Faron, R.L. Tucker, J. Mol. Catal. 8 (1980) 85–90.
- [118] R. Buffon, A. Choplin, M. Leconte, J.M. Basset, R. Touroude, W.A. Herrmann, J. Mol. Catal. 72 (1992) L7–L10.
- [119] B.N. Shelimov, L. V. Elev, V.B. Kazansky, J. Catal. 98 (1986) 70–81.
- [120] K.A. Vikulov, B.N. Shelimov, V.B. Kazansky, J. Mol. Catal. 65 (1991) 393–402.
- [121] K.A. Vikulov, B.N. Shelimov, V.B. Kazansky, J. Mol. Catal. 72 (1992) 1–11.
- [122] K.A. Vikulov, B.N. Shelimov, V.B. Kazansky, J. Mol. Catal. 72 (1992) 117–125.
- [123] R. Spronk, J.C. Mol, J. Mol. Catal. 65 (1991) 219–235.
- [124] P. Amigues, Y. Chauvin, D. Commereuc, C.T. Hong, C.C. Lai, Y.H. Liu, J. Mol. Catal. 65 (1991) 39–50.
- [125] A.L. Tarasov, B.N. Shelimov, V.B. Kazansky, J.C. Mol, J. Mol. Catal. A Chem. 115 (1997) 219–228.
- [126] A. Behr, U. Schüller, K. Bauer, D. Maschmeyer, K.D. Wiese, F. Nierlich, Appl. Catal. A Gen. 357 (2009) 34–41.
- [127] R.H. Grubbs, T.K. Brunk, J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 2538–2540.
- [128] C.G. Biefeld, H.A. Eick, R.H. Grubbs, Inorg. Chem. 12 (1973) 2166–2170.
- [129] J. Handzlik, M. Górski, T. Szymańska-Buzar, J. Mol. Struct. THEOCHEM 718 (2005) 191–201.
- [130] A.K. Rappé, W.A. Goddard, J. Am. Chem. Soc. 104 (1982) 448–456.
- [131] A.F. Danilyuk, V.L. Kuznetsov, V.A. Shmachkov, A.L. Chuvilin, D.I. Kochubey, J. Mol. Catal. 46 (1988) 209–228.
- [132] J. Goldwasser, J. Engelhardt, W.K. Hall, J. Catal. 70 (1981) 275–286.
- [133] W. Grunert, R. Feldhaus, K. Anders, E.S. Shpiro, K.M. Minachev, J. Catal., 120 (1989), 444–456.
- [134] W. Grunert, A.Y. Stakheev, R. Feldhaus, K. Anders, E.S. Shpiro, K.M. Minachev, J. Catal. 135 (1992) 287–299.
- [135] A. Salameh, C. Copéret, J.M. Basset, V.P.W. Bohm, M. Roper, Adv. Synth. Catal. 349 (2007) 238–242.
- [136] S. Lwin, Y. Li, A.I. Frenkel, I.E. Wachs, ACS Catal. 5 (2015) 6807–6814.
- [137] F. Blanc, C. Copéret, J. Thivolle-Cazat, J.M. Basset, A. Lesage, L. Emsley, A. Sinha, R.R. Schrock, Angew. Chemie - Int. Ed. 45 (2006) 1216–1220.
- [138] F. Blanc, J. Thivolle-Cazat, J.M. Basset, C. Copéret, A.S. Hock, Z.J. Tonzetich, R.R. Schrock, J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 1044–1045.
- [139] J. Handzlik, K. Kurlito, Curr. Org. Chem. 17 (2013) 2796–2813.
- [140] J. Handzlik, J. Ogonowski, J. Mol. Catal. A Chem. 175 (2001) 215–225.
- [141] J. Handzlik, J. Ogonowski, J. Mol. Catal. A Chem. 184 (2002) 371–377.
- [142] J. Handzlik, J. Catal. 220 (2003) 23–34.
- [143] J. Handzlik, Surf. Sci. 562 (2004) 101–112.
- [144] J. Handzlik, J. Mol. Catal. A Chem. 218 (2004) 91–100.
- [145] J. Handzlik, J. Ogonowski, R. Tokarz-Sobieraj, Catal. Today 101 (2005) 163–173.
- [146] J. Handzlik, Surf. Sci. 601 (2007) 2054–2065.
- [147] J. Handzlik, P. Sautet, J. Catal. 256 (2008) 1–14.
- [148] J. Handzlik, A. Shiga, J. Kondziółka, J. Mol. Catal. A Chem. 284 (2008) 8–15.
- [149] J. Handzlik, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 20794–20804.
- [150] J. Handzlik, Int. J. Quantum Chem. 107 (2007) 2111–2119.
- [151] B. Griffe, A. Sierraalta, F. Ruetter, J.L. Brito, J. Mol. Catal. A Chem. 168 (2001) 265–

- 277.
- [152] B. Griffe, A. Sierraalta, F. Ruetter, J.L. Brito, J. Mol. Struct. THEOCHEM 625 (2003) 59–70.
 - [153] J. Guan, G. Yang, D. Zhou, W. Zhang, X. Liu, X. Han, X. Bao, Catal. Commun. 9 (2008) 2213–2216.
 - [154] J. Guan, G. Yang, D. Zhou, W. Zhang, X. Liu, X. Han, X. Bao, J. Mol. Catal. A Chem. 300 (2009) 41–47.
 - [155] X. Li, J. Guan, D. Zhou, G. Li, X. Han, W. Zhang, X. Bao, J. Mol. Struct. THEOCHEM 913 (2009) 167–172.
 - [156] X. Li, J. Guan, A. Zheng, D. Zhou, X. Han, W. Zhang, X. Bao, J. Mol. Catal. A Chem. 330 (2010) 99–106.
 - [157] X. Li, A. Zheng, J. Guan, X. Han, W. Zhang, X. Bao, Catal. Letters 138 (2010) 116–123.
 - [158] J. Handzlik, J. Mol. Catal. A Chem. 316 (2009) 106–111.
 - [159] J. Handzlik, Int. J. Quantum Chem. 107 (2007) 2111–2119.
 - [160] X. Li, W. Zhang, X. Li, S. Liu, H. Huang, X. Han, L. Xu, X. Bao, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 8228–8233.
 - [161] A.W. Moses, N.A. Ramsahye, C. Raab, H.D. Leifeste, S. Chattopadhyay, B.F. Chmelka, J. Eckert, S.L. Scott, Organometallics 25 (2006) 2157–2165.
 - [162] A. Salameh, J. Joubert, A. Baudouin, W. Lukens, F. Delbecq, P. Sautet, J.M. Basset, C. Copéret, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 46 (2007) 3870–3873.
 - [163] R. Wischert, C. Copéret, F. Delbecq, P. Sautet, ChemCatChem 2 (2010) 812–815.
 - [164] L.J. Morris, A.J. Downs, T.M. Greene, G.S. McGrady, W.A. Herrmann, P. Sirsch, O. Gropen, W. Scherer, Chem. Commun. (2000) 67–68.
 - [165] L.J. Morris, A.J. Downs, T.M. Greene, G.S. McGrady, W.A. Herrmann, P. Sirsch, W. Scherer, O. Gropen, Organometallics 20 (2001) 2344–2352.
 - [166] X. Solans-Monfort, J.-S. Filhol, C. Copéret, O. Eisenstein, New J. Chem. 30 (2006) 842–850.
 - [167] M. Chabanas, A. Baudouin, C. Copéret, J.M. Basset, W. Lukens, A. Lesage, S. Hediger, L. Emsley, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 492–504.
 - [168] A. Lesage, L. Emsley, M. Chabanas, C. Copéret, J.M. Basset, Angew. Chemie - Int. Ed. 41 (2002) 4535–4538.
 - [169] M. Chabanas, A. Baudouin, C. Copéret, J.M. Basset, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 2062–2063.
 - [170] X. Solans-Monfort, E. Clot, C. Copéret, O. Eisenstein, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 14015–14025.
 - [171] A. Poater, X. Solans-Monfort, E. Clot, C. Copéret, O. Eisenstein, J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 8207–8216.
 - [172] A.M. Leduc, A. Salameh, D. Soulivong, M. Chabanas, J.M. Basset, C. Copéret, X. Solans-Monfort, E. Clot, O. Eisenstein, V.P.W. Böhm, M. Roper, V.P.W. Böhm, M. Röper, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 6288–6297.
 - [173] X. Solans-Monfort, C. Copéret, O. Eisenstein, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 7750–7757.
 - [174] Z. Cheng, C.S. Lo, ACS Catal. 2 (2012) 341–349.
 - [175] D. Hua, S.L. Chen, G. Yuan, Y. Wang, L. Zhang, Transit. Met. Chem. 36 (2011) 245–248.
 - [176] A. Spamer, T.I. Dube, D.J. Moodley, C. Van Schalkwyk, J.M. Botha, Appl. Catal. A Gen. 255 (2003) 153–167.
 - [177] Y. Wang, Q. Chen, W. Yang, Z. Xie, W. Xu, D. Huang, Appl. Catal. A Gen. 250 (2003) 25–37.

- [178] Z. Cheng, C.S. Lo, *ACS Catal.* 5 (2015) 59–72.
- [179] T. Maihom, M. Probst, J. Limtrakul, *ChemPhysChem* 16 (2015) 3334–3339.
- [180] L. Zhong, Z. Liu, R. Cheng, S. Tang, P. Qiu, X. He, M. Terano, B. Liu, *ChemCatChem* 4 (2012) 872–881.
- [181] J. Ivan, C. Archibald, J.J. Rooney, A. Stewart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1975) 547–548.
- [182] M. Ephritikhine, M.L.H. Green, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1976) 926–927.
- [183] J. Handzlik, M. Czernecki, A. Shiga, P. Śliwa, *Comput. Theor. Chem.* 991 (2012) 174–181.
- [184] J. Handzlik, R. Gryboś, F. Tielens, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 8138–8149.
- [185] F. Tielens, C. Gervais, J.F. Lambert, F. Mauri, D. Costa, *Chem. Mater.* 20 (2008) 3336–3344.
- [186] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758–1775.
- [187] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 47 (1993) 558–561.
- [188] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15–50.
- [189] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169–11186.
- [190] *Materials Studio v. 6.0*, Accelrys Software Inc., S.D. CA, (2012).
- [191] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 3297–305.
- [192] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. J. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, *Gaussian 09, Rev. D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [193] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, *GaussView, Version 5*, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2009.
- [194] Y. Iizuka, S. Arai, Y. Iwasawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (1996) 1249–1256.
- [195] S. Takenaka, T. Tanaka, T. Funabiki, S. Yoshida, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 2960–2969.
- [196] J. Handzlik, P. Sautet, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 14456–14463.
- [197] C.G. Barraclough, J. Stals, *Aust. J. Chem.* 19 (1966) 741–750.
- [198] B.G. Ward, F.E. Stafford, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 2569–2573.
- [199] A.J. Edwards, G.R. Jones, *Inorg. Phys. Theor.* (1968) 2074–2078.
- [200] I.R. Beattie, K.M.S. Livingston, D.J. Reynolds, G.A. Ozin, *Inorg. Phys. Theor.* (1970) 1210–1216.
- [201] V.P. Spiridonov, E.Z. Zasorin, I.M. Zharskii, G.I. Novikov, *Zhurnal Strukturnoi Khimii* 13 (1972) 511–512.
- [202] K. Iijima, S. Shibata, *Chem. Lett.* 53 (1972) 1033–1036.
- [203] R.T. Paine, R.S. McDowell, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 2366–2370.
- [204] W. Bues, W. Brockner, F. Demiray, *Spect. Acta.* 30 (1974) 579–584.
- [205] A.G. Robiette, *J. Mol. Struct.* 37 (1977) 105–112.
- [206] W. Levason, R. Narayanaswamy, J.S. Ogden, A.J. Rest, J.W. Turff, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* (1982) 2009–2013.
- [207] D.L. Neikirk, J.C. Fagerli, M.L. Smith, D. Mosman, T.C. Devore, *J. Mol. Struct.* 244

- (1991) 165–181.
- [208] A. Haaland, K.G. Martinsen, S.A. Shlykov, V.A. Titov, *J. Mol. Struct.* 346 (1995) 71–73.
- [209] N.I. Giricheva, G. V. Girichev, V.M. Petrov, V.N. Petrova, V.A. Titov, T.P. Chusova, *J. Struct. Chem.* 36 (1995) 606–611.
- [210] J.E. Herrera, J.H. Kwak, J.Z. Hu, Y. Wang, C.H.F. Peden, *Top. Catal.* 39 (2006) 245–254.
- [211] B.M. Weckhuysen, V. Centrum, V. Oppen, D. Interfasciechemie, K.U. V Leu, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 6487–6498.
- [212] J.-M. Jehng, H. Hu, X. Gao, I.E. Wachs, *Catal. Today* 28 (1996) 335–350.
- [213] R.R. Schrock, A.J. Jiang, S.C. Marinescu, J.H. Simpson, P. Müller, *Organometallics* 29 (2010) 5241–5251.
- [214] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* 32 (2011) 1456–1465.
- [215] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* 105 (2005) 2999–3093.
- [216] K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 363–368.
- [217] P. Śliwa, J. Handzlik, *Chem. Phys. Lett.* 493 (2010) 273–278.
- [218] J. Handzlik, *Chem. Phys. Lett.* 469 (2009) 140–144.
- [219] J. Handzlik, K. Kurlito, *Chem. Phys. Lett.* 561–562 (2013) 87–91.
- [220] V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 1995–2001.
- [221] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comput. Chem.* 24 (2003) 669–681.
- [222] A. V. Marenich, C.J. Cramer, D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 6378–6396.

Streszczenie

Praca dotyczy teoretycznych badań struktury, stabilności oraz aktywności w metatezie olefin tlenkowych form molibdenu i wolframu osadzonych na powierzchni amorficznej krzemionki. W części literaturowej pracy podano informacje na temat struktury badanych układów oraz omówione zostały wyniki prac eksperymentalnych i teoretycznych dotyczących aktywności tych układów w reakcji metatezy olefin. Ponadto, przedstawione zostały najważniejsze informacje dotyczące metod obliczeniowych z zakresu teorii funkcjonału gęstości (DFT) oraz modeli periodycznych i klasterowych ciała stałego.

Stosując modele periodyczne i klasterowe, określono parametry geometryczne form powierzchniowych Mo(VI) i W(VI), a otrzymane wyniki zostały porównane z dostępnymi w literaturze danymi doświadczalnymi i teoretycznymi. Wyznaczono względne energie poszczególnych struktur, stwierdzając że stabilność form tlenkowych Mo(VI) i W(VI) zależy od ich lokalizacji na powierzchni amorficznej krzemionki. Na powierzchni nośnika mogą występować zarówno formy monookso jak i diokso M(VI) (M = Mo, W), jednak forma monookso, o ile znajduje się w położeniu sprzyjającym formowaniu czterech wiązań $\equiv\text{Si-O-M}$, jest termodynamicznie uprzywilejowaną strukturą M(VI). Analiza względnej stabilności termodynamicznej tlenkowych struktur Mo(VI) i W(VI) pozwala też wnioskować, że struktura monookso jest bardziej preferowana dla układu W(VI)/SiO₂. Wyliczone wartości częstości drgań oscylacyjnych dla struktur Mo(VI)/SiO₂ potwierdzają literaturową interpretację widm ramanowskich dla układów MoO₃/SiO₂. Dla układów wolframowych otrzymane wyniki są mniej jednoznaczne.

Oszacowano dokładność różnych metod DFT w odniesieniu do reakcji metatezy olefin katalizowanej przez układy molibdenowe. Spośród 41 metod DFT testowanych w odniesieniu do reakcji metatezy olefin z udziałem modelowego katalizatora Mo(O)(CH₂)(OH)₂, najdokładniejsze okazały się funkcjonały: PBE, PW91, N12, M06-L, M11-L. PBE0, BMK, M05-2X, M06, MN12-SX i MPW1B95. Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki dla rzeczywistej struktury katalizatora Schrocka, dość uniwersalne okazały się metody: N12 i PBE0.

Przeprowadzono teoretyczne badania mechanizmu reakcji metatezy olefin przebiegającej w obecności katalizatorów molibdenowych oraz wolframowych, obejmującego etapy inicjacji, propagacji oraz dezaktywacji. Etap inicjacji badano zarówno dla układów molibdenowych, jak i wolframowych, a etapy propagacji i dezaktywacji tylko dla układów molibdenowych. Na podstawie analizy obliczonych ścieżek reakcji można stwierdzić, że kinetycznie i termodynamicznie preferowanym produktem reakcji alkenu z prekursorem tlenkowym

Mo(IV) jest kompleks metalacyklopentanowy, który może ulec dalszemu przekształceniu do centrum alkilidenowego na drodze 1,4-przesunięcia wodoru. Innymi możliwymi mechanizmami inicjacji są: mechanizm 1,2-przesunięcia wodoru oraz mechanizm η^1 -allilowy. Wykazano również, że formy alkilidenowe Mo mogą być łatwo generowane z udziałem cykloalkanów. W przypadku prekursorów tlenkowych Mo(VI), wykonane obliczenia wskazują mechanizm *pseudo*-Wittiga, jako prawdopodobną ścieżkę reakcji generowania centrów alkilidenowych Mo(VI). Wykazano, że reaktywność olefin wzrasta w szeregu: eten < propen/but-1-en < but-2-en.

Etap inicjacji reakcji metatezy, przebiegającej w obecności katalizatorów wolframowych, badano dla mechanizmu 1,2-przesunięcia wodoru, mechanizmu z udziałem formy wolframacyklopentanowej oraz mechanizmu *pseudo*-Wittiga. Ogólne wnioski dla tej grupy katalizatorów są podobne do tych wyciągniętych dla analogicznych układów molibdenowych.

Analiza etapu dezaktywacji reakcji metatezy olefin wskazuje, że proces dezaktywacji na drodze redukcyjnej eliminacji formy molibdacyklobutanowej, prowadzący do powstawania propenu, powinien przebiegać wolniej niż alternatywne mechanizmy zbadane w pracy.

Abstract

Theoretical studies of structure and olefin metathesis activity of molybdenum and tungsten oxide species on silica.

In this work, theoretical investigations of the structure, stability and olefin metathesis activity of molybdenum and tungsten oxide species supported on amorphous silica were performed. On the basis of literature review, the structure of the investigated systems and the results of experimental and theoretical work on the activity of these systems in olefin metathesis are discussed. The most relevant information about the density functional theory (DFT) methods as well as periodic and cluster models of solids are also presented.

Using the periodic and cluster models, geometric parameters of the Mo(VI) and W(VI) surface species were determined, and the obtained results were compared with the experimental and theoretical data available in literature. The relative energies of the structures were calculated, showing that the stability of the Mo(VI) and W(VI) oxide species depends on their location on the amorphous silica surface. According to the calculations, both monooxo and dioxo forms of M(VI) (M = Mo, W) can be found on the surface of the support. However, the monooxo species, if it is in the position favouring the formation of the four $\equiv\text{Si-O-M}$ bonds, is thermodynamically preferred. The analysis of the relative thermodynamic stability of the Mo(VI) and W(VI) oxide species also suggests that the monooxo species is more preferred for the W(VI)/SiO₂ system. The calculated vibrational frequencies for the Mo(VI)/SiO₂ structures confirm the reported interpretation of the Raman spectra for MoO₃/SiO₂ systems. For the tungsten systems, the obtained results are not so unambiguous.

The accuracy of various DFT methods with regard to olefin metathesis catalyzed by molybdenum systems was investigated. Among the 41 DFT methods tested with regard to olefin metathesis over a model catalyst Mo(O)(CH₂)(OH)₂, the most accurate turned out the following: PBE, PW91, N12, M06-L, M11-L. PBE0, BMK, M05-2X, M06, MN12-SX and MPW1B95. Considering also the results obtained for the real structure of the Schrock catalyst, the N12 and PBE0 methods appeared to be quite universal.

Theoretical studies of the mechanism of olefin metathesis over the molybdenum and tungsten catalysts, including the initiation, propagation and deactivation stages, were performed. The initiation stage was investigated for both molybdenum and tungsten systems, whereas the propagation and deactivation stages were studied only for the molybdenum systems. Based on the analysis of the calculated reaction pathways, it can be concluded that the

kinetically and thermodynamically preferred product of the reaction of alkene with the Mo(IV) oxide precursor is a metallacyclopentane complex that can be further transformed into the alkylidene centre by 1,4-hydrogen shift. 1,2-hydrogen shift mechanism and η^1 -allyl mechanism are other possible initiation routes. It was also shown that the Mo alkylidene species can be easily generated with cycloalkanes. In the case of the Mo(VI) oxide precursors, the calculations indicate the *pseudo*-Wittig mechanism as a probable reaction pathway for the generation of the Mo(VI) alkylidene centers. It was shown that the reactivity of olefins increases in the order: ethene < propene/but-1-ene < but-2-ene.

The initiation stage of the metathesis reaction proceeding in the presence of the tungsten catalysts was investigated for the 1,2-hydrogen shift mechanism, the mechanism involving tungstacyclopentane species and the *pseudo*-Wittig mechanism. General conclusions for the tungsten catalysts are similar to those drawn for the analogous molybdenum systems.

The analysis of the deactivation stage of the olefin metathesis process indicates that deactivation proceeding via the reductive elimination of the molybdacyclobutane species, leading to the formation of propene, should be slower than the alternative mechanisms investigated in this work.

Wykaz dorobku naukowego i odbytych staży

Publikacje w czasopismach:

- [1] J. Handzlik, K. Kurlito, *Assessment of density functional methods for thermochemistry of chromium oxo compounds and their application in study of chromia-silica system*, Chem. Phys. Lett, **561-562**, 2013, 87-91 (IF = 1.90).
- [2] J. Handzlik, K. Kurlito, *Theoretical investigations of Heterogeneous Olefin Metathesis Catalysts*, Current Organic Chemistry, **17**, 2013, 2796–2813 (IF = 2.16).
- [3] J. Pulit, M. Banach, M. Zielina, B. Laskowska, K. Kurlito, *Raspberry Extract as both a Stabilizer and a Reducing Agent in Environmentally Friendly Process of Receiving Colloidal Silver*, Journal of Nanomaterials 2013, 2013, Article ID 563826 (IF = 1.64).
- [4] K. Kurlito, G. Kurowski, B. Laskowska, M. Malinowska, E. Sikora, O. Vogt, *Wpływ warunków parzenia na zawartość antyoksydantów w naparach różnych rodzajów herbat*, Wiad. Chem., **67 (11-12)**, 2013, 1129-1147.
- [5] P. Śliwa, K. Kurlito, J. Handzlik, S. Rogalski, P. Żak, B. Wyrzykiewicz, C. Pietraszuk, *Regioselectivity of stoichiometric metathesis of vinylsilanes with second generation Grubbs catalyst – a combined DFT and experimental study*, Organometallics, **35 (5)**, 2016, 621-628 (IF = 4.13).

Publikacje w materiałach konferencyjnych:

- [1] K. Kurlito, B. Laskowska, *Oznaczanie całkowitej aktywności antyoksydacyjnej wybranych naparów z herbaty metodą DPPH*, Materiały Uczelnianej Studenckiej Sesji Kół Naukowych 2012 (ISBN 978-83-7242-666-6), PK WiTCh, Kraków 2012, s. 112-117.

Wystąpienia na konferencjach naukowych:

- [1] 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Praga, 19-24 sierpnia 2012, **plakat**: *The Use of Cyclic Voltammetry to Determine the Antioxidant Capacity of Plant Extracts*, K. Kurlito, B. Laskowska.
- [2] XI Konferencja Elektroanaliza w Teorii i Praktyce, AGH Kraków, 27-28 września 2012, **plakat**: *Określenie właściwości antyutleniających wybranych związków niskocząsteczkowych metodami elektrochemicznymi i redukcji rodnika DPPH*, K. Kurlito, B. Laskowska.
- [3] VII Ogólnopolska Konferencja Naukowa Nauka i Przemysł 2013, WiTCh PK, Kraków, 13-15 marca 2013, **wystąpienie ustne**: *Oznaczanie aktywności antyoksydacyjnej związków pochodzenia naturalnego metodami elektrochemicznymi*, K. Kurlito.
- [4] 45 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, Kraków, 13-15 marzec 2013, **plakat i wystąpienie ustne**: *Theoretical studies of possible pathways of trichlorovinylsilane reaction with the second-generation Grubbs catalyst*, K. Kurlito, J. Handzlik, P. Śliwa, C. Pietraszuk.
- [5] Studencka Naukowa Konferencja na Czerniowieckim Uniwersytecie Narodowym im. J. Fedkowycza, Czerniowce, 17-19 kwietnia 2013, **wystąpienie ustne**: *The use of voltammetry and UV-Vis spectrophotometry to determine the antioxidant capacity*, K. Kurlito, B. Laskowska.

- [6] XIth European Congress on Catalysis, Lyon, 1 - 6 września 2013, **plakat**: *Theoretical study of vinylsilanes reactions with the second generation Grubbs catalyst*, J. Handzlik, P. Śliwa, C. Pietraszuk, K. Kurlito.
- [7] 15th International Conference on Density Functional Theory and its Applications, Durham, 9-13 września 2013, **plakat**: *A Comparative PBE0 and M06 Study on Regioselectivity of Vinylsilanes Reactions*, J. Handzlik, P. Śliwa, K. Kurlito, C. Pietraszuk.
- [8] Uczelniana Sesja Studenckich Kół Naukowych Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki w roku akademickim 2012/2013, **wystąpienie ustne**: *The Influence of Brewing Conditions on Total Antioxidant Activity of Tea Infusions*, M. Malinowska, K. Kurlito, G. Kurowski, B. Laskowska, E. Sikora, O. Vogt.
- [9] Eurobiotech 2013, Kraków, 8 - 11 października 2013, **plakat**: *Wpływ warunków parzenia na zawartość antyoksydantów w naparach różnych rodzajów herbat*, K. Kurlito, G. Kurowski, B. Laskowska, M. Malinowska, E. Sikora, O. Vogt
- [10] XLVI Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, IKiFP PAN, Kraków 19-21 marca 2014, **plakat i wystąpienie ustne**: *Molybdenum(VI) oxide species on silica – theoretical studies*, K. Kurlito, J. Handzlik.
- [11] 15th ICTAC, Londyn 30.06-04.07 2014, **plakat**: *Structure of isolated Cr(VI), Mo(VI) and W(VI) oxide species on silica – a comparative periodic DFT study*, J. Handzlik, K. Kurlito, H. Guesmi, F. Tielens, R. Grybos.
- [12] International Symposium of Air and Water Pollution Abatement Catalysis, AGH Kraków 1-5 września 2014, **plakat**: *Methane catalytic combustion over structured reactors: kinetics and reaction mechanisms*, P. Jodłowski, R. Jędrzejczyk, J. Kryca, A. Knapik, K. Kurlito, A. Kołodziej, J. Łojewska.
- [13] XIII Konferencja Elektroanaliza w Teorii i Praktyce, AGH Kraków 5-6 czerwca 2014, **plakat i wystąpienie ustne**: *Żółta Herbata – oznaczanie aktywności antyoksydacyjnej metodami elektrochemicznymi*, K. Kurlito, G. Kurowski, B. Laskowska, M. Malinowska, E. Sikora, O. Vogt.
- [14] XLVII Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, IKiFP PAN, Kraków 16-18 marca 2015, **plakat**: *Cluster DFT studies of W(VI) oxide species on silica*, K. Kurlito, J. Handzlik.
- [15] 58 Zjazd Naukowy PTCh'em, UG, Gdańsk 21-25 września 2015, **wystąpienie ustne**: *Formation of Mo-alkylidene species on silica via the pseudo-Wittig mechanism - theoretical studies*, K. Kurlito, J. Handzlik.
- [16] 58 Zjazd Naukowy PTCh'em, UG, Gdańsk 21-25 września 2015, **plakat**: *Structure of isolated Mo(VI) oxide species on silica – periodic and cluster DFT studies*, K. Kurlito, J. Handzlik.
- [17] French Conference on Catalysis FCCat 1, Fréjus, 23-27 maja 2016, **wystąpienie ustne**: *Formation of active sites for alkene metathesis in molybdena-silica system – a computational study*, J. Handzlik, K. Kurlito.
- [18] 16th International Conference on Theoretical Aspects of Catalysis, Zakopane, 19-23 czerwca 2016, **wystąpienie ustne**: *Initiation mechanisms for alkene metathesis over silica-supported molybdenum oxide catalyst*, J. Handzlik, K. Kurlito.
- [19] 16th International Congress on Catalysis, Pekin, 03-08 lipca 2016, **plakat**: *Initiation mechanisms for olefin metathesis catalyzed by molybdena-silica system – a DFT study*, J. Handzlik, K. Kurlito.

[20] XLIX Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, IKiFP PAN, Kraków 15-17 marca 2017, **plakat**: *Formation of active sites for alkene metathesis over MoO_x/SiO₂ system: a theoretical study*, J. Handzlik, K. Kurlito.

Odbyte staże naukowe:

[1] Staż naukowy w Pracowni Badań Katalizatorów Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, 01.06.2014 – 31.07.2014. Zakres obowiązków:

- Wykonywanie syntezy, optymalizacji składu, analizy jakościowej oraz ilościowej katalizatorów.
- Obsługa Spektroskopii Fluorescencji Rentgenowskiej (XRF).
- Obsługa Spektroskopii w Podczerwieni (FTIR).

[2] Staż naukowy w Małopolskim Centrum Biotechnologicznym Uniwersytetu Jagiellońskiego, 01.09.2015 – 30.11.2015. Zakres obowiązków:

- Prowadzenie badań dot. ryzosfery.
- Przygotowywanie próbek do badań zgodnie z normą PN-ISO 11466:2002.
- Obsługa Absorpcyjnej Spektrofotometrii Atomowej (ASA).
- Obsługa Wysokosprawnej Chromatografii Cieczowej (HPLC).
- Izolowanie grzybów i bakterii z materiałów roślinnych.
- Raportowanie wyników badań.