

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΔΠΜΣ ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ

Διπλωματική εργασία

Θεωρητική μελέτη της προσρόφησης χλωριωμένων
φαινολών σε ζεολιθικά υλικά

Τσολάκης Νικόλαος

A.M. 151

Ιωάννινα 2016

Πρόλογος

Η διπλωματική εργασία με τίτλο «Θεωρητική μελέτη της προσρόφησης χλωριωμένων φαινολών σε ζεολιθικά υλικά» πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο φυσικοχημείας του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων υπό την επίβλεψη του Επίκουρου Καθηγητή κ. Δ. Παπαγιάννη, για τους σκοπούς του ΔΠΜΣ «Χημεία και τεχνολογία Υλικών».

Θα ήθελα στο σημείο αυτό να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον κύριο Δ. Παπαγιάννη για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με αυτό το θέμα, και για την επιστημονική του καθοδήγηση, τόσο κατά την διάρκεια της εκπόνησης των υπολογισμών όσο και κατά τη διάρκεια της συγγραφής.

Όλοι οι υπολογισμοί διεξήχθησαν στο πανεπιστήμιο Ιωαννίνων. Οι υπολογισμοί που αφορούσαν τα μοντέλα 20T έλαβαν χώρα στο εργαστήριο φυσικοχημείας του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών ενώ αυτοί που αφορούσαν τα 38T στο υπολογιστικό σύστημα “Alonissos” του τομέα φυσικοχημείας του τμήματος Χημείας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Επίκουρο καθηγητή κ Β. Μελισσά για την παραχώρηση χρόνου στην υπολογιστική μηχανή “Alonissos” για την μελέτη των μοντέλων 38T.

Θα ήθελα τέλος να ευχαριστήσω του γονείς μου και την αδερφή μου, Πέτρο, Αθηνά και Ευαγγελία, την κοπέλα μου, Αγγέλα και όλους μου τους φίλους που μου συμπαραστάθηκαν σε όλη την περίοδο των σπουδών μου.

Περίληψη

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η μελέτη και αξιολόγηση των όξινων ζεόλιθων τύπου FAU ως προσροφητικά για τις μονοχλωριωμένες φαινόλες, οι οποίες συχνά συναντώνται ως ρύποι) Για το λόγο αυτό μελετήθηκε η προσρόφηση των μονοχλωριωμένων φαινολών σε ζεολιθικά cluster τύπου HFAU. Για την προσομοίωση του όξινου FAU επιλέχθηκαν δύο διαφορετικά cluster. Το πρώτο αποτελείται από 20 τετράεδρα (19 πυριτικά και 1 αργιλικό) και το δεύτερο από 38 τετράεδρα (37 πυριτικά 1 αργιλικό).

Για τη διεξαγωγή των υπολογισμών χρησιμοποιήθηκε η μεθοδολογία ONIOM3. Τα cluster χωρίστηκαν σε τρία επίπεδα το καθένα. Το κάθε επίπεδο αντιστοιχεί και σε ένα επίπεδο θεωρίας. Στο πρώτο (υψηλό) επίπεδο θεωρίας, έγινε χρήση του υβριδικού συναρτησιοειδούς B3LYP της οικογένειας των DFT μεθόδων και στα δύο cluster. Το σύνολο βάσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου Pople και πιο συγκεκριμένα το 6-31+G(d,p). Στο μεσαίο επίπεδο χρησιμοποιήθηκαν η θεωρία Hartree-Fock με το σύνολο βάσης STO-3G στα 38T και η ημιεμπειρική μέθοδος PM3 στα 20T. Στο χαμηλό επίπεδο χρησιμοποιήθηκε το πεδίο δυνάμεων UFF και στις δύο περιπτώσεις. Στα μόρια των χλωροφαινολών εφαρμόστηκε η ίδια μεθοδολογία με το υψηλό επίπεδο των cluster.

Στην αρχή έγινε έλεγχος των υπολογιστικών μεθόδων για τη σωστή τους λειτουργία, με την προσομοίωση και διερεύνηση γνωστών (μελετημένων πειραματικά και θεωρητικά) συστημάτων και έπειτα προχωρήσαμε στη μελέτη της προσρόφησης των φαινολικών ενώσεων.

Οι υπολογισμοί που έγιναν ήταν βελτιστοποιήσεις γεωμετρίας (ελαχιστοποιήσεις ενέργειας), αναλύσεις συχνοτήτων (όπου ήταν δυνατό) και αναλύσεις πληθυσμών φορτίων (όπου ήταν δυνατό). Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τους υπολογισμούς αφορούν τις δομές προσρόφησης (μήκη δεσμών, γωνίες κλπ.) τις ενέργειες προσρόφησης και κάποια δονητικά φάσματα.

Περιεχόμενα

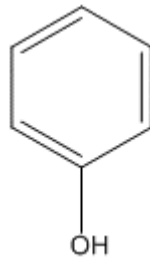
<u>Κεφάλαιο 1 Χλωροφαινόλες</u>	1
1.1 Φαινόλη	1
1.2 Χλωροφαινόλες	2
1.3 Οι χλωροφαινόλες στο περιβάλλον	3
1.4 Οι χλωροφαινόλες στο νερό	4
1.5 Οι χλωροφαινόλες στον αέρα	4
1.6 Οι χλωροφαινόλες στο έδαφος	5
1.7 Φυσικοχημικές ιδιότητες των χλωροφαινολών	6
1.8 Τοξικότητα των χλωροφαινολών	7
<u>Κεφάλαιο 2 Ζεόλιθοι</u>	9
2.1 Τι είναι οι ζεόλιθοι	9
2.2 Ζεολιθικές δομές	9
2.3 Χαρακτηριστικά πλεγμάτων	11
2.4 Είδη ζεόλιθων	18
2.5 Δομικά χαρακτηριστικά ζεόλιθων	19
2.6 Προσρόφηση	21
2.7 όξινα καταλυτικά κέντρα	22
2.8 Κυριότερες χρήσεις	23
2.9 Η αγορά του ζεόλιθου	25
<u>Κεφάλαιο 3 Υπολογιστική χημεία</u>	29
3.1 Επιφάνειες δυναμικής ενέργειας	29
3.2 Θεωρία μοριακών τροχιακών Hartree-Fock	36
3.3 Ενέργεια συσχέτισης	38
3.4 Θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας	39
3.5 Σύνολα βάσης	40
3.6 Άλλες μέθοδοι της υπολογιστικής χημείας	46
3.7 Μέθοδοι QM/MM	48
<u>Κεφάλαιο 4 Λογισμικό και μοντέλα προσομοίωσης</u>	51
4.1 Σχεδιασμός του cluster HFAU	53

<u>Κεφάλαιο 5 Θεωρητική μελέτη των χλωροφαινολών</u>	60
5.1 Επιλογή χλωροφαινολών	60
5.2 Ενέργειες	61
5.3 Γεωμετρικά χαρακτηριστικά	63
5.4 Δονητικά φάσματα	65
5.5 Πληθυσμιακή ανάλυση φορτίων NBO	67
<u>Κεφάλαιο 6 Μελέτη των ζεολιθικών cluster</u>	72
6.1 Clusters	72
6.2 Ενέργειες	73
6.3 Γεωμετρικά χαρακτηριστικά	74
6.4 Προσρόφηση μεθανόλης και φαινόλης στα cluster	76
<u>Κεφάλαιο 7 Μελέτη της προσρόφησης των χλωροφαινολών στα 20T και 38T</u>	83
7.1 Ενέργειες	83
7.2 Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών και γωνίες	84
<u>Γενικά συμπεράσματα</u>	96

Κεφάλαιο 1 Χλωροφαινόλες

1.1 Η Φαινόλη:

Η φαινόλη είναι μία αρωματική οργανική χημική ένωση με χημικό τύπο C_6H_5OH (εικόνα 1.1). Είναι ένα λευκό κρυσταλλικό στερεό, το οποίο είναι πτητικό. Είναι ελαφρώς όξινη και απαιτεί προσεκτικό χειρισμό εξαιτίας του ότι μπορεί να προκαλέσει χημικά εγκαύματα. Σε αντίθεση με τις μη αρωματικές αλκοόλες η φαινόλη είναι αρκετά όξινη εξαιτίας των δομών συντονισμού που σχηματίζει το ιόν της. Η φαινόλη πρώτη φορά απομονώθηκε από την πίσσα (παραπροϊόν της παραγωγής κάρβουνου), αλλά τώρα παραγέται σε μεγάλη κλίμακα (περίπου 7.000.000 τόνοι/χρόνο) με την επεξεργασία του πετρελαίου.



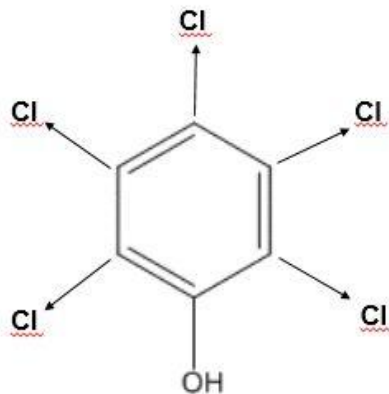
Εικόνα 1.1 Το μόριο της φαινόλης

Η Φαινόλη κατέχει πολύ σημαντική θέση στη βιομηχανική παραγωγή επειδή αποτελεί πρόδρομη ένωση που χρησιμοποιείται στη σύνθεση πολλών χημικών ενώσεων και υλικών. Οι κυριότερες χρήσεις της εντοπίζονται στη βιομηχανία πλαστικών. Η φαινόλη και τα παράγωγά της είναι επίσης βασικά συστατικά στη σύνθεση πολυκαρβονικών υλικών, εποξειδικών ρητινών, οικιακών και βιομηχανικών καθαριστικών, φυτοφαρμάκων και φαρμάκων για ζωική και ανθρώπινη χρήση. Τα παράγωγα της φαινόλης με τα οποία θα ασχοληθούμε στην παρούσα εργασία είναι οι χλωροφαινόλες και ειδικότερα οι μονο-χλωροφαινόλες.

1.2 Οι χλωροφαινόλες

Οι χλωροφαινόλες είναι μία ομάδα 19 χημικών ενώσεων στην οποία άτομα χλωρίου έχουν προστεθεί σε θέσεις υδρογόνων στο μόριο της φαινόλης (Εικόνα 1.2). Υπάρχουν πέντε βασικά είδη χλωροφαινολών:

- οι μονοχλωριωμένες φαινόλες
- οι δι-χλωροφαινόλες
- οι τρι-χλωροφαινόλες
- οι τετρα-χλωροφαινόλες
- και η πενταχλωροφαινόλη



Εικόνα 1.2 Το μόριο της φαινόλης με όλες τις πιθανές θέσεις για χλωρο-υποκαταστάτες

Εκτός από την 2-χλωροφαινόλη, η οποία είναι στην υγρή κατάσταση σε θερμοκρασία δωματίου, όλες οι άλλες χλωροφαινόλες είναι στερεές. Οι χλωροφαινόλες έχουν πολύ ισχυρή γεύση και οσμή. Μικρές ποσότητες, της τάξης των ppm, μπορούν να γίνουν αισθητές στο νερό λόγω της οσμής και της γεύσης τους. Η ύπαρξή τους στο νερό μπορεί επίσης να κάνει το κρέας των ψαριών να μυρίζει αισθητά άσχημα.

Οι χλωροφαινόλες με δύο τουλάχιστον χλώρια έχουν χρησιμοποιηθεί είτε απευθείας, είτε ως πρόδρομα άλλων ενώσεων, ως ζιζανιοκτόνα φυτοφάρμακα. Επίσης, οι χλωροφαινόλες, και κυρίως η 4-χλωροφαινόλη, έχουν χρησιμοποιηθεί ως αντισηπτικά. Εκτός από την παραγωγή τους για εμπορικούς σκοπούς, μικρές ποσότητες χλωροφαινολών μπορούν να εμφανιστούν στο πόσιμο νερό όταν σ' αυτό γίνεται καθαρισμός με προϊόντα που περιέχουν χλώριο.

Χλωροφαινόλες επίσης παράγονται κατά τη λεύκανση του χαρτοπολλτού με χλώριο κατά την παραγωγή και επεξεργασία του χαρτιού.

1.3 Οι χλωροφαινόλες στο περιβάλλον

Οι χλωροφαινόλες απελευθερώνονται στο περιβάλλον είτε κατά την παραγωγή τους, είτε κατά τη χρήση τους, κυρίως ως φυτοφάρμακα. Από τις χλωροφαινόλες που απελευθερώνονται στο περιβάλλον, ο κυρίως όγκος τους καταλήγει στον υδροφόρο ορίζοντα ενώ ένα μικρό ποσοστό καταλήγει στον αέρα. Πιο εύκολα καταλήγουν στον αέρα οι μονο- και δι- χλωροφαινόλες, που είναι και οι πιο πτητικές. Από τη στιγμή που θα βρεθούν στον αέρα αυτές οι ενώσεις συνήθως αποδομούνται με τη βοήθεια της υπεριώδους ηλιακής ακτινοβολίας και τα προϊόντα των αντιδράσεων της αποδόμησης ξεπλένονται και κατακάθονται με τη βροχή.

Οι χλωροφαινόλες παραμένουν στο έδαφος και στο βυθό λιμνών, ποταμών και της θάλασσας. Ωστόσο, μικρές ποσότητες χλωροφαινολών μπορούν να μπορούν να διασπαστούν από διάφορους μικροοργανισμούς και έτσι απομακρύνονται από το νερό ή το έδαφος.

Έρευνες πάνω στην κατάσταση της ρύπανσης του περιβάλλοντος που έχουν γίνει ανά τον κόσμο επιβεβαιώνουν την παρουσία χλωροφαινολών σε διάφορα οικοσυστήματα, επιφανειακά και υπόγεια κοιτάσματα, στο έδαφος και στον αέρα. Υπό κάποιες συνθήκες τα χλωριούχα παράγωγα της φαινόλης μπορούν να γίνουν πρόδρομα για τη δημιουργία πολυχλωριωμένων bis-φαινυλίων και διοξινών. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα των Oberg και Rappe οι οποίοι εντόπισαν ίχνη διοξινών σε νερά αποχέτευσης που περιείχαν χλωροφαινόλες. [1-3]

Οι Connell et al. [4] παρατήρησαν την εκπομπή πολυχλωριωμένων διβενζοδιοξινών και διβενζοφουρανίων από την καύση ξύλου που είχε εμποτιστεί με πενταχλωροφαινόλη για συντηρητικό. Οι Vollmuth et al. [5] πρότειναν έναν φωτοχημικό μηχανισμό που εξηγεί τη δημιουργία διοξινών κατά τη διάρκεια ακτινοβολήσης νερού, που περιέχει πενταχλωροφαινόλη, με υπεριώδη ακτινοβολία.

Στο νερό οι χλωροφαινόλες υπάρχουν σαν ενώσεις, ιόντα ή προσροφημένες πάνω σε στερεά που βρίσκονται σε διασπορά. Η μορφή στην οποία βρίσκονται εξαρτάται από το pH του διαλύματος και τις ιδιαίτερες φυσικοχημικές ιδιότητες της κάθε χλωροφαινόλης.

1.4 Οι χλωροφαινόλες στο νερό

Έρευνες που έχουν γίνει σε επιφανειακά υδάτινα κοιτάσματα στον Καναδά έδειξαν σημαντική ποιοτική και ποσοτική διαφοροποίηση της συγκέντρωσης χλωροφαινολών σε ποτάμια και λίμνες. Οι συγκεντρώσεις των χλωροφαινολών σε δεξαμενές πόσιμου νερού είχαν εύρος από 2 – 2000 ng/l. Οι πιο συχνά συναντώμενες χλωροφαινόλες ήταν οι 4-χλωροφαινόλη, η 2,4-διχλωροφαινόλη και η 2,4,6-τριχλωροφαινόλη.

Όσον αφορά άλλες χώρες οι Albanis et al [6] εντόπισαν ίχνη 2,4-διχλωροφαινόλης και πενταχλωροφαινόλης σε ιζήματα στο βυθό του θερμαϊκού κόλπου και του Λουδία ποταμού. Η Czaplicka [7] βρήκε ίχνη 4-χλωρο-3-μεθυλφαινόλης, 2,4 διχλωροφαινόλης και 2,4,6-τριχλωροφαινόλης σε ιζήματα στο βυθό της δεξαμενής του φράγματος Dzierzno Duze στην Πολωνία. Οι συγκεντρώσεις των χλωροφαινολών αυτών διαφοροποιούνταν ανάλογα με το μέρος που γινόταν η δειγματοληψία και είχαν εύρος από 0.01 έως 3.41ng/g για την 4-χλωρο-3-μεθυλφαινόλη, 0.01 έως 0.62ng/g για την 2,4,6-τριχλωροφαινόλη και ήταν περίπου 0.02ng/g για την 2,4-διχλωροφαινόλη.

Το 1978 [8] σε δείγματα νερού που πάρθηκαν από το δανέζικο κομμάτι του Ρήνου, επιβεβαιώθηκε η παρουσία 2,4,6-τριχλωροφαινόλης και 2,4,5-τριχλωροφαινόλης. Οι συγκεντρώσεις τους κυμαίνονταν μεταξύ 0.04 και 0.63μg/l. Οι Carey et al. [9] προσδιόρισαν το βαθμό ρύπανσης του ποταμού Fraser και έδειξαν την παρουσία τρι- και τετραχλωροφαινολών. Οι συγκεντρώσεις τους κυμαίνονταν από 0.07 έως 0.17 μg/l για τις τριχλωροφαινόλες και από 0.05 έως 0.16 μg/l για τις τετρασλωροφαινόλες. Την πιθανότητα ύπαρξης χλωριωμένων φαινολών έδειξαν και τα αποτελέσματα μετρήσεων στον ιταλικό ποταμό Rio, στα πλαίσια τριετούς ερευνητικού προγράμματος που εκπόνηθηκε από τους Davi και Gnudi [10].

1.5 Οι χλωροφαινόλες στον αέρα

Στον ατμοσφαιρικό αέρα οι χλωροφαινόλες υπάρχουν σαν ατμοί που προέρχονται από δραστηριότητες σχετικές με την παραγωγή τους ή την παραγωγή άλλων χημικών που φτιάχνονται από χλωροφαινόλες και από την καύση σκουπιδιών, κάρβουνου ή ξύλου [11, 12, 13]. Σε γενικές γραμμές η παρουσία χλωροφαινολών στον αέρα είναι τοπικό φαινόμενο γύρω από την πηγή της εκπομπής τους. Τα αποτελέσματα μετρήσεων που έγιναν σχετικά με τη

συγκέντρωση της πενταχλωροφαινόλης στον αέρα, γύρω από μια μονάδα επεξεργασίας ξύλου έδειξαν ότι η συγκέντρωση της πενταχλωροφαινόλης άφτανε έως και τα 500mg/m³. Σε αναφορά της η Agency for Toxic Substances and Disease Registry ανακοίνωσε την παρουσία πενταχλωροφαινόλης σε δείγματα αέρα που πάρθηκαν σε βουνά γύρω από την πρωτεύουσα Λα Παζ της Βολιβίας, σε υψόμετρο 5200 μέτρων. Οι τιμές των συγκεντρώσεων ήταν ανάμεσα στα 0.25 και 0.93 ng/m³. Σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις εντοπίστηκαν στον αέρα κατοικημένων περιοχών. Μετρήσεις σε δείγματα που πάρθηκαν στη Αμβέρσα έφταναν έως και τα 7.8 ng/m³ [11] ενώ σε κάποιες καναδικές πόλεις το 1μg/m³.

1.6 Οι χλωροφαινόλες στο έδαφος.

Οι χλωροφαινόλες στο έδαφος μπορεί να προέρχονται από τεχνολογικές βιομηχανικές διεργασίες, από τη βιοαποικοδόμηση φυτοφαρμάκων και από ατμοσφαιρική εναπόθεση. Οι Danis και Albanis [14] διεξήγαγαν έρευνες σε καλλιεργήσιμα εδάφη γύρω από τις πόλεις των Ιωαννίνων και της Θεσσαλονίκης. Στην περιοχή της Θεσσαλονίκης βρήκαν 2,4-δichλωροφαινόλη σε ποσότητες έως 0.12ng/g και πενταχλωροφαινόλη έως 0.24ng/g. Στην περιοχή των Ιωαννίνων ταυτοποίησαν τις 2,3,4,6-τετραχλωροφαινόλη και πενταχλωροφαινόλη σε δείγματα εδάφους. Οι συγκεντρώσεις των ενώσεων αυτών στα δείγματα διαφοροποιούνται ανάλογα με την περιοχή και το βάθος από το οποίο είχαν ληφθεί.

Το μεγαλύτερο πρόβλημα με τη ρύπανση του εδάφους από χλωριωμένες φαινόλες το αντιμετωπίζουν χώρες στις οποίες έχει γίνει εκτεταμένη χρήση ποσοτήτων φυτοπροστατευτικών φαρμάκων όπως π.χ. ο Καναδάς, η Φινλανδία, η Σουηδία και η Ελλάδα.

Όσον αφορά τα εδάφη, ένα ιδιαίτερα σημαντικό φαινόμενο είναι η μεταφορά των ρύπων. Η μεταφορά των χλωροφαινολών στο έδαφος επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Τη διαλυτότητά τους στο νερό, το pH του εδάφους, τη συνολική εναπόθεση των ενώσεων αυτών, την κοκκομετρία και τη διαπερατότητα του εδάφους, το περιεχόμενο σε οργανική ύλη, τις βιολογικές διεργασίες που συντελούνται στο χώμα κλπ.

1.7 Φυσικοχημικές ιδιότητες χλωροφαινολών.

Οι χλωροφαινόλες αποτελούνται από έναν βενζολικό δακτύλιο, μια υδροξυλ- ομάδα και ένα ή περισσότερα άτομα χλωρίου. Μαζί με τις 19 κύριες ενώσεις, τα χλωριωμένα παράγωγα των μέθυλ- και αιθυλ- φαινολών θεωρούνται επίσης χλωροφαινόλες. Ολόκληρη η ομάδα των χλωροφαινολών αποτελείται από δεκάδες ενώσεις, που διαφέρουν η μία από την άλλη ως προς τη μοριακή δομή και ως αποτέλεσμα τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Όλες οι χλωροφαινόλες εκτός από την 2-χλωροφαινόλη είναι στερεά, με τα σημεία τήξης τους να κυμαίνονται από 33 έως 191 °C. Γενικά, οι ενώσεις διαλύονται ασθενώς στο νερό ενώ διαλύονται πολύ καλά σε οργανικούς διαλύτες. Η διαλυτότητα τους στο νερό μειώνεται, όσο αυξάνεται ο αριθμός των χλωρίων στα μόριά τους. Είναι ασθενώς όξινες ενώσεις με την οξύτητά τους να είναι ελαφρώς χαμηλότερη από την οξύτητα των φαινολών. Όταν αντιδρούν με ισχυρές βάσεις παράγονται εξαιρετικά υδατοδιαλυτά άλατα. Η μοίρα της μεταφοράς μιας ουσίας στο περιβάλλον εξαρτάται από την τιμή της σταθεράς ιονισμού (K_a) της ένωσης και του συντελεστή διαχωρισμού στο σύστημα οκτανόλης-νερού (K_{ow}). Η σταθερά ιονισμού εξαρτάται από τη μοριακή δομή και τον αριθμό ατόμων χλωρίου που περιέχει το μόριο. Στην περίπτωση των χλωροφαινολών η σταθερά ιονισμού μεγαλώνει (η $pK_a = -\log K_a$ μειώνεται) με την αύξηση των ατόμων χλωρίου στο μόριο. Ο συντελεστής διαχωρισμού K_{ow} αυξάνεται όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων χλωρίου ενώ η υδροφιλικότητα του μορίου μειώνεται.

Πίνακας 1.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες κάποιων χλωροφαινολών [15]

No.	Compound	Formula	Molecular weight	Boiling point (°C)	Melting point (°C)	Solubility g/l ^a	pKa	Log $K_{o/w}$
1	2-Chlorophenol	C ₆ H ₅ ClO	128.56	174.9	9.3	28	8.3–8.6	2.12–2.17
2	3-Chlorophenol	C ₆ H ₅ ClO	128.56	214	33–34	26	8.8–9.1	2.48–2.50
3	4-Chlorophenol	C ₆ H ₅ ClO	128.56	217–219	42–44	27	9.1–9.4	2.35–2.44
4	2,3-Dichlorophenol	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163.00	206	57–58	na	6.4–7.8	3.15–3.19
5	2,4-Dichlorophenol	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163.00	210	45	4.50	7.5–8.1	2.75–3.30
6	2,5-Dichlorophenol	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163.00	211	58–59	na	6.4–7.5	3.20–3.24
7	2,6-Dichlorophenol	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163.00	219	68	na	6.7–7.8	2.57–2.86
8	3,4-Dichlorophenol	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163.00	253–254	65–68	na	7.4–8.7	3.13–3.44
9	3,5-Dichlorophenol	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163.00	233	68	na	6.9–8.3	2.57–3.56
10	2,3,4-Trichlorophenol	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197.45	Sublimes	77–84	0.22	6.5–7.7	3.49–4.07
11	2,3,5-Trichlorophenol	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197.45	248–255	57–62	0.22	6.8–7.4	3.84–4.56
12	2,3,6-Trichlorophenol	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197.45	246	58	na	6.0–7.1	3.88
13	2,4,5-Trichlorophenol	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197.45	Sublimes	67–70	0.948	7.0–7.7	3.72–4.10
14	2,4,6-Trichlorophenol	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197.45	243–249	69	0.434	6.0–7.4	3.60–4.05
15	3,4,5-Trichlorophenol	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197.45	271–277	101	na	7.7–7.8	4.01–4.39
16	2,3,4,5-Tetrachlorophenol	C ₆ H ₂ Cl ₄ O	231.89	Sublimes	116–117	0.166	6.2–7.0	4.21–5.16
17	2,3,4,6-Tetrachlorophenol	C ₆ H ₂ Cl ₄ O	231.89	150	70	0.183	5.3–6.6	4.10–4.81
18	2,3,5,6-Tetrachlorophenol	C ₆ H ₂ Cl ₄ O	231.89	188	114–116	0.100	5.2–5.5	3.88–4.92
19	PCP	C ₆ Cl ₅ OH	266.34	300	190	0.014	4.7–4.9	5.01–5.86

1.8 Τοξικότητα των χλωροφαινολών

Τοξικότητα μιας χημικής ουσίας είναι η ιδιότητά της να επηρεάζει αρνητικά ένα βιολογικό σύστημα. Συνήθως σχετίζεται με τον χρόνο και το βαθμό της έκθεσης σε μια ουσία, τη προσλαμβανόμενη δόση και τις ιδιότητες του βιολογικού συστήματος.

Η τοξικότητα των χλωροφαινολών εξαρτάται από τον αριθμό των ατόμων χλωρίου που περιέχουν και τις θέσεις στις οποίες βρίσκονται αυτά. Η τοξικότητα των χλωροφαινολών μειώνεται με την μείωση των υποκαταστατών χλωρίων.

Σε έρευνες που έχουν γίνει, φάνηκε πως μεγαλύτερη αντοχή σε βιοαποικοδόμηση από μικρόβια εμφανίζουν οι χλωροφαινόλες με άτομα χλωρίου στις θέσεις 3- και 3,5-, σε σχέση με τα ισομερή με χλώρια στις θέσεις 2- και 2,6- [16, 17]. Έχει, επίσης, παρατηρηθεί ότι η 2-χλωροφαινόλη είναι η λιγότερο τοξική είναι η λιγότερο τοξική. Η τοξικότητα των χλωροφαινολών αυξάνει όταν άτομα χλωρίου καταλαμβάνουν τις θέσεις 3-, 4- και 5-. Ενώ όλα αυτά δείχνουν πως η πιο τοξική χλωροφαινόλη είναι η πενταχλωροφαινόλη, μετά από σχετικές έρευνες φάνηκε πως είναι λιγότερο τοξική από την 3,4,5-τριχλωροφαινόλη. Αυτή η ελάττωση της τοξικότητας της πενταχλωροφαινόλης αποδίδεται στην ύπαρξη των ατόμων χλωρίου στις θέσεις 2- και 6-.

Με βάση μελέτες που έχουν γίνει φάνηκε πως η καρκινογένεση που προκαλούν επηρεάζεται από το pH και την παρουσία κάποιων άλλων ενώσεων στο περιβάλλον [18]. Οι Boutwell et al. [19] έδειξαν ότι η παρουσία του 9,10-διμέθυλ-1,2-βενζανθρακενίου σε δείγματα που περιείχαν 2- και 2,4- χλωροφαινόλες ενισχύει σημαντικά την καρκινογένεση. Πρέπει να σημειωθεί ότι κάποια προϊόντα του μεταβολισμού των χλωροφαινολών στο ανθρώπινο σώμα είναι εξαιρετικά πιο τοξικά από τις ίδιες τις χλωροφαινόλες. Για παράδειγμα η τετραχλωρο-p-υδροκινόνη είναι το προϊόν του μεταβολισμού της 2,3,5,6- τετραχλωροφαινόλης.

Βιβλιογραφία

1. Svenson A, Kjeller LO, Rappe C, *Envir on Sci Technol* 23 (1989) 900 –907
2. Oberg LG, Rappe C, *Chemosphere* 25 (1992) 49 –56
3. Oberg LG, Glas B, Swanson SE, Rappe C, Paul KG, *Arch Environ Contam Toxicol* 19 (1990) 930 –936
4. Connell DW “Basic concepts of environmental chemistry” Boca Raton: CRC Press, 1997

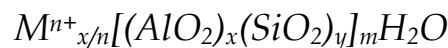
5. Vollmuth S, Zajc A, Niessner R, *Environ Sci Technol* 28 (1994) 1145 –1149
6. Albanis TA, Danis TG, *Int J Environ Anal Chem* 74 (1999) 55 –67
7. Czaplicka M, *Chromatographia* 53 (2001) 470 –473
8. Buikema AL, Guinness MJ, Cairns J, *Mar Environ Res* 2 (1979) 87 –181
9. Carey JH, Fox ME, Hart JH, *Water Poll Res J Can* 23 (1988) 31 –44
10. Davi ML, Gnudi F, *Water Res* 33 (1999) 3213 –3219
11. Cautreels W, Van Cauwenberghe K, Guzman LA, *Sci Total Environ* 8 (1977) 79 –88
12. Viau AC, Studak SM, Karasek FW, *Can J Chem* 62 (1984) 2140 –2145
13. Paasivirta J, Heinola K, Humpi T, Karjalainen A, Knuutinen J, Mänttykoski K, Paukku R, Piilola T, Surma-Aho K, Tarhanen J, Welling L, Vihonen H, *Chemosphere* 15 (1985) 469 –491.
14. Danis TG, Albanis A, *Toxicol Environ Chem* 53 (1996) 9 –18.
15. Czaplicka M, *Science of the Total Environment* 322 (2004) 21-39
16. Liu D, Thompson K, Kaiser KLE, *Bull Environ Contam Toxicol* 24 (1982) 130 –136.
17. Saito H, Sudo M, Shigeoka T, Yamauchi F, *Environ Toxic Chem* 10 (1991) 235 –241.
18. Exon JH, *Vet Hum Toxicol* 26 (1984) 508 –516.
19. Boutwell RK, Bosch DK, *Cancer Res* 19 (1959) 413 –421.

Κεφάλαιο 2 Ζεόλιθοι

2.1 Τι είναι οι ζεόλιθοι

Οι ζεόλιθοι είναι μια κατηγορία κρυσταλλικών αργιλοπυριτικών στερεών με μεγάλη εμπορική και ερευνητική αξία, καθώς παρέχουν τη δυνατότητα ελέγχου και τροποποίησης των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων ανάλογα με τις απαιτήσεις της διεργασίας στην οποία χρησιμοποιούνται κάθε φορά. Ανακαλύφθηκαν από τον Σουηδό ορυκτολόγο Axel Cronsted το 1756, ο οποίος τους ανέφερε αρχικά ως ενυδατωμένα αργιλοπυριτικά ορυκτά και τα ονόμασε "ζεόλιθους" εξαιτίας της ιδιότητας τους να αποβάλλουν υδρατμούς κατά την θέρμανσή τους, παρομοιάζοντας τους με "λίθους" που "ζέουν"[1]

Το 1988 ο Smith όρισε το ζεόλιθο ως ένα αργιλοπυριτικό υλικό με κρυσταλλική - σκελετική δομή που περιλαμβάνει κοιλότητες, κατειλημμένες από κατιόντα και μόρια νερού, που έχουν μεγάλη ελευθερία κίνησης, επιτρέποντας την ιοντοανταλλαγή και την αντιστρεπτή απορρόφηση νερού [2]. Οι ζεόλιθοι αποτελούν μια διακεκριμένη ομάδα στερεών υλικών που χαρακτηρίζεται από ποικιλία δομών με διαφορετικές χημικές συστάσεις, οι οποίες μπορούν να εκφραστούν γενικά από τον παρακάτω εμπειρικό τύπο:



όπου n είναι το σθένος του κατιόντος M, m είναι τα μόρια του νερού που είναι προσροφημένα στους πόρους του ζεόλιθου και y είναι μεγαλύτερο ή ίσο του x.

2.2 Ζεολιθικές δομές

Οι καταπληκτικές και εύκολα αξιοποιήσιμες ιδιότητες των ζεολιθικών υλικών, όπως η ιοντοανταλλακτική τους ικανότητα, η προσροφητική τους ικανότητα, η στερεοεκλεκτική τους ικανότητα, η καταλυτική τους δραστηριότητα καθώς και ο ρόλος που μπορούν να παίξουν ως ξενιστές σε εφαρμογές νανοσύνθετων υλικών, καθορίζονται από τη δομή τους. Για παράδειγμα, η **προσροφητική τους ικανότητα** εξαρτάται, από το μέγεθος και τη γεωμετρία των πόρων τους, η **ιοντοανταλλακτική τους ικανότητα**, από τον αριθμό και τη φύση των

κατιοντικών περιοχών καθώς και την προσβασιμότητά τους, η καταλυτική τους συμπεριφορά, από το είδος, τη γεωμετρία των πόρων, το είδος των προσροφημένων κατιόντων και τη στερεοεκλεκτικότητα του ζεόλιθου.

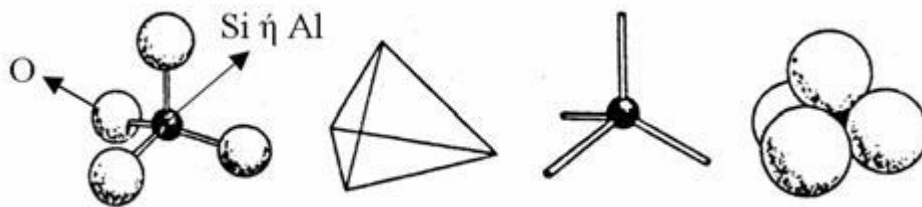
Οι πληροφορίες σχετικά με τον τύπο του ζεολιθικού πλέγματος από μόνες τους δεν μας δίνουν αρκετά στοιχεία σε σχέση με την παρατηρούμενη συμπεριφορά του ζεόλιθου. Ο τύπος του ζεολιθικού πλέγματος, περιγράφει αποκλειστικά και μόνο την συνδεσιμότητα (τοπολογία) των τετραέδρων που απαρτίζουν το ζεολιθικό πλέγμα και καθορίζουν το μέγεθος και το σχήμα των πόρων, τις διαστάσεις του συστήματος καναλιών, τον όγκο και τη διευθέτηση των κελιών και τον τύπο των πιθανών κατιοντικών περιοχών. Παρ' όλα αυτά, η χημική σύνθεση του πλέγματος, η φύση των κατιόντων μέσα στα κανάλια και στα κελιά, και η μετα-συνθετική τροποποίηση του ζεόλιθου παίζουν κι αυτά πρωταρχικό ρόλο στον καθορισμό των ιδιοτήτων του. Για παράδειγμα, ένα αργιλοπυριτικό πλέγμα είναι αρνητικά φορτισμένο ενώ ένα αργιλοφωσφορικό είναι ουδέτερο, ένα μεγάλο κατιόν μπορεί να εμποδίζει την πρόσβαση μέσα σε έναν πόρο. Οι προσροφημένες ενώσεις μέσα σε έναν ζεόλιθο μπορούν να επηρεάσουν τις καταλυτικές, οπτικές, μαγνητικές, και ηλεκτρονικές ιδιότητες του υλικού. Είναι αναγκαία η γνώση δομικών λεπτομερειών, όπως η φύση της απόκλισης ενός ζεολιθικού πλέγματος απ' την ιδανική συμμετρία ή η ακριβής θέση των εξωπλεγματικών στοιχείων, για την κατανόηση των παρατηρούμενων ιδιοτήτων.

Επειδή οι επιστήμονες που ασχολούνται ερευνητικά με τους ζεόλιθους κατάλαβαν από νωρίς ότι η δομή του πλέγματος των ζεόλιθων είναι θεμελιώδους σημασίας για την κατανόηση της χημείας τους, η κατηγοριοποίηση των ζεόλιθων σύμφωνα με το πλέγμα τους, που προτάθηκε πρώτη φορά από τους Meier και Olson το 1970, έχει γίνει αποδεκτή από την επιστημονική κοινότητα [3,4]. Ο τύπος του πλέγματος, σε αντίθεση με τη δομή του ζεόλιθου, περιγράφει την συνδεσιμότητα των τετραέδρων του πλέγματος με τη καλύτερη δυνατή συμμετρία. Η σύσταση του πλέγματος, η παρατηρούμενη συμμετρία και οι πραγματικές διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας δεν λαμβάνονται υπόψη. Μ' αυτό τον τρόπο, πολλά διαφορετικά υλικά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν μέσα από μία και μόνο περιγραφή-ονομασία. Για παράδειγμα, ο αμικίτης, ο γαρρονίτης, ο γκισμονδίνης, ο Na-P1, ο Na-P2 και ο SAPO-43 περιγράφονται όλα από τον τύπο πλέγματος του γκισμονδίνης (GIS). Ένας κώδικας τριών γραμμάτων (π.χ. GIS) αποδίδεται από την Επιτροπή Δομών της Διεθνούς Ζεολιθικής Ένωσης, σε κάθε επιβεβαιωμένη ζεολιθική δομή, σύμφωνα με τους κανόνες που έχουν τεθεί από την Επιτροπή για την Ονοματολογία των Ζεόλιθων της IUPAC [5,6]. Οι πληροφορίες σχετικά με τις δομές αυτές των ζεόλιθων

δημοσιεύονται στο Atlas of Zeolite Framework Types [7] και στο διαδίκτυο στην ιστοσελίδα www.iza-structure.org

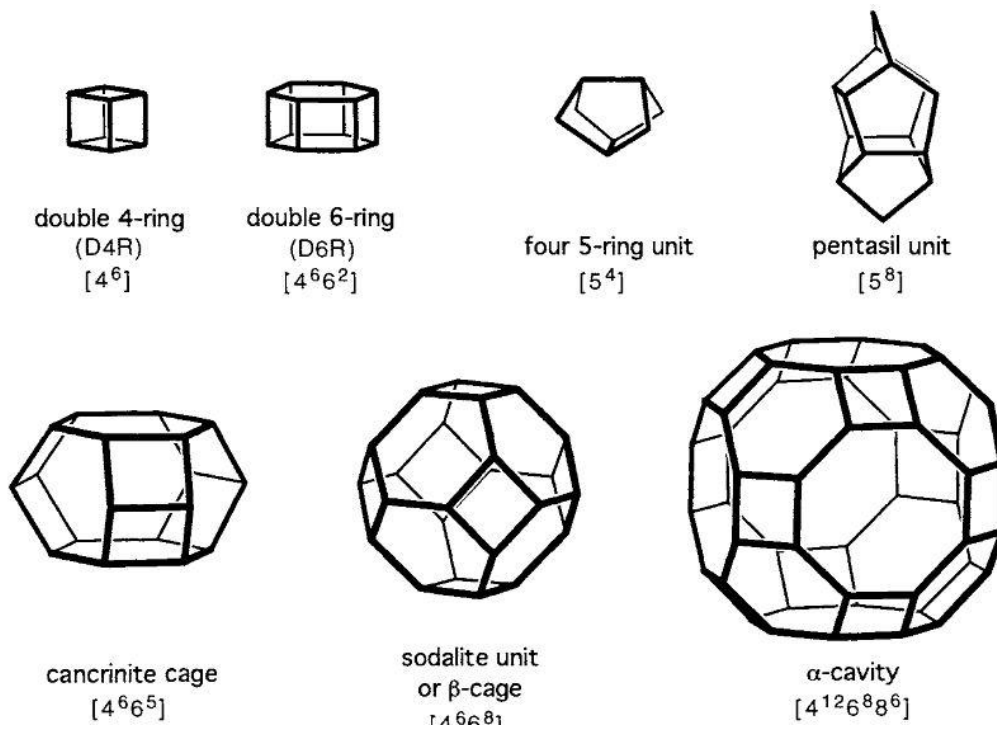
2.3 Χαρακτηριστικά ζεολιθικών πλεγμάτων

Τα άτομα του σκελετού ενός ζεόλιθου ονομάζονται γενικά T-άτομα, όπου T είναι Si ή Al, και είναι πάντοτε ενωμένα με τέσσερα άτομα οξυγόνου σχηματίζοντας ένα τετράεδρο TO_4 όπως φαίνεται στην εικόνα 2.1. Τα τετράεδρα είναι η μικρότερη δυνατή και βασική δομή περιγραφής των ζεόλιθων και αποτελεί την πρωτογενή δομική μονάδα του σκελετού (Primary Build Unit, PBU) [8].



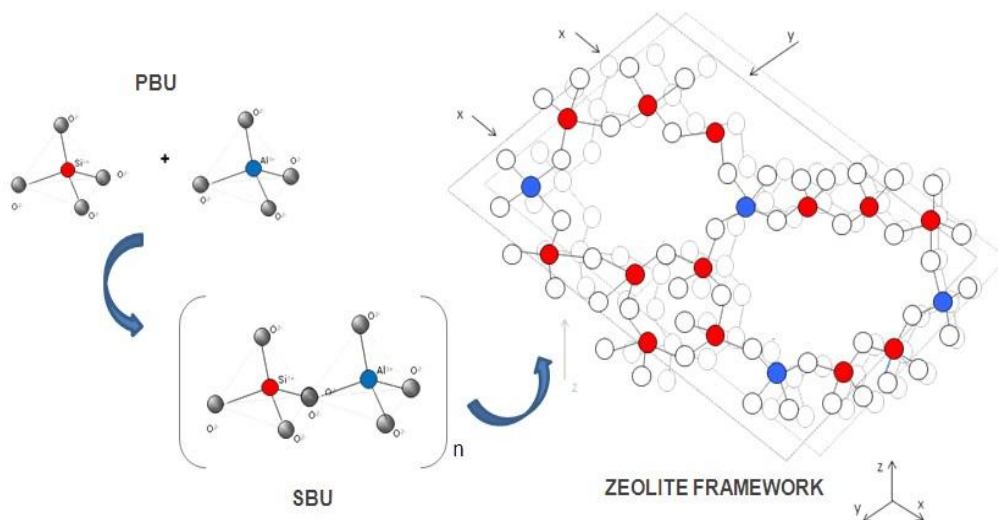
Εικόνα 2.1: Τετράεδρα SiO_2 ή AlO_4 (PBUs)

Τα τετράεδρα TO_4 ενώνονται μεταξύ τους στις τρεις διαστάσεις του χώρου με γέφυρες οξυγόνου σχηματίζοντας τις δευτερογενείς δομικές μονάδες (Secondary Build Unit, SBU), οι οποίες αποτελούνται από μονούς, διπλούς και διακλαδισμένους δακτυλίους που μπορούν να περιέχουν από τέσσερα έως και δεκαέξι τέτοια τετράεδρα. Ένας αριθμός δομικών στοιχείων (κελιά, κανάλια, αλυσίδες και φύλλα) είναι κοινά για πολλούς διαφορετικούς ζεολιθικούς τύπους, με ονόματα όπως α -cavity, β -cage, μονάδα pentasil, 4.8^2 φύλλο κλπ. Τα κελιά περιγράφονται χρησιμοποιώντας τους n-δακτυλίους που ορίζουν τη μορφή τους (εικόνα 2.2). [9].



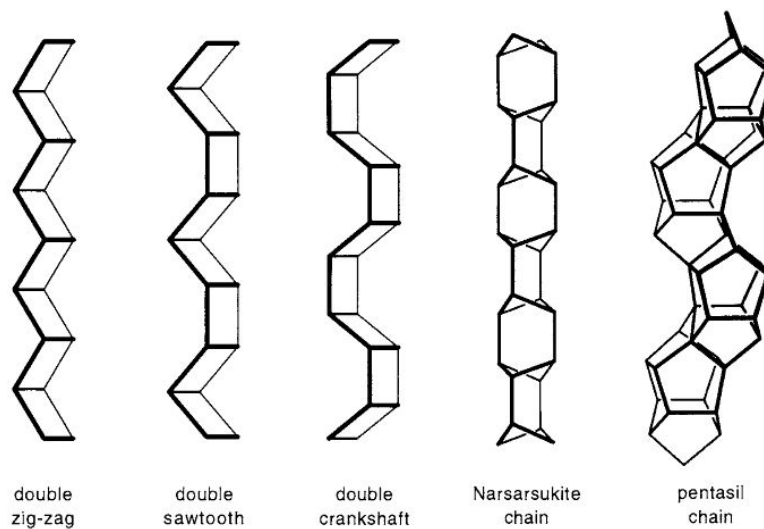
Εικόνα 2.2: Διάφοροι τύποι κελιών που συναντιούνται σε ζεόλιθους

Η συνένωση των δευτερογενών δομικών μονάδων μεταξύ τους οδηγούν σε σχηματισμό δακτυλίων, κελιών και αλυσίδων. Η τελική μορφή της δομής του ζεόλιθου είναι αποτέλεσμα της συνένωσης των δακτυλίων, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.3, έχει ομοιόμορφα ανοίγματα (παράθυρα) και χαρακτηρίζεται από την παρουσία πόρων και κοιλοτήτων. Ο συνδυασμός δακτυλίων διαφορετικού μεγέθους οδηγεί στο σχηματισμό μεγάλου αριθμού διαφορετικών κελιών και αλυσίδων.



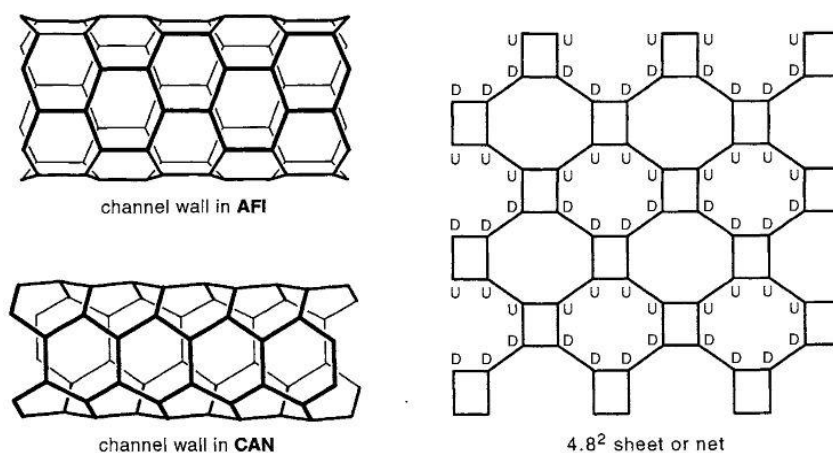
Εικόνα 2.3: Τελική μορφή δομής των ζεόλιθων

Η περιγραφή μιας ζεολιθικής δομής σχεδόν πάντα ξεκινάει με την περιγραφή του τύπου του πλέγματος, με όρους μεγέθους πόρων και διαστάσεων του συστήματος των καναλιών [9]. Τα ανοίγματα των πόρων χαρακτηρίζονται από το μέγεθος του δακτυλίου που καθορίζει τον πόρο, περιγραφόμενος ως ένας n-δακτύλιος (n-ring), όπου n είναι ο αριθμός των τετραέδρων που απαρτίζουν τον δακτύλιο. Ένας δακτύλιος αποτελούμενος από 8 τετράεδρα θεωρείται μικρός, από 10 τετράεδρα μεσαίος, και μεγάλος στην περίπτωση 12 τετράεδρων, με διαμέτρους 4.1, 5.5 και 7.4 Å αντίστοιχα. Φυσικά, οι δακτύλιοι αυτοί μπορούν να παραμορφωθούν σημαντικά, και γι' αυτό τέτοιου είδους πληροφορίες πρέπει να χρησιμοποιούνται μόνο σαν ένας γενικός οδηγός. Για παράδειγμα ένα κόλουργο οκτάεδρο (μονάδα σοδαλίτη) του οποίου η επιφάνεια ορίζεται από έξι τετραμελείς και οκτώ εξαμελείς δακτυλίους θα αποδιδόταν ως κελί (4⁶6⁸). Οι τρεις διπλές αλυσίδες, της εικόνας 2.4, μπορούν επίσης να βρεθούν μονές σε κάποιους ζεόλιθους, αλλά είναι τόσο κοινή η παρουσία τους που σπάνια μελετώνται σαν χαρακτηριστικό δομικό στοιχείο των ζεολιθικών πλεγμάτων. Η αλυσίδα του Ναρσαρσουκίτη συναντάται πιο συχνά σε δομές AlPO₄ απ' ό,τι σε πυριτικές δομές, ενώ η αλυσίδα pentasil που αποτελείται από κελιά ενωμένα στις ακμές τους (5⁸) είναι χαρακτηριστικό μιας οικογένειας ζεόλιθων υψηλού περιεχομένου σε σίλικα (MFI, MEL).



Εικόνα 2.4: Διάφοροι τύποι αλυσίδων που συναντώνται σε ζεόλιθους

Οι τοίχοι των καναλιών των ζεόλιθων με μονοδιάστατους πόρους συχνά απαρτίζονται εξολοκλήρου, από εξαμελείς δακτυλίους. Οι δύο πιθανοί προσανατολισμοί των εξαμελών δακτυλίων φαίνονται στην εικόνα 2.5, για τα κανάλια του AFI και του CAN.



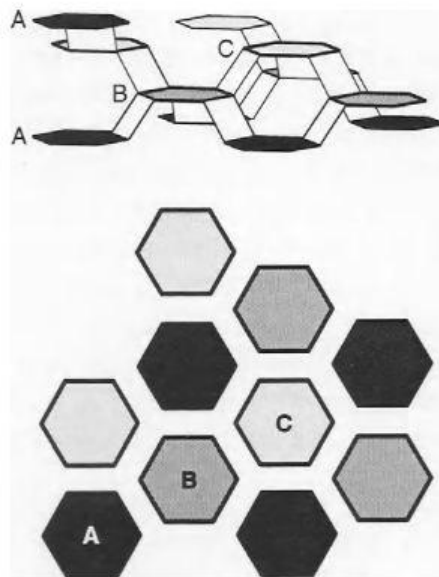
Εικόνα 2.5: Διάφοροι τύποι καναλιών αποτελούμενοι από εξαμελείς δακτυλίδες

Ονοματολογία παρόμοια με αυτή που χρησιμοποιείται για τα κελιά, έχει αναπτυχθεί για να περιγράψει δισδιάστατα τριπλά συνδεδεμένα φύλλα ή δικτύωματα. Σ' αυτή την περίπτωση, τα μεγέθη των τριών δακτυλίων που σχετίζονται με κάθε κόμβο, χρησιμοποιούνται για την απόδοση του ονόματος. Στο δίκτυωμα που φαίνεται στην εικόνα 2.5, κάθε κόμβος σχετίζεται με δύο οκταμελείς δακτυλίδες και έναν τετραμελή, και αυτό ονομάζεται 4.8² δίκτυωμα. Για την ολοκλήρωση της τρισδιάστατης περιγραφής, ο προσανατολισμός της τέταρτης σύνδεσης μπορεί να αποδοθεί ως U ή D (Up-Down) .

Ονοματολογία παρόμοια με αυτή που χρησιμοποιείται για τα κελιά, έχει αναπτυχθεί για να περιγράψει δισδιάστατα τριπλά συνδεδεμένα φύλλα ή δικτύωματα. Σ' αυτή την περίπτωση, τα μεγέθη των τριών δακτυλίων που σχετίζονται με κάθε κόμβο, χρησιμοποιούνται για την απόδοση του ονόματος. Στο δίκτυωμα που φαίνεται στην εικόνα 2.5, κάθε κόμβος σχετίζεται με δύο οκταμελείς δακτυλίδες και έναν τετραμελή, και αυτό ονομάζεται 4.8² δίκτυωμα. Για την ολοκλήρωση της τρισδιάστατης περιγραφής, ο προσανατολισμός της τέταρτης σύνδεσης μπορεί να αποδοθεί ως U ή D (Up-Down) .

Η αλληλουχία του στοιβάγματος (διευθέτησης) των φύλλων, των κελιών ή των δακτυλίων μέσα σε ένα ζεολιθικό πλέγμα συχνά περιγράφεται με τη χρήση του «συστήματος- ABC». Αυτή η ορολογία της χημείας κρυστάλλων, η οποία συνήθως χρησιμοποιείται για να περιγράψει τον τρόπο διευθέτησης των επιπέδων για σφιχτά πακεταρισμένες σφαίρες (άτομα) σε μέταλλα και οξείδια, έχει υιοθετηθεί για την περιγραφή του στοιβάγματος σε κάποιους τύπους ζεόλιθων. Για παράδειγμα, δεκαπέντε τύποι ζεόλιθων μπορούν να περιγραφούν με όρους στοιβάγματος, εξαγωνικών διατάξεων εξαμελών δακτυλίων (εικόνα 2.6) που είναι γνωστοί σαν οικογένεια πλεγμάτων ABC-6 (SOD και CHA). Άλλοι τύποι διευθέτησης (στοίβαξης) που περιγράφονται χρησιμοποιώντας την ορολογία ABC περιλαμβάνουν φύλλα κελιών σοδαλίτη (FAU και EMT).

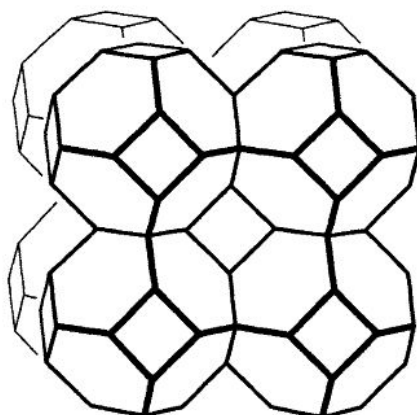
Η αντίληψη της ακολουθίας στοιβάδων δεν είναι μόνο ένας κομψός τρόπος περιγραφής μιας οικογένειας πλεγμάτων, αλλά φαίνεται επίσης να αντανακλά τον τρόπο με τον οποίο η φύση δημιουργεί τέτοιου είδους υλικά.



Εικόνα 2.6: Εξαγωνική στοιβάξη (τύπου ABC) εξαμελών δακτυλίων, όπως φαίνεται πλαγίως (πάνω) και από πάνω (κάτω)

2.3.1 Σοδαλίτης

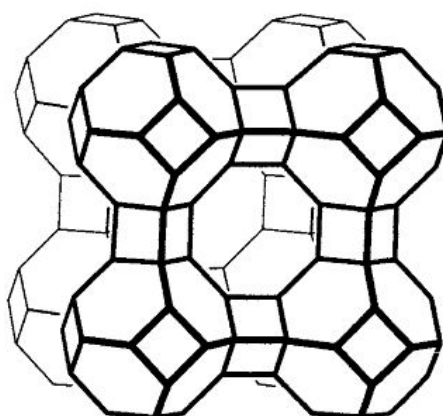
Με την πιο αυστηρή έννοια του όρου ο σοδαλίτης δεν είναι ζεόλιθος, από τη στιγμή που έχει μόνο παράθυρα που αποτελούνται από εξαμελείς δακτυλίους και έτσι έχει πολύ περιορισμένη προσροφητική ικανότητα. Έχει πυκνότητα πλέγματος 17.2 άτομα /1000 Å³. Παρόλα αυτά, είναι ένα πολύ σημαντικό υλικό με το χαρακτηριστικό της δημιουργίας απλών περιοδικών διατάξεων- clusters και είναι ένα από τα πιο μελετημένα υλικά για εφαρμογές host-guest υψηλής τεχνολογίας [6,10]. Επιπλέον, έχει πολλά κοινά με μερικούς από τους ζεόλιθους που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές διεργασίες. Το πλέγμα τύπου SOD (εικόνα 2.7) καλύτερα περιγράφεται ως μια χωροκεντρωμένη (body-centered) κυβική διευθέτηση κλωβών σοδαλίτη (β-κλωβοί) οι οποίοι ενώνονται μέσω τετραμελών και εξαμελών δακτυλίων. Είναι επίσης μέλος της οικογένειας ζεόλιθων ABC-6 και μπορεί να περιγραφεί σαν μια διευθέτηση εξαγωνικών διατάξεων τύπου ABCABC εξαμελών δακτυλίων στην διεύθυνση [111] (διαγώνιος της κυβικής κυψελίδας).



Εικόνα 2.7: Ζεόλιθος τύπου Σοδαλίτη

2.3.2 LTA (Linde Type A)

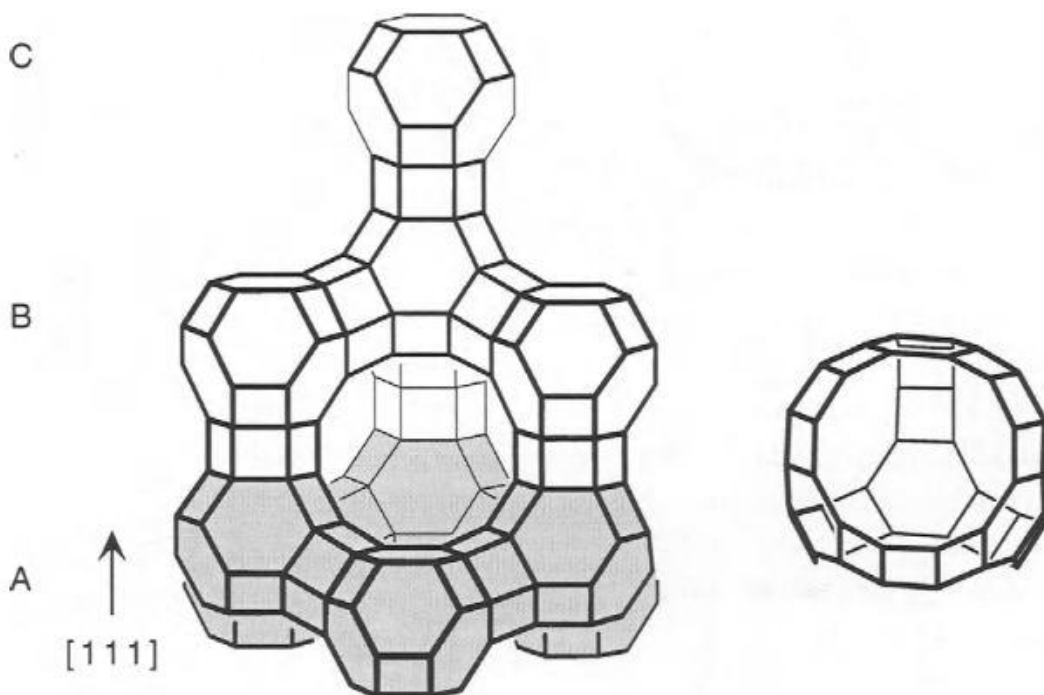
Ο τύπος LTA (εικόνα 2.8) σχετίζεται με τον σοδαλίτη, αλλά σ' αυτή την περίπτωση οι κλωβοί σοδαλίτη, σε κυβική διεύθυνση, συνδέονται όχι με μονούς, αλλά με διπλούς τετραμελείς δακτυλίους. Έτσι δημιουργούνται τα α-κελιά αντί για τα β στο κέντρο της μοναδιαίας κυψελίδας και ένα τρισδιάστατο δίκτυο καναλιών αποτελούμενων από οκταμελείς δακτυλίους. Εναλλακτικά το πλέγμα του ζεολιθικού αυτού τύπου μπορεί να περιγραφεί σαν μια θεμελιώδης κυβική διεύθυνση α-κελιών που ενώνονται με μονούς οκταμελείς δακτυλίους (έτσι προκύπτει ένα κελί σοδαλίτη στο κέντρο). Η πυκνότητα του πλέγματος αυτού είναι μία από τις μικρότερες, 12.9 άτομα /1000 Å³. Έτσι αυτό το πλέγμα καθίσταται ως ένα από τα πιο ανοιχτά. Ο LTA χρησιμοποιείται κυρίως σαν ξηραντικό και σαν ιοντοανταλλακτικό υλικό για την αποσκλήρυνση του νερού σε απορρυπαντικά ρούχων.



Εικόνα 2.8: Ζεόλιθος τύπου LTA

2.3.3 Ο φωγιαζίτης (FAU)

Ένας άλλος τύπος ζεόλιθου στον οποίο συναντιούνται τα κελιά σοδαλίτη είναι ο Φωγιαζίτης (εικόνα 2.9). Σ' αυτή την περίπτωση τα κελιά είναι διευθετημένα με τον ίδιο τρόπο που είναι διευθετημένα τα άτομα άνθρακα στο διαμάντι και συνδέονται με διπλούς εξαμελείς δακτυλίους. Έτσι, δημιουργούνται οι λεγόμενοι υπερκλωβοί, με τέσσερα τετραεδρικού προσανατολισμού ανοίγματα, αποτελούμενα από δωδεκαμελείς δακτύλιους και ένα τρισδιάστατο σύστημα καναλιών. Η πλεγματική πυκνότητα του φωγιαζίτη είναι $12.7 \text{ άτομα} / 1000 \text{ \AA}^3$ και είναι μικρότερη ακόμα κι από αυτή του LTA. Υπάρχει ένα κέντρο αναστροφής (συμμετρίας) σε κάθε έναν από τους διπλούς εξαμελείς δακτυλίους, με αποτέλεσμα τα στοιβαγμένα επίπεδα κλωβών σοδαλίτη να σχετίζονται το ένα με το άλλο μέσω της αναστροφής. Ο τύπος αυτός μπορεί επίσης να περιγραφεί σαν διευθέτηση (στοίβαξη) τύπου ABCABC τέτοιων επιπέδων. Ο συνδυασμός του μεγάλου ελεύθερου όγκου, των μεγάλων ανοιγμάτων πόρων (12-rings) και το τρισδιάστατο σύστημα καναλιών, καθιστούν τους θερμικά σταθερούς (υψηλής περιεκτικότητας σε σίλικα ζεόλιθους) τύπου φωγιαζίτη, ιδανικούς για πολλές καταλυτικές διεργασίες.



Εικόνα 2.9: Ζεόλιθος τύπου Φωγιαζίτη. Τα τρία επίπεδα κελιών Σοδαλίτη αντιστοιχούν στα επίπεδα A,B,C.

2.4 Είδη ζεόλιθων

Οι ζεόλιθοι μπορούν να χωριστούν σε δυο ομάδες, στους φυσικούς και στους συνθετικούς ζεόλιθους [2]. Οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι μια ομάδα αργιλοπυριτικών υλικών με σημαντικές ικανότητες ανταλλαγής κατιόντων, υψηλή ικανότητα προσρόφησης και ιδιότητες ενυδάτωσης και αφυδάτωσης. Πενήντα και πλέον είδη φυσικών ζεόλιθων έχουν προσδιοριστεί, αλλά μόνο λίγοι αποτελούν σημαντικό μέρος βιομηχανικών εφαρμογών, με κυριότερους, τους: ανάλκιμο, χαμπαζίτης, κλινοπτιλόλιθος, εριονίτης, μορντενίτης και φιλλιπσίτης. Η δομή σε καθένα από αυτά τα ορυκτά είναι διαφορετική, ανάλογα με τον τρόπο που συνδέονται τα τετράεδρα μεταξύ τους, σε μια, δυο ή τρεις διστάσεις, καθώς επίσης και από τα ιόντα που βρίσκονται στο πλέγμα τους [11]. Ο σχηματισμός ενός ζεόλιθου εξαρτάται από το φυσικοχημικό περιβάλλον όπου τελείται η αντίδραση, με την πίεση και την θερμοκρασία στο περιβάλλον σχηματισμού να επηρεάζει σημαντικά το είδος του. Ωστόσο, οι φυσικοί ζεόλιθοι παρουσιάζουν μια σειρά από μειονεκτήματα σε σχέση με τους συνθετικούς, λόγω της περιορισμένης διαθεσιμότητας, τις μεγάλες παραλλαγές στην ορυκτολογική σύνθεση, το μέγεθος των κρυστάλλων, την καθαρότητα, το πορώδες και τη διάμετρο των πόρων. Έτσι, παρά την υψηλή παγκόσμια κατανάλωση ζεόλιθων, οι φυσικοί ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται σε ελάχιστες εφαρμογές, χαμηλής τεχνολογίας και περιορισμένης αγοραστικής αξίας [12].

Μέχρι σήμερα έχουν παρασκευαστεί περισσότερα από 200 είδη συνθετικών ζεόλιθων με στόχο την κάλυψη αναγκών της βιομηχανίας, καθώς έχουν ένα ευρύτερο φάσμα ιδιοτήτων αφού κατά την σύνθεση τους παρέχεται η δυνατότητα έλεγχου των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους. Οι συνθετικοί ζεόλιθοι παρήχθησαν πρώτη φορά την δεκαετία του '40, όταν ο Barrer και οι συνεργάτες του, συνέθεσαν πολλούς ζεόλιθους χρησιμοποιώντας την τεχνική αυτογενούς υδροθερμικής σύνθεσης με την βοήθεια αυτόκλειστων δοχείων [13]. Η σύνθεση του μορντενίτη από τον Barrer το 1948 σηματοδότησε την έναρξη της εποχής των συνθετικών ζεόλιθων και την αρχή της σύγχρονης επιστήμης και τεχνολογίας των ζεόλιθων. Το 1949, οι Milton και Breck του "Linde Division of Union Carbide Corporation", παρασκεύασαν πολλά διαφορετικά είδη συνθετικών ζεόλιθων, με σημαντικότερους τους A, X και Y οι οποίοι παρουσίασαν σημαντικές προσροφητικές και καταλυτικές ιδιότητες. Πολλοί από τους νέους συνθετικούς ζεόλιθους είχαν μεγαλύτερο μέγεθος πόρων από τους φυσικούς ζεόλιθους, με αποτέλεσμα να επιτρέπουν εφαρμογές που περιλάμβαναν μεγαλύτερα μόρια. Ο ζεόλιθος τύπου A συντέθηκε το 1953, και αποτέλεσε τον πρώτο συνθετικό ζεόλιθος που εισήλθε στο εμπόριο ως προσροφητικό μέσο για την αφαίρεση οξυγόνου από το αργό στις εγκαταστάσεις της "Union

Carbide Corporation". Ακολούθησε μια σειρά νέων συνθετικών ζεόλιθων που χρησιμοποιήθηκαν εμπορικά ως προσροφητικά μέσα και καταλύτες στις μετατροπές υδρογονανθράκων. Ο έλεγχος της διαδικασίας σύνθεσης βελτιστοποιεί τους ζεόλιθους ανάλογα με την εφαρμογή για την οποία προορίζονται [14]. Οι συνθετικοί ζεόλιθοι εξαιτίας των ιδιαίτερων φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων έχουν βρει πληθώρα εφαρμογών.

Το 1930 ο Pauling και ο Taylor χρησιμοποίησαν μια τεχνική περίθλασης ακτίνων-X για τη μελέτη της δομής των ζεόλιθων και προσδιόρισαν τη δομή του αναλσίμη και νατρολίτη [15].

2.5 Δομικά χαρακτηριστικά ζεόλιθων

Οι ιδιότητες των ζεόλιθων, κατ' επέκταση και οι εφαρμογές τους, βασίζονται στα δομικά τους χαρακτηριστικά. Σε όλες τις μεθόδους σύνθεσης, ο ζεόλιθος που παράγεται, εξαρτάται από τη σύσταση των αρχικών υλικών και τις συνθήκες παρασκευής. Η δομή του σκελετού ενός ζεόλιθου προσδιορίζεται κατά τη διάρκεια της σύνθεσής του απ' όπου μπορεί να ληφθεί απευθείας και η σύστασή του. Η σύσταση όμως του σκελετού, μπορεί να τροποποιηθεί με διάφορες τεχνικές που συμπεριλαμβάνουν απαργιλίωση, αργιλίωση και στοιχειακή ισομερή αντικατάσταση του Si ή του Al από άλλα άτομα. Η τροποποίηση των δομικών χαρακτηριστικών των ζεόλιθων μέσω του ελέγχου της διαδικασίας σύνθεσης ή και μετά την σύνθεση, βελτιστοποιεί τις ιδιότητες των ζεόλιθων ανάλογα με την εφαρμογή για την οποία προορίζονται.

2.5.1 Μέγεθος πόρων του ζεολιθικού σκελετού

Ένα κύριο χαρακτηριστικό της δομής των ζεόλιθων στο οποίο οφείλονται πολλές από τις βιομηχανικές εφαρμογές τους είναι τα συστήματα των πόρων που διαθέτουν. Η δυνατότητα παρασκευής ζεόλιθων με πόρους διαφόρων διαστάσεων και διαφορετικής δομής (σύστημα καναλιών ή κοιλοτήτων) βρίσκει εφαρμογή σε πολλές διεργασίες εκλεκτικής προσρόφησης /εκρόφησης. Το μέγεθος των πόρων του ζεόλιθου είναι πολύ σημαντικό αφού μέσω του μεγέθους αυτού καθορίζεται και ελέγχεται το μέγεθος των μορίων που μπορούν να εισχωρήσουν προς τα ενδοκρυσταλλικά κανάλια και τις κοιλοότητες του ζεόλιθου. Αλλάζοντας το μέγεθος ή το φορτίο των κατιόντων που υπάρχουν στο ζεολιθικό σκελετό, επέρχονται αλλαγές στην κατανομή φορτίου στο εσωτερικό του σκελετού και κατά συνέπεια αλλαγές τόσο

στην προσροφητική συμπεριφορά όσο και στην καταλυτική δραστηριότητα [16]. Επίσης, ρύθμιση του μεγέθους των πόρων μπορεί να επιτευχθεί και με μεταβολή του λόγου Si/Al του σκελετού του ζεόλιθου, όπως θα αναλυθεί στην επόμενη ενότητα.

2.5.2 Ο λόγος Si/Al

Πολλοί ζεόλιθοι μπορούν να συντεθούν με περιεκτικότητα σε SiO₂ υψηλότερη ή χαμηλότερη, σε σχέση με τους φυσικούς ζεόλιθους, για τον ίδιο τύπο πλαισίου. Ζεόλιθοι με υψηλή περιεκτικότητα σε SiO₂ έχουν γενικά μεγαλύτερη υδροθερμική σταθερότητα και μεγάλη υδροφοβικότητα ως προσροφητικά μέσα. Αντιθέτως, ζεόλιθοι με χαμηλή περιεκτικότητα σε SiO₂ έχουν μεγάλη ικανότητα ιοντοανταλλαγής και υψηλή προσρόφηση σε πολικά μόρια [13].

Τα τετράεδρα του πυριτίου (SiO₄) είναι ηλεκτρικά ουδέτερα όπως και το τρισδιάστατο δίκτυο που προκύπτει από την συνένωσή τους. Αντικατάσταση του Si⁴⁺ από Al³⁺ στα παραπάνω τετράεδρα δημιουργεί πλεόνασμα αρνητικού φορτίου στο σκελετό του ζεόλιθου, το οποίο εξουδετερώνεται/αντισταθμίζεται από τα κατιόντα (Ca²⁺, Na⁺, K⁺, κλπ.) που βρίσκονται στις κοιλότητες του σκελετού. Η χαμηλότερη τιμή που μπορεί να πάρει ο λόγος Si/Al είναι 1.0, όπως προβλέπεται και από τον κανόνα Lowenstein, σύμφωνα με τον οποίο η σύνδεση δυο τετραέδρων AlO₄ δεν ευνοείται ενεργειακά [17].

Ο λόγος Si/Al του σκελετού διαφέρει όχι μόνο ανάλογα με τον τύπο του ζεόλιθου, αλλά και μεταξύ ζεόλιθων ίδιου τύπου πλαισίου. Ο φωγιαζίτης (FAU), ανάλογα με την τιμή του λόγου Si/Al, του πλέγματος του, διακρίνεται σε ζεόλιθο X, όταν ο λόγος κυμαίνεται μεταξύ 2-3, και ζεόλιθο Y όταν ο λόγος είναι μεγαλύτερος από 3. Άλλο παράδειγμα είναι ο πυριτικός ζεόλιθος της μορφής MFI, σιλικαλίτης, ο οποίος χωρίς Al στο πλέγμα του είναι υδρόφοβος ζεόλιθος, ενώ ο ZSM-5 (με Al), επίσης της μορφής MFI αυξάνει τον υδροφιλικό του χαρακτήρα όσο μειώνεται ο λόγος Si/Al (Πίνακας 2.3) [11]. Ο λόγος αυτός μπορεί να ρυθμιστεί, είτε μέσω της σύνθεσης ή μέσω της μετασυνθετικής τροποποίησης, και να επηρεάσει σημαντικά τις ιδιότητες του ζεόλιθου όπως, την ικανότητα του για ιοντοανταλλαγή, την αλληλεπίδραση του με τα προσροφημένα μόρια, την υδροφιλικότητα ή υδροφοβικότητα του. Αύξηση του λόγου Si/Al στους ζεόλιθους (απαργιλίωση) έχει τις ακόλουθες επιδράσεις στις ιδιότητες: α) Υψηλή θερμική σταθερότητα, β) Μικρή μείωση του μεγέθους των πόρων, γ) Ελάττωση της υδροφιλικότητας, δ) Ελάττωση της πυκνότητας φορτίου του ανιονικού σκελετού, ε) Τροποποίηση της φύσης και των ιδιοτήτων των καταλυτικών θέσεων καθώς και του αριθμού και της ισχύος των όξινων θέσεων. Οι αντίστροφες επιδράσεις συμβαίνουν στην περίπτωση ελάττωσης του λόγου Si/Al στους ζεόλιθους (με αργιλίωση).

Στον Πίνακα 2.1, δίνονται οι χαμηλότερες και οι υψηλότερες τιμές που μπορεί να πάρει ο λόγος Si/Al για ορισμένους τύπους ζεόλιθων, και στον Πίνακα 2.2 δίνονται οι τιμές του λόγου Si/Al για μερικούς ζεόλιθους πλούσιους σε πυρίτιο.

Πίνακας 2.1: Διαφοροποιήσεις στο λόγο SiO_2/Al_2O_3 μερικών ζεόλιθων.

Ζεόλιθος	SiO_2/Al_2O_3 Χαμηλότερο Όριο	SiO_2/Al_2O_3 Υψηλότερο Όριο
Χαβαζίτης	~2,16	~7,8
Φωγιαζίτης	~2,2	~6,8
Linde A	~2,0	~6,8
Linde L	~2,08	~7,0
Σοδαλίτης	~2,0	~10,0

Πίνακας 2.2: Λόγοι SiO_2/Al_2O_3 μερικών ζεόλιθων πλούσιων σε πυρίτιο.

Ζεόλιθος	Περιοχή τιμών του λόγου SiO_2/Al_2O_3
Βήτα	30-75
ZSM-5	25-1000
ZSM-11	78-1000
ZSM-12	45-160
ZSM-23	55-217
ZSM-48	870-1340

2.6 Προσρόφηση

Προσρόφηση είναι το φαινόμενο της προσκόλλησης ατόμων, ιόντων ή μορίων ενός αερίου, υγρού ή διαλυμένου στερεού, σε μια επιφάνεια. Η διαδικασία αυτή δημιουργεί ένα στρώμα της προσροφούμενης ουσίας πάνω στην επιφάνεια του προσροφητή. Η διαδικασία αυτή διαφέρει από την απορρόφηση, κατά την οποία ένα υγρό (το απορροφούμενο) διαπερνά ή διαλύεται από ένα υγρό ή στερεό (το απορροφητικό). Η προσρόφηση είναι μία επιφανειακή διεργασία, η απορρόφηση περιλαμβάνει όλο τον όγκο του υλικού, ενώ ο όρος ρόφηση περιλαμβάνει και τις δύο περιπτώσεις. Η προσρόφηση είναι ένα επιφανειακό φαινόμενο.

Όπως και η επιφανειακή τάση, έτσι και η προσρόφηση είναι συνέπεια της επιφανειακής ενέργειας. Σε ένα υλικό όλες οι ενεργειακές απαιτήσεις για την ύπαρξη δεσμών (ιοντικών, ομοιοπολικών, μεταλλικών) ικανοποιούνται με την αλληλεπίδραση των ατόμων του κύριου όγκου του υλικού. Ωστόσο, τα άτομα στην επιφάνεια του προσροφητή δεν περιβάλλονται από άλλα άτομα από όλες τις πλευρές κι έτσι μπορούν να προσελκύσουν άλλες ουσίες (προσροφούμενες). Η ακριβής φύση του δεσμού που θα σχηματιστεί εξαρτάται από το είδος των ουσιών που εμπλέκονται. Η προσρόφηση γενικά χωρίζεται σε δύο κατηγορίες, τη φυσική και τη χημική. Κατά την φυσική προσρόφηση, οι δυνάμεις που αναπτύσσονται ανάμεσα στο προσροφητή και το προσροφημένο μόριο μπορεί να είναι ασθενείς ελκτικές δυνάμεις (van der waals, ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις κλπ.), ενώ κατά τη χημική προσρόφηση αναπτύσσονται χημικοί δεσμοί.

Η προσρόφηση είναι παρούσα σε πολλά φυσικά, βιολογικά και χημικά συστήματα και χρησιμοποιείται ευρέως σε βιομηχανικές εφαρμογές. Τον όρο προσρόφηση χρησιμοποίησε πρώτη φορά ο Γερμανός φυσικός Heinrich Kayser.

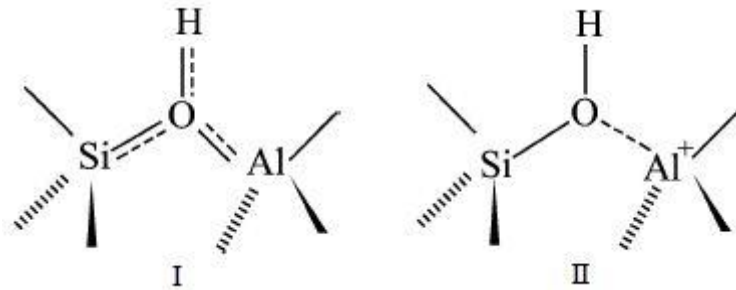
Οι ζεόλιθοι είναι γνωστοί για τις εξαιρετικές προσροφητικές ιδιότητές τους. Οι ζεόλιθοι μπορούν να μορφοποιηθούν έτσι ώστε να γίνει δυνατή η χρήση τους σε ευρείας κλίμακας βιομηχανικές διεργασίες. Χρησιμοποιούνται για την ξήρανση του αέρα, για διαχωρισμό αερίων, απομάκρυνση ρύπων από υγρά διαλύματα, στην καταλυτική σύνθεση, διάσπαση και αναδιαμόρφωση.

2.7 Όξινα καταλυτικά κέντρα

Όξινα καταλυτικά κέντρα έχουμε όταν τα τετράεδρα SiO_4 (Si^{4+}) σε ένα ζεολιθικό πλέγμα αντικαθίστανται ισόμορφα από τετράεδρα AlO_4 (Al^{3+}) ή τετράεδρα άλλων τρισθενών κατιόντων. Η αντικατάσταση αυτή οδηγεί στη δημιουργία αρνητικού φορτίου στο ζεολιθικό πλέγμα το οποίο μπορεί να αντισταθμιστεί με την παρουσία πρωτονίων (H^+). Μ' αυτόν τον τρόπο δημιουργούνται τα κατά Brønsted όξινα κέντρα. Από δομικής άποψης τα όξινα αυτά

κέντρα μπορούν να απεικονιστούν σαν μια υβριδική δομή συντονισμού των παρακάτω δομών I και II (εικόνα 2.10)

Εικόνα 2.10: Δύο διαφορετικές διαμορφώσεις ενός όξινου κέντρου μέσα σε έναν ζεόλιθο



όπου, στη δομή I, το οξυγόνο αποτελεί τη γέφυρα των δυο τετραέδρων (Al,Si) με το πρωτόνιο χαλαρά συνδεδεμένο, ενώ στη δομή II υπάρχει μια σιλανόλη η οποία αλληλεπιδρά σαν κατά Lewis οξύ με το παρακείμενο άτομο αργιλίου. Ο Mortier [18] βασιζόμενος στους κανόνες του Gutman για την εξήγηση της αλληλεπίδρασης ανάμεσα στα άτομα-δέκτες και τα άτομα-δότες ζευγών ηλεκτρονίων [19], πρότεινε μια γενική θεωρία που εξηγεί γιατί η δομή I είναι πιο αντιπροσωπευτική της δομής ενός όξινου κέντρου σε έναν ζεόλιθο, ενώ το μοντέλο II είναι πιο αντιπροσωπευτικό της δομής ενός άμορφου αργιλοπυριτικού υλικού στο οποίο δεν υπάρχει σταθεροποίηση των φορτίων λόγω της μη ύπαρξης μεγάλου εύρους συμμετρίας [20].

Όσον αφορά τον σχεδιασμό όξινων ζεόλιθων, είναι ξεκάθαρο πως ο αριθμός των όξινων κέντρων μέσα στο ζεόλιθο είναι άμεσα συνδεδεμένος με τον αριθμό των τετραέδρων τρισθενών κατιόντων στο ζεολιθικό πλέγμα (MO_4 , M^{3+}) [21]. Ωστόσο στους ζεόλιθους υψηλής περιεκτικότητας σε αλούμινα, η ισχύς των όξινων κέντρων δεν είναι παντού ίδια. Η οξύτητα μεταβάλλεται ανάλογα με τον αριθμό των άμεσων κοντινότερων γειτονικών θέσεων (next nearest neighbor positions, NNN) του τετραέδρου του αργιλίου, στο οποίο βρίσκεται το όξινο κέντρο [22].

Ένα απομονωμένο αργιλικό τετραέδρο δεν έχει κανέναν άμεσο γείτονα και γι αυτό και παρουσιάζει την ισχυρότερη Bronsted οξύτητα. Η Barthomeuf [23] επέκτεινε αυτή την ιδέα χρησιμοποιώντας τοπολογικές ηλεκτρονιακές πυκνότητες για να συμπεριλάβει την επίδραση που έχουν στην ισχύ του όξινου κέντρου, τα πρώτα πέντε επίπεδα που περιβάλλουν το άτομο του αργιλίου. Και οι NNN του ατόμου του αργιλίου και η θεωρία της τοπολογικής πυκνότητας προβλέπουν πως αλλάζοντας την αναλογία, Si/Al στο πλέγμα του ζεόλιθου, είτε κατά τη σύνθεση, είτε με περαιτέρω κατεργασία μετά τη σύνθεση, είναι δυνατό να μεταβληθεί όχι μόνο ο αριθμός, αλλά και η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του γεφυρωτικού υδροξυλίου, άρα και η

οξύτητά του. Σαν συμπέρασμα που μπορούμε να εξάγουμε είναι ότι όταν μια αντίδραση απαιτεί καταλύτη χαμηλής οξύτητας, προτιμούμε ζεόλιθους με χαμηλή αναλογία Si/Al, ενώ χρησιμοποιούμε καταλύτες υψηλής αναλογίας Si/Al (>9-10) όταν απαιτείται ισχυρή οξύτητα.

Για τον χαρακτηρισμό των όξινων κέντρων έχουν εκπονηθεί μια σειρά από ερευνητικές εργασίες. Επίσης έχει υπάρξει ένας μεγάλος αριθμός θεωρητικών εργασιών, που χρησιμοποιώντας *ab initio* ή άλλου τύπου υπολογισμούς, επιχειρούν να προβλέψουν, ποιοτικά και ποσοτικά, τις ιδιότητες των ζεόλιθων. Τα μοντέλα που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι τύπου cluster ή περιοδικά συστήματα.

2.8 Κυριότερες χρήσεις των ζεόλιθων

Όταν το ζεολιθικό πλέγμα περιέχει τον ίδιο αριθμό πυριτικών και αργιλικών τετραέδρων (Si/Al=1/1), κάθε οξυγόνο είναι συνδεδεμένο με ένα άτομο πυριτίου και ένα άτομο αργιλίου και οι πόροι του ζεόλιθου περιέχουν τον μέγιστο αριθμό ιοντοανταλλάξιμων κατιόντων. Οι ζεόλιθοι με τόσο μεγάλη ιοντοανταλλακτική ικανότητα βρίσκουν χρησιμότητα ως προσροφητικά υλικά για απομάκρυνση ιόντων από υδατικά διάλυματα. Στα απορρυπαντικά, στα οποία βρίσκουν κυρίως χρήση οι ιοντοανταλλακτικοί ζεόλιθοι, η ιοντοανταλλακτική ικανότητα είναι αυτή που ορίζει πόσο καλά θα απομακρυνθούν τα «σκληρά» ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου και θα αντικατασταθούν από «μαλακά» ιόντα νατρίου. Αυτή η διαδικασία ιοντοανταλλαγής εμποδίζει το σχηματισμό και την καταβύθιση αλάτων των επιφανειοδραστικών, που περιέχονται στα απορρυπαντικά, με τα ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου.

Σε καταλυτικές εφαρμογές, είναι θεμιτή η ύπαρξη ενός, πιο πλούσιου σε πυρίτιο πλέγματος, με τα κατιόντα να βρίσκονται σε καλά καθορισμένες περιοχές του πλέγματος. Το υψηλό περιεχόμενο σε πυρίτιο καθιστά τον ζεόλιθο πιο ανθεκτικό σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, συνθήκες που συνήθως απαιτούνται για βιομηχανικές καταλυτικές διεργασίες. Σε πρωτονιωμένους όξινους ζεόλιθους μία καλή διασπορά των πρωτονίων εγγυάται την μέγιστη οξύτητα [24].

Επιπρόσθετα, υπάρχει μία συνεχιζόμενη ερευνητική προσπάθεια για την εύρεση νέων μοριακών ηθμών με πορώδες ελεγχόμενης γεωμετρίας και φυσικοχημικών ιδιοτήτων. Αυτό

συμβαίνει επειδή κατά τις ροφητικές και καταλυτικές διεργασίες τον πιο σημαντικό ρόλο τον παίζει ο τρόπος με τον οποίο έχουν προσροφηθεί τα αντιδρώντα και το τι είδους στερεοχημική παρεμπόδιση ασκείται σ' αυτά ώστε να σχηματιστούν τα επιθυμητά προϊόντα [25,26].

Ανακλώντας την τεράστια σημασία που παίζει το βέλτιστο μέγεθος και η γεωμετρία των πόρων των ζεόλιθων στις ροφητικές και καταλυτικές εφαρμογές, ο αριθμός των εμπορικά διαθέσιμων ζεόλιθων έχει υπερδιπλασιαστεί τις τελευταίες δύο δεκαετίες [27].

Ένα ζήτημα που έχει απασχολήσει την επιστημονική κοινότητα, λόγω της εκτεταμένης εμπορικής χρήσης των ζεόλιθων, είναι ο αντίκτυπος που έχουν στην υγεία των ανθρώπων. Μέχρι και σήμερα, οι εμπορικά διαθέσιμοι ζεόλιθοι δεν είχαν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία. Ωστόσο, οι ορυκτοί φυσικοί ζεόλιθοι που έχουν ινώδη δομή, βρέθηκε ότι είναι εξαιρετικά καρκινογόνοι [28]. Αυτά τα ινώδη υλικά, όμως, φαίνεται πως χρειάζονται και τη συνδρομή κάποιων μετάλλων μετάπτωσης για να φτάσουν στο μέγιστο της θανατηφόρας δράσης τους [29]. Μέχρι και σήμερα δεν υπάρχουν εμπορικά διαθέσιμοι ζεόλιθοι σε μορφή ινών.

2.9 Η αγορά του ζεόλιθου σήμερα

Μέχρι τα 1990 το μεγαλύτερο κομμάτι της επιστήμης και έρευνας αφορούσε τους φυσικούς ζεόλιθους [30], όμως η ανάγκη για επαναληψιμότητα και σταθερή παροχή υλικών έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη ενός κλάδου της βιομηχανίας που ασχολείται με την παραγωγή συνθετικών ζεόλιθων [31]. Στα μέσα της δεκαετίας του 2000 υπήρχαν καταχωρημένες 130 δομές μοριακών ηθμών στην International Zeolite Association, εκ των οποίων μόνο οι 16 ήταν εμπορικού ενδιαφέροντος και παράγονταν σε συνθετική μορφή [27,31,32].

Η Κίνα και η Κούβα είναι οι χώρες που καταναλώνουν τον περισσότερο ζεόλιθο παγκοσμίως. Έχει αναφερθεί πως χρησιμοποιούν περί τα 3 εκατομμύρια τόνους το χρόνο, κυρίως για την ενίσχυση του τσιμέντου [31]. Στις ΗΠΑ, την Ευρώπη και την Ιαπωνία η κατανάλωση σε φυσικό ζεόλιθο φτάνει τους 200.000 τόνους το χρόνο, ποσό το οποίο αντιστοιχεί στο 15% της συνολικής κατανάλωσης σε ζεόλιθο [31,33]. Σ' αυτές τις περιοχές οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικά στη γεωργία, στα απορρυπαντικά και γενικότερα στην απομάκρυνση οσμών και ρύπων για διάφορες οικιακές χρήσεις. Μια ακόμα χρήση τους είναι η απομάκρυνση και αποθήκευση ραδιενεργών ισοτόπων από απόβλητα αντιδραστήρων [27,31].

Στις ΗΠΑ, την δυτική και ανατολική Ευρώπη ο μεγαλύτερος όγκος κατανάλωσης εμπορικού ζεόλιθου είναι του ζεόλιθου LTA (NaA), κυρίως ως αντικαταστάτης του τριπολυφωσφορικού νατρίου (STPP, αποσκληρυντικό νερού) στα απορρυπαντικά ρούχων [34]. Στις αρχές της δεκαετίας του 80 βρέθηκε ότι μεγάλες ποσότητες φωσφορικών ενώσεων σε λίμνες και ποτάμια προκαλούσαν υπερτροφία και υπερανάπτυξη της άλγης στην επιφάνειά τους.

Αν και δεν είναι αυτή η κύρια χρήση τους, την υψηλότερη αξία (τιμολογικά) έχουν οι συνθετικοί ζεόλιθοι που χρησιμοποιούνται σε καταλυτικές διεργασίες. Ο πιο φθηνός συνθετικός ζεόλιθος, ο τύπου Φωγιαζίτη, κατέχει το 95% της αγοράς των ζεολίθων για καταλυτικές διεργασίες [27,34]. Τα διυλιστήρια καταναλώνουν μεγάλες ποσότητες Φωγιαζίτη για την παρασκευή βενζίνης από αργό πετρέλαιο με τη μέθοδο FCC (Fluid Catalytic Cracking). Συνήθως μαζί με τον Φωγιαζίτη χρησιμοποιείται και ο ζεόλιθος MFI για την βελτίωση της απόδοσης της διεργασίας. Γι αυτό και ο MFI είναι ο δεύτερος πιο συχνά χρησιμοποιούμενος ζεόλιθος για καταλυτικές εφαρμογές [35].

Οι Φωγιαζιτικού τύπου ζεόλιθοι είναι πιο ακριβοί από τους τύπου LTA επειδή απαιτούν αρκετά μεγάλη τροποποίηση μετά την σύνθεσή τους πριν εισέλθουν στη διεργασία FCC [34]. Οι τροποποιημένοι ζεόλιθοι τύπου MFI είναι πιο ακριβοί από τους Φωγιαζίτες επειδή οι συνθήκες σύνθεσής τους είναι πιο απαιτητικές σε σχέση με αυτές των Φωγιαζιτών που φτιάχνονται σε χαμηλές θερμοκρασίες και πιέσεις.

Η αύξηση στον αριθμό και την διάθεση των υδρόφοβων ζεόλιθων όπως ο σιλικαλίτης, ο υδρόφοβος Υ κλπ. έχουν δημιουργήσει μία νέα αγορά που αφορά την προσρόφηση οργανικών ενώσεων για εφαρμογές όπως οι καταλύτες αυτοκινήτων και ο καθαρισμός- διαχωρισμός αερίων.

Βιβλιογραφία

1. Cronstedt, A. F., Kongl. Vetenskaps, Acad. Handl. Stockh., 1756, Vol. 17, pp.120.
2. Dyer, A. Zeolites. In Encyclopedia of Inorganic Chemistry, King, R. B., Ed., John Wiley and Sons, Chichester, 1994, Vol. 8, pp. 4363.
3. K.F. Fischer and W.M. Meier, Fortschr. Miner., 1965, 42, 50
4. W.M. Meier and D.H. Olson, Adv. Chem. Ser., 1971, 101, 155

5. R.M. Barrer, *Pure and Appl. Chem.*, 1979, 51, 1091.
6. L.B. McCusker, F. Liebau and G. Engelhardt, *Pure and Applied Chemistry*, 2001 24 7. Ch. Baerlocher, W.M. Meier and D.H. Olson, "Atlas of Zeolite Framework Types", 5th edn., Elsevier, London, 2001 (formerly "Atlas of Zeolite Structure Types).
8. Smart, L. Moore, E. Zeolites and related structures. In *solid state chemistry: An introduction*, 2nd Ed, Chapman Hall, London, 1995.
9. Ch. Baerlocher, L.B McCusker and D.H. Olson, "Atlas of Zeolite Framework Types", Amsterdam: Elsevier, 2007.
10. D. Zhao, Y. Peidong, Q. Huo, B.F. Chmelka, G.D. Stucky *Cum Opin. Solid State Mater. Sci.* 3 (1998) 111-121
11. Weitkamp, J. *Solid state ionics*, 2000, 131, 175.
12. F.A. Mumpton, "In Natural Zeolites Occurrence, Properties and Use". *International Conference on the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites*, Pergamon Press Ltd., Sand, L. B., and Mumpton, F. A. (Eds.), 3, Tucson, Arizona, June., 1976.
13. Barrer R. M., *Hydrothermal chemistry of zeolites*, Academic Press, London, 1982.
14. Olson, R. H., Breck, D. W., Sheppard, R. A., Mumpton, F. A. *Zeolites in industrial minerals and rocks*, Lefond, S. J., Ed., Port city press, Baltimore, 1983, Vol. 2, pp. 1391.
15. L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* 51, 1010, 1929.
16. Davsi, M. E., *Microporous and mesoporous materials*, 1998, 21, 173.
17. Lowenstein, W. *Am. Mineralogist* 1954, 39, 92.
18. J. Mortier, in: *Proceedings 6th International Zeolite Conference*, 1984, p. 734
19. V. Gutman, *The Donor–Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum, New York, 1978
20. G.J. Gajda, J.A. Rabo, in: J. Fraissard, L. Petrakis (Eds.), *Acidity and Basicity of Solids*, in: NATOASI Series, Vol. 444, Kluwer Academic, London, 1994, p. 127
21. W.D. Haag, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84 (1994) 1375
22. L.A. Pine, P.J. Maher, W.A. Wachter, *J. Catal.* 85 (1984) 466
23. D. Barthomeuf, *Mater. Chem. Phys.* 17 (1987) 49

24. G. Ktihl in *Catalysis and Zeolites* (J. Weitkamp, L. Puppe, eds.), Springer, Berlin, 1999, pp. 81-197
25. J. Weitkamp, S. Ernst, L. Puppe in *Catalysis' and Zeolites* (J. Weitkamp, L. Puppe, eds.), Springer, Berlin, 1999, pp. 327-370
26. M. Schenk, B. Smit, T.J.H. Vlugt, T.L.M. Maesen *Angew. Chem. Int. Ed.* 40(4) (2001) 736-739
27. J.D. Sherman, *Proc.Natl.Acad.Sci. USA* 96 (1999) 3471-3478
28. B. Baris, A.U. Demir, V. Shehu, Y. Karakoca, G. Kisacik, Y.I. Baris, *J.Environ.Pathol., Toxicol. Oncol.* 15 (2-4) (1996) 183-189
29. B.D. Hogg, P.K. Dutta, J.F. Long, A. Vaidyalingam in "Proceedings of the 12 th international Zeolite Conference" (M.M.J. Treacy, B.K. Marcus, M.E. Bisher, J.B. Higgins eds.), Volume 4, Materials Research Society, Warrendal (PA), 1998, pp.2927-2933
30. E.M. Flanigen in "Introduction to Zeolite Science and Practice" (H. van Bekkum, E.M. Flanigen, J.C. Jansen, eds.), *Stud.Surf.Sci.Catal. Vol.58*, Elsevier, Amsterdam, 1991, pp. 13-34
31. M. Smart, T. Esker, A. Leder, K. Sakota in "The Chemical Economics Handbook", SRI international, pp.599.1000 A-599.1002 U
32. P.T. Barger, S.T. Wilson in *Proceedings of the 12 th international zeolite conference* (M.M.J. Treacy. B.K. Marcus, M.E. Bisher, J.B. Higgins Eds.),Vol.1, Materials Research Society, Warrendale (PA), 1998, pp.567-590
33. A. Pfenninger in "Molecular Sieves" (H.G. Karge, J. Weitkamp Eds.),Vol.2 (Structures and Structure Determination), Springer, Berlin, 1999, pp. 164-199

Κεφάλαιο 3 Υπολογιστική χημεία

Η εξίσωση του Schroedinger μπορεί να λυθεί ακριβώς μόνο για άτομα που έχουν ένα και μοναδικό ηλεκτρόνιο. Γι αυτό το λόγο, διάφορες αριθμητικές μέθοδοι που μας επιτρέπουν να υπολογίσουμε προσεγγιστικά κυματοσυναρτήσεις και τιμές για διάφορα παρατηρούμενα μεγέθη όπως η ενέργεια, το μήκος δεσμών και τις γωνίες που σχηματίζουν τα άτομα κατά την ηρεμία και τα στιγμιαία δίπολα, είναι ο βασικός πυρήνας της υπολογιστικής χημείας. Βασικό ρόλο στην ανάπτυξη των μεθόδων της υπολογιστικής χημείας έχει παίξει το μοντέλο μοριακών τροχιακών των Hartree-Fock. Παρόλο που αυτό το μοντέλο μας δίνει αποτελέσματα που βρίσκονται σε συμφωνία με πειραματικές τιμές όσον αφορά μήκη δεσμών και γωνίες, για κάποια άλλα παρατηρούμενα είναι ανεπαρκές. Διευρύνοντας το μοντέλο χρησιμοποιώντας την συσχέτιση ηλεκτρονίων (electron correlation), σε ένα ανώτερο επίπεδο θεωρίας, που προσεγγίζει πιο πολύ την πραγματικότητα, μπορεί να επιτευχθεί πολύ μεγαλύτερη ακρίβεια στους υπολογισμούς. Κάποιες από τις μεθόδους που προκύπτουν είναι η θεωρία διαταραχών των Moller-Plesset, η configuration interaction και η θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT).

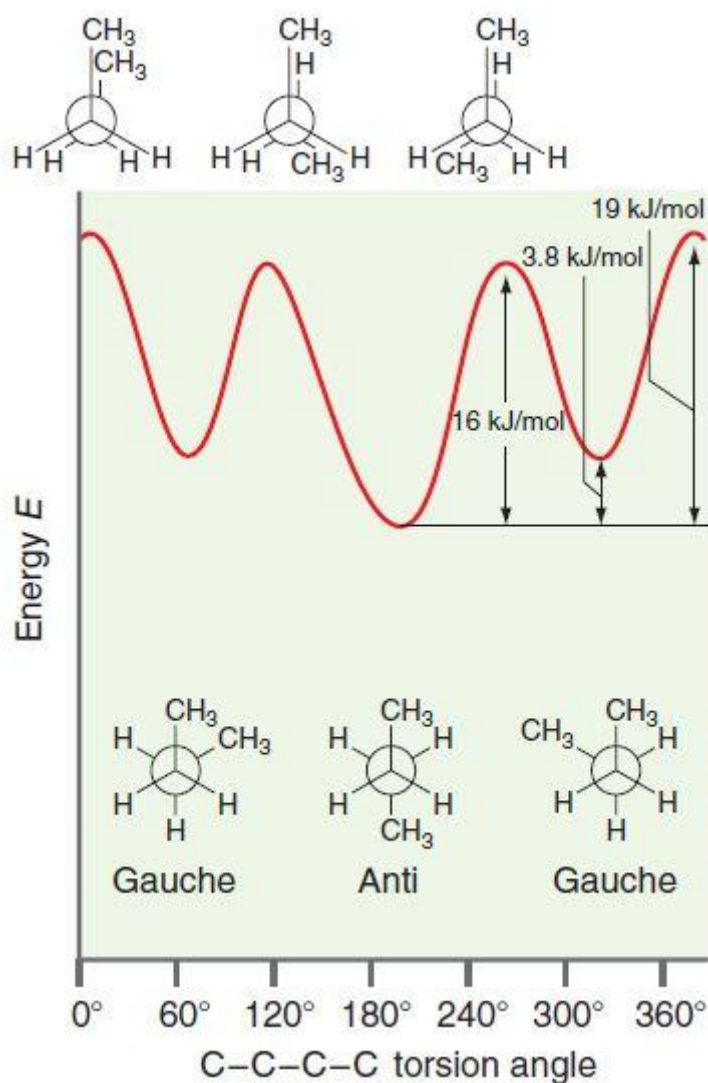
Οι θεωρητικοί υπολογισμοί βασιζόμενοι στην κβαντομηχανική, ενώ μέχρι πρότινος ήταν εξαιρετικά δύσκολοι στην εφαρμογή, τώρα πια έχουν καταλάβει μια πολύ σημαντική θέση στην καθημερινή πρακτική της χημικής έρευνας, ως μέσο για την ανακάλυψη και διερεύνηση νέων τομέων της χημείας. Ο κύριος λόγος που έχει συμβεί αυτό είναι ότι οι θεωρίες που απαρτίζουν τις μεθόδους υπολογισμού έχουν προοδεύσει σημαντικά, σε σημείο που πολλά μεγέθη όπως οι ενέργειες αντιδράσεων και η γεωμετρία των μορίων, να μπορούν να αποκτηθούν με μεγάλη ακρίβεια και σε ελάχιστο χρόνο. Σημαντικό ρόλο έχει παίξει σ' αυτό και η ανάπτυξη της επιστήμης των H/Y, δηλαδή η αύξηση της υπολογιστικής ισχύος και του μεγέθους της μνήμης των H/Y, καθώς και η ανάπτυξη λογισμικών, φιλικών προς το χρήστη.

3.1 Επιφάνειες δυναμικής ενέργειας

Η επιφάνειες δυναμικής ενέργειας περιγράφουν την ενέργεια ενός συστήματος, π.χ. ενός συνόλου ατόμων, ως προς κάποιες παραμέτρους, συνήθως τις θέσεις των ατόμων. Η ενέργεια

μπορεί να εκφράζεται ως συνάρτηση μίας ή παραπάνω συντεταγμένων. Αν η συντεταγμένη είναι μόνο μία τότε η επιφάνεια ονομάζεται καμπύλη δυναμικής ενέργειας ή ενεργειακό προφίλ [1,2].

Η έννοια της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας βρίσκει εφαρμογές σε επιστήμες όπως η χημεία και η φυσική και ιδιαίτερα τα θεωρητικά πεδία τους. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διερεύνηση ιδιοτήτων διαφόρων δομών που αποτελούνται από άτομα. Για παράδειγμα η εύρεση της γεωμετρίας ελάχιστης ενέργειας ενός μορίου ή οι παράμετροι της κινητικής συμπεριφοράς μιας αντίδρασης.



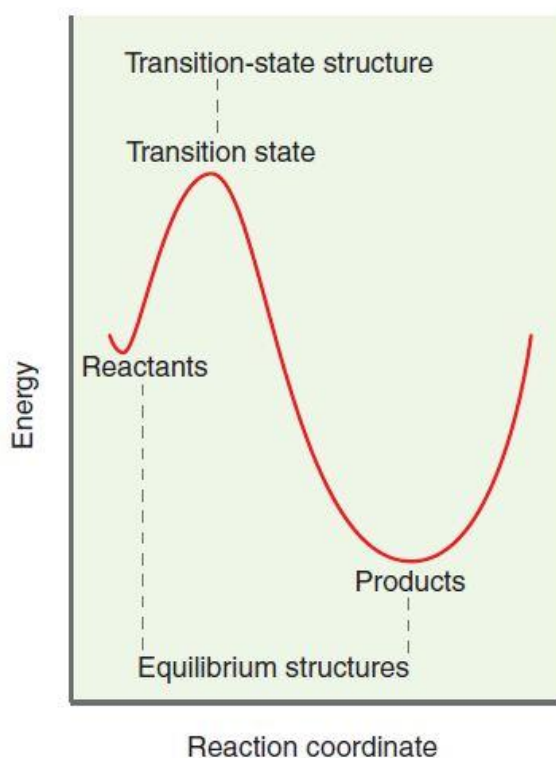
Εικόνα 3.1: Η ενέργεια του n-βουτανίου σαν συνάρτηση της γωνίας στρέψης της ανθρακικής αλυσίδας

Στην εικόνα 3.1 μπορούμε να διακρίνουμε πως το πιο σημαντικό γεωμετρικό μέγεθος είναι η περιστροφή του μορίου γύρω από τον κεντρικό δεσμό C-C. Γενικά, όταν μιλάμε για επιφάνειες

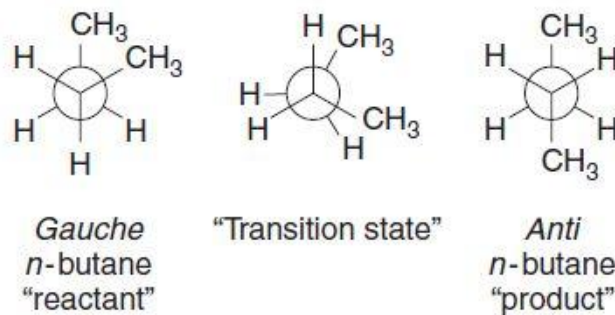
δυναμικής ενέργειας, η πιο σημαντική συντεταγμένη είναι ένας συνδυασμός μηκών δεσμών και γωνιών και αναφέρεται συνήθως ως συντεταγμένη αντίδρασης. Αυτό οδηγεί σε ένα γενικού τύπου διάγραμμα όπου η ενέργεια δίνεται σαν συνάρτηση της συντεταγμένης της αντίδρασης. Τέτοιου τύπου διαγράμματα μας δίνουν πολύ σημαντικά στοιχεία όσον αφορά τη δομή, τη σταθερότητα κλπ ενός συστήματος.

3.1.1 Επιφάνειες δυναμικής ενέργειας και η γεωμετρία των μορίων

Οι θέσεις των ενεργειακών ελαχίστων κατά μήκος της συντεταγμένης της αντίδρασης αντιστοιχούν στις δομές ηρεμίας των αντιδρώντων και των προϊόντων όπως φαίνεται στην εικόνα 3.2. Παρομοίως στα μέγιστα της ενέργειας αντιστοιχούν οι μεταβατικές καταστάσεις. Για παράδειγμα όταν η αντίδραση είναι η μετατροπή του *gauche* n-βουτανίου στην πιο σταθερή *anti* διαμόρφωση, τότε μπορούμε να θεωρήσουμε ως συντεταγμένη της αντίδρασης την στρέψη του μορίου γύρω από τον κεντρικό δεσμό C-C. Το αντιδρόν, η μεταβατική κατάσταση και το προϊόν φαίνονται στην εικόνα 3.3.



Εικόνα 3.2: Το διάγραμμα της συντεταγμένης της αντίδρασης δείχνει την ενέργεια σαν συνάρτηση της συντεταγμένης της αντίδρασης. Τα αντιδρόντα και τα προϊόντα αντιστοιχούν σε ελάχιστα, ενώ οι μεταβατικές καταστάσεις αντιστοιχούν στα μέγιστα.



Εικόνα 3.3: Οι δομές των αντιδρώντων, των προϊόντων και της μεταβατικής κατάστασης για την αντίδραση μετατροπής του *gauche* *n*-βουτανίου σε *anti* *n*-βουτάνιο.

Από τα παραπάνω φαίνεται πως και οι διαμορφώσεις ηρεμίας και οι μεταβατικές καταστάσεις μπορούν να βρεθούν με μεθόδους της θεωρητικής υπολογιστικής χημείας. Για την εύρεση της διαμόρφωσης των αντιδρώντων και προϊόντων αναζητούμε τα ελάχιστα της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας, ενώ για τις μεταβατικές καταστάσεις τα μέγιστα. Δηλαδή, ψάχνουμε για τα κρίσιμα σημεία πάνω στην επιφάνεια δυναμικής ενέργειας [3]. Για τέτοια σημεία σε μονοδιάστατες επιφάνειες ισχύει ότι

$$\frac{dV}{dR} = 0 \quad (3.1)$$

Δηλαδή η πρώτη παράγωγος της δυναμικής ενέργειας ως προς τη συντεταγμένη της αντίδρασης πρέπει να ισούται με το μηδέν. Το ίδιο πρέπει να ισχύει και για τα πολυδιάστατα ενεργειακά διαγράμματα. Σ' αυτή την περίπτωση πρέπει όλες οι μερικές παράγωγοι της ενέργειας σε σχέση με όλες τις ανεξάρτητες γεωμετρικές συντεταγμένες, οι οποίες είναι $3N-6$ για μη γραμμικά μόρια, να είναι μηδέν:

$$\frac{\partial V}{\partial R_i} = 0 \quad i = 1, 2, 3 \dots, 3N - 6 \quad (3.2)$$

Στη μονοδιάστατη περίπτωση, τα προϊόντα και τα αντιδρώντα είναι ενεργειακά ελάχιστα και η τιμή της δεύτερης παραγώγου τους είναι θετική:

$$\frac{d^2V}{dR^2} > 0 \quad (3.3)$$

Η μεταβατική κατάσταση είναι ένα ενεργειακό μέγιστο κι έχει αρνητική δεύτερη παράγωγο:

$$\frac{d^2V}{dR^2} < 0 \quad (3.4)$$

Για την περίπτωση των πολλών διάστασεων, για κάθε ανεξάρτητη μεταβλητή R_i προκύπτουν $3N - 6$ δευτερες παράγωγοι:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial R_i R_1}, \frac{\partial^2 V}{\partial R_i R_2}, \dots, \frac{\partial^2 V}{\partial R_i R_{3N-6}} \quad (3.5)$$

Η σχέση 3.5 οδηγεί στη δημιουργία μιας μήτρας δευτερων παραγώγων, που ονομάζεται Εσσιανή:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 V}{\partial R_1^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial R_1 R_2} & \dots \\ \frac{\partial^2 V}{\partial R_2 R_1} & \frac{\partial^2 V}{\partial R_2^2} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \frac{\partial^2 V}{\partial R_{3N-6}^2} \end{bmatrix} \quad (3.6)$$

Σ' αυτή τη μορφή είναι αδύνατο να πούμε αν κάποια από τις συντεταγμένες αντιστοιχεί σε κάποιο κρίσιμο σημείο. Γι αυτό και αντικαθιστούμε τις γεωμετρικές συντεταγμένες (R_i) με ένα νέο σύνολο συντεταγμένων (ξ_i) το οποίο οδηγεί στη δημιουργία μιας νέας μήτρας η οποία είναι διαγωνιοποιημένη:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 V}{\partial \xi_1^2} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 V}{\partial \xi_2^2} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \frac{\partial^2 V}{\partial \xi_{3N-6}^2} \end{bmatrix} \quad (3.7)$$

Κάθε ξ_i είναι μοναδικό και στο σύνολό τους, αποκαλούνται κανονικές συντεταγμένες. Τα κρίσιμα σημεία για τα οποία όλες οι κανονικές συντεταγμένες έχουν θετική τιμή είναι ενεργειακά τοπικά ελάχιστα και αντιστοιχούν σε διαμορφώσεις ισορροπίας (αντιδρώντα και προϊόντα).

$$\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i^2} > 0 \quad i = 1, 2, 3, \dots, 3N - 6 \quad (3.8)$$

Τα κρίσιμα σημεία για τα οποία όλες, εκτός από μία, οι δεύτερες παράγωγοι είναι θετικές ονομάζονται (πρώτης τάξης) σαγματικά σημεία και αντιστοιχούν σε διαμορφώσεις μεταβατικών καταστάσεων. Η συντεταγμένη που αντιστοιχεί στην δεύτερη παράγωγο με αρνητική τιμή αναφέρεται ως ξ_p .

$$\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_p^2} < 0 \quad (3.9)$$

3.1.2 Επιφάνειες δυναμικής ενέργειας και δονητικά φάσματα

Οι δονητικές συχνότητες ενός διατομικού μορίου A-B δίνονται από την εξίσωση 3.10

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.10)$$

Σ' αυτή την εξίσωση το k είναι η σταθερά της δύναμης ελατηρίου, η οποία στην πραγματικότητα είναι η δεύτερη παράγωγος της δυναμικής ενέργειας ως προς έναν δεσμό μήκους R , στη διαμόρφωση ηρεμίας του μορίου

$$k = \frac{d^2 V(R)}{dR^2} \quad (3.11)$$

Το μ είναι η ανηγμένη μάζα:

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (3.12)$$

Τα m_A και m_B είναι οι μάζες του ατόμου A και του ατόμου B

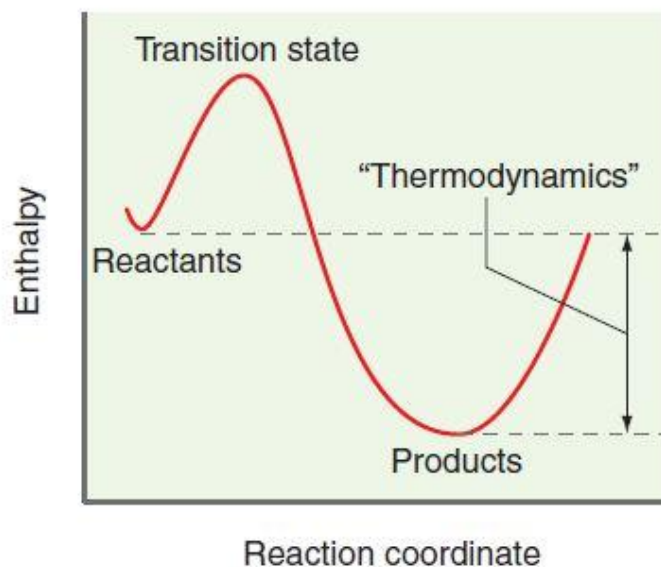
Τα πολυατομικά συστήματα αντιμετωπίζονται με παρόμοιο τρόπο. Σ' αυτή την περίπτωση οι σταθερές των δυνάμεων είναι τα στοιχεία του διαγωνιοποιημένου πίνακα (3.7). Κάθε τρόπος δόνησης σχετίζεται με μια ξεχωριστή κίνηση των ατόμων μακριά από τις θέσεις ισορροπίας στην επιφάνεια δυναμικής ενέργειας. Οι χαμηλές συχνότητες αντιστοιχούν σε κινήσεις σε «ρηχές» περιοχές της επιφάνειας ενώ οι υψηλές συχνότητες σε περιοχές υψηλότερης ενέργειας. Πρέπει να σημειωθεί σ' αυτό το σημείο ότι ένα από τα στοιχεία της Εσσιανής μήτρας, όταν

πρόκειται για μεταβατικές καταστάσεις, θα έχει αρνητική τιμή, το οποίο σημαίνει πως η αντίστοιχη συχνότητα θα έχει φανταστική τιμή (τετραγωνική ρίζα αρνητικού αριθμού).

3.1.3 Επιφάνειες δυναμικής ενέργειας και θερμοδυναμική

Η σχετική σταθερότητα των αντιδρώντων και των προϊόντων μιας αντίδρασης υποδεικνύεται πάνω στις επιφάνειες δυναμικής ενέργειας από την ενέργειά τους. Οι καταστατικές θερμοδυναμικές συναρτήσεις, όπως η εσωτερική ενέργεια (U) και η ενθαλπία (H), μπορούν να βρεθούν από την ενέργεια ενός μορίου όπως υπολογίζεται από τις διάφορες κβαντομηχανικές μεθόδους.

Η πιο συνήθης περίπτωση είναι, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.4, αυτή κατά την οποία, έχουμε απελευθέρωση ενέργειας κατά την αντίδραση. Αυτού του τύπου οι αντιδράσεις λέγονται εξώθερμες και η μεταβολή στην σταθερότητα των αντιδρώντων και των προϊόντων είναι η μεταβολή της ενθαλπίας ΔH . Για παράδειγμα η αντίδραση μετατροπής του gauche n-βουτανίου σε anti n-βουτάνιο είναι εξώθερμη και η ΔH είναι -3.8 kJ/mol όπως φαίνεται στην εικόνα 3.1.



Εικόνα 3.4: Η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στα αντιδρώντα και τα προϊόντα μιας αντίδρασης προσδιορίζει την θερμοδυναμική συμπεριφορά μιας αντίδρασης.

3.2 Θεωρία μοριακών τροχιακών Hartree-Fock

Η εξίσωση Schroedinger είναι παραπλανητική γιατί, ενώ είναι εξαιρετικά εύκολο να γραφεί για οποιοδήποτε σύστημα πυρήνων και ηλεκτρονίων, έχει αποδειχθεί ότι είναι άλυτη για όλα τα συστήματα εκτός από τα μονοηλεκτρονιακά (υδρογόνο και υδρογονοειδή ιόντα).

Για τη δημιουργία μιας εφαρμόσιμης κβαντομηχανικής θεωρίας είναι αναγκαίο να γίνουν τρεις προσεγγίσεις στην πολυπυρηνική, πολυηλεκτρονιακή εξίσωση Schroedinger.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.13)$$

Όπου E είναι η συνολική ενέργεια του συστήματος και Ψ είναι η πολυηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση η οποία εξαρτάται από το είδος και τη θέση των πυρήνων και τον συνολικό αριθμό των ηλεκτρονίων. Ο Χαμιλτονιανός τελεστής \hat{H} μας προσφέρει τον τρόπο για να προσδιορίσουμε τις κινητική και τη δυναμική ενέργεια των σωματιδίων:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{electrons} \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_A^{nuclei} \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^{electrons} \sum_A^{nuclei} \frac{Z_A}{r_{iA}} \\ & + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^{electrons} \sum_j^{electrons} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_A^{nuclei} \sum_B^{nuclei} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \end{aligned} \quad (3.14)$$

Όπου Z_A είναι το πυρηνικό φορτίο, M_A είναι η μάζα του πυρήνα A , m_e είναι η μάζα του ηλεκτρονίου, R_{AB} είναι η απόσταση μεταξύ των πυρήνων A και B , r_{ij} είναι η απόσταση μεταξύ δύο ηλεκτρονίων i και j , r_{iA} είναι η απόσταση μεταξύ του ηλεκτρονίου i και του πυρήνα A , ϵ_0 είναι η ηλεκτρική διαπερατότητα του κενού και \hbar είναι η σταθερά Planck διαιρεμένη με 2π .

Η πρώτη προσέγγιση που γίνεται εκμεταλλεύεται το γεγονός ότι οι πυρήνες κινούνται πολύ πιο αργά από τα ηλεκτρόνια. Έτσι μπορούμε να υποθέσουμε ότι παραμένουν ακίνητοι σε σχέση με τα ηλεκτρόνια. Η υπόθεση αυτή ονομάζεται προσέγγιση Born-Oppenheimer και οδηγεί στο μηδενισμό του δεύτερου όρου της εξίσωσης 3.14 (κινητική ενέργεια πυρήνων) ενώ ταυτόχρονα ο τελευταίος όρος (κουλομπικές αλληλεπιδράσεις πυρήνα-πυρήνα) μετατρέπεται σε σταθερά. Έτσι καταλήγουμε στην ηλεκτρονιακή εξίσωση Schroedinger:

$$\hat{H}^{el}\psi^{el} = E^{el}\psi^{el} \quad (3.15)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{\text{electrons}} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^{\text{electrons}} \sum_A^{\text{nuclei}} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^{\text{electrons}} \sum_i^{\text{electrons}} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.16)$$

Η ενέργεια λόγω κουλอมπικής αλληλεπίδρασης (ο τελευταίος όρος της εξίσωσης 3.14) πρέπει να προστεθεί στην ηλεκτρονιακή ενέργεια E^{el} για να αποκτήσουμε τη συνολική ενέργεια του συστήματος. Πρέπει να σημειωθεί ότι η μάζα των πυρήνων δεν εμφανίζεται στην ηλεκτρονιακή εξίσωση Schrodinger και στο βαθμό που ισχύει η προσέγγιση Born – Oppenheimer οι αλλαγές που παρατηρούνται στις ιδιότητες των μορίων λόγω παρουσίας ισοτόπων πρέπει να έχουν διαφορετική πηγή.

Η εξίσωση 3.15 όπως και η 3.13 είναι μη επιλύσιμες για την γενική πολυηλεκτρονιακή περίπτωση, γι αυτό πρέπει να γίνουν και περεταίρω προσεγγίσεις. Η πιο προφανής προσέγγιση που μπορεί να γίνει είναι να υποθέσουμε ότι τα ηλεκτρόνια κινούνται ανεξάρτητα μεταξύ τους, το οποίο γίνεται στην προσέγγιση Hartree-Fock. Πρακτικά, αυτό μπορεί να επιτευχθεί υποθέτοντας ότι κάθε ηλεκτρόνιο είναι περιορισμένο σε συναρτήσεις που ονομάζονται τροχιακά spin, χ_i . Κάθε ένα από τα N ηλεκτρόνια αισθάνεται την παρουσία ενός πεδίου το οποίο δημιουργείται από όλα τα άλλα (N-1) ηλεκτρόνια. Για να εξασφαλιστεί ότι η συνολική πολυηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση Ψ είναι αντισυμμετρική έπειτα από εναλλαγή ηλεκτρονιακών συντεταγμένων, γράφεται με τη μορφή μίας μονής ορίζουσας, η οποία ονομάζεται ορίζουσα Slater:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \dots & \chi_n(n) \end{vmatrix} \quad (3.17)$$

Μεμονωμένα ηλεκτρονία εκπροσωπούνται από διαφορετικές σειρές στην ορίζουσα, το οποίο σημαίνει ότι εναλλάσσοντας τις συντεταγμένες δύο ηλεκτρονίων εναλλάσσονται δύο σειρές στην ορίζουσα, πολλαπλασιάζοντας την τιμή τους με το -1. Τα τροχιακά spin είναι τα προϊόντα χωρικών συναρτήσεων ή μοριακών τροχιακών, και συναρτήσεων spin, α ή β . Το γεγονός ότι υπάρχουν μόνο δύο είδη συναρτήσεων spin (α και β) οδηγεί στο συμπέρασμα ότι κάθε μοριακό τροχιακό μπορεί να καταληφθεί από δύο, το πολύ, ηλεκτρόνια. Αν πήγαινε κι ένα τρίτο ηλεκτρόνιο να μπει στο μοριακό τροχιακό τότε δύο σειρές της ορίζουσας θα ήταν ίδιες. Έτσι η τιμή της ορίζουσας θα μηδενιζόταν. Έτσι, η αντίληψη ότι τα ηλεκτρόνια δημιουργούν ζεύγη είναι συνέπεια της προσέγγισης Hartree-Fock μέσω της χρήσης μιας ορίζουσας, ως

κυματοσυνάρτηση. Το σύνολο των μοριακών τροχιακών που οδηγούν στη γεωμετρία ελάχιστης ενέργειας λαμβάνεται μέσω μιας διεργασίας που ονομάζεται **διαδικασία του αυτοσυνεπούς πεδίου (self-consistent field, SCF)**.

Η προσέγγιση Hartree-Fock οδηγεί σε μια ομάδα διαφορικών εξισώσεων, τις εξισώσεις Hartree-Fock, κάθε μία από τις οποίες, περιλαμβάνει τις συντεταγμένες ενός ηλεκτρονίου. Παρόλο που οι εξισώσεις αυτές έχουν αριθμητική λύση, είναι πιο βολικό να εισάγουμε ακόμα μία προσέγγιση για να μετατρέψουμε τις εξισώσεις Hartree-Fock σε μια ομάδα αλγεβρικών συναρτήσεων. Η βάση αυτής της προσέγγισης είναι η προσδοκία ότι οι λύσεις για κάθε ένα ηλεκτρόνιο στα πολυηλεκτρονιακά μόρια, θα μοιάζουν πολύ με τις μονοηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις για τον άτομο του Υδρογόνου. Τα μοριακά τροχιακά ψ_i μπορούν να εκφραστούν σαν γραμμικοί συνδυασμοί ενός συνόλου βάσης κάποιων συναρτήσεων γνωστών και ως συναρτήσεων βάσης, ϕ :

$$\psi_i = \sum_{\mu}^{\text{basis functions}} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (3.18)$$

Σ' αυτήν την εξίσωση, οι συντελεστές $c_{\mu i}$ είναι οι (άγνωστοι) συντελεστές των μοριακών τροχιακών. Επειδή οι συναρτήσεις βάσης ϕ συνήθως αφορούν θέσεις σε σχέση με τους πυρήνες των ατόμων, αναφέρονται σαν ατομικά τροχιακά, και η εξίσωση 3.18 αναφέρεται ως γραμμικός συνδυασμός ατομικών τροχιακών (LCAO) [3,4].

3.3 Ενέργεια συσχέτισης

Όπως έχει φανεί από την μακροχρόνια χρήση τους οι υπολογισμοί Hartree-Fock καταλήγουν σε πολύ μεγάλες τιμές συνολικής ενέργειας των συστημάτων που μελετούνται. Αυτό μπορεί να γίνει κατανοητό, αναγνωρίζοντας ότι η προσέγγιση Hartree Fock οδηγεί σε αντικατάσταση των στιγμιαίων αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ανεξάρτητων ζευγών ηλεκτρονίων με ένα σύστημα όπου το κάθε ηλεκτρόνιο ξεχωριστά αλληλεπιδρά με ένα φορτισμένο νέφος που δημιουργείται από όλα τα άλλα ηλεκτρόνια. Η απώλεια αυτής της ελαστικότητας προκαλεί τα ηλεκτρόνια να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους σε μεγαλύτερο βαθμό από ότι στην πραγματικότητα, οδηγώντας σε τιμές απωστικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των ηλεκτρονίων που είναι πολύ μεγάλες. Γι αυτό και αυξάνεται κατά πολύ και η συνολική ενέργεια του, υπό μελέτη, συστήματος. Η οριακή ενέργεια Hartree Fock πρέπει να είναι μεγαλύτερη ή ίση (στην

ιδανική περίπτωση) με την ενέργεια που θα προέκυπτε από την αριθμητική λύση της εξίσωσης Schroedinger.

Η διαφορά ανάμεσα στην οριακή ενέργεια Hartree-Fock και στην ακριβή λύση της εξίσωσης Schroedinger ονομάζεται ενέργεια συσχέτισης. Το όνομα αυτό προκύπτει από την ιδέα ότι η κίνηση κάθε ηλεκτρονίου, αναγκαία, προσαρμόζεται ή συσχετίζεται με την κίνηση όλων των άλλων ηλεκτρονίων. Έτσι, κάθε περιορισμός που θα εμπόδιζε την ανεξάρτητη κίνηση των ηλεκτρονίων, θα μείωνε την ικανότητα τους να συσχετίζονται με τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια.

Το μέγεθος της ενέργειας συσχέτισης μπορεί να είναι πολύ μεγαλύτερο σε σχέση με τις κλασικές ενέργειες δεσμών και τις ενέργειες αντιδράσεων. Ωστόσο, ένα πολύ μεγάλο μέρος της συνολικής ενέργειας συσχέτισης μπορεί να μην επηρεάζεται από την μοριακή δομή, έτσι τα μοντέλα Hartree Fock, τα οποία ενέχουν πολύ μεγάλο σφάλμα όσον αφορά την ενέργεια συσχέτισης, μπορούν και μας δίνουν αρκετά καλά αποτελέσματα σε σχέση με ενέργειες αντιδράσεων, στιγμιαία δίπολα και γεωμετρίες ηρεμίας [5].

Με σημείο εκκίνησης την μέθοδο Hartree-Fock, μια σειρά από άλλες τεχνικές έχουν αναπτυχθεί. Οι τεχνικές αυτές συνήθως, ως σκοπό έχουν να περιγράψουν καλύτερα την ενέργεια συσχέτισης ώστε να πλησιάσουν το δυνατόν περισσότερο στην ακριβή αριθμητική λύση της εξίσωσης Schroedinger. Δύο από αυτές είναι η Configuration interaction και η θεωρία διαταραχών Moller-Plesset. Κάποιες άλλες τεχνικές εκτός από βελτιστοποίηση του όρου της ενέργειας συσχέτισης στην κυματοσυνάρτηση, χρησιμοποιούν και εμπειρικά δεδομένα για την μείωση του χρόνου και της υπολογιστικής ισχύος που απαιτούνται για τη διεξαγωγή των υπολογισμών. Μια μεγάλη ομάδα τέτοιων μεθόδων αποτελεί την Θεωρία Συναρτησιακής Πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT).

3.4 Θεωρία Συναρτησιακής Πυκνότητας (DFT)

Η DFT βασίζεται στην διαθεσιμότητα μιας ακριβούς λύσης για ένα εξιδανικευμένο πολυηλεκτρονιακό πρόβλημα, πιο συγκεκριμένα, για ένα αέριο ηλεκτρονίων ομοιόμορφης πυκνότητας. Το μέρος αυτής της λύσης που σχετίζεται μόνο με την ενέργεια ανταλλαγής και την ενέργεια συσχέτισης εξάγεται και ενσωματώνεται σε μια μεθοδολογία αυτοσυνεπούς πεδίου η οποία μοιάζει μ' αυτήν της μεθόδου Hartree-Fock. Επειδή οι νέοι όροι συσχέτισης και ανταλλαγής προκύπτουν από εξιδανικευμένα προβλήματα η DFT δεν πλησιάζει στην

αριθμητική λύση της εξίσωσης Schroedinger όπως οι configuration interaction και η Moller-Plesset. Οι μέθοδοι DFT μπορούν να θεωρηθούν και ως ένα σημείο εμπειρικές, επειδή ακριβώς ενσωματώνουν την λύση για το ιδανικό αέριο ηλεκτρονίων και άλλα εμπειρικά δεδομένα που είτε έχουν προκύψει υπολογιστικά, είτε πειραματικά. Αυτό που καθιστά τις μεθόδους DFT εξαιρετικά ενδιαφέρουσες και χρήσιμες είναι ότι μειώνουν σημαντικά το υπολογιστικό κόστος σε σχέση με όλες τις άλλες κβαντομηχανικές μεθόδους [6].

Η ενέργεια Hartree-Fock μπορεί να γραφτεί σαν ένα άθροισμα της κινητικής ενέργειας (E_T), της δυναμικής ενέργειας ηλεκτρονίων-πυρήνα (E_V), της κολουμπικής ενέργειας (E_J) και της ενέργειας ανταλλαγής (E_K):

$$E^{HF} = E_T + E_V + E_J + E_K \quad (3.19)$$

Οι τρεις πρώτοι όροι της ενέργειας Hartree-Fock μεταφέρονται όπως είναι στα μοντέλα DFT ενώ ο όρος ανταλλαγής αντικαθίσταται από τον όρο της ενέργειας συσχέτισης/ανταλλαγής (E_{XC}), η μορφή του οποίου προκύπτει από το αντίστοιχο πρόβλημα ιδανικού αερίου ηλεκτρονίων που έχει χρησιμοποιηθεί για να παραχθεί:

$$E^{DFT} = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \quad (3.19)$$

Εκτός από την κινητική ενέργεια όλοι οι άλλοι όροι εξαρτώνται από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα $\rho(r)$:

$$\rho(r) = 2 \sum_i^{orbitals} |\psi_i(r)|^2 \quad (3.20)$$

Τα τροχιακά ψ_i είναι, αυστηρώς, σε αναλογία με τα μοριακά τροχιακά της θεωρίας Hartree-Fock.

3.5 Σύνολα συναρτήσεων βάσης (Basis sets)

Ο γραμμικός συνδυασμός ατομικών τροχιακών (LCAO) απαιτεί τη χρήση συνόλων βάσης με έναν πεπερασμένο αριθμό καλά καθορισμένων συναρτήσεων με κέντρο, το κέντρο κάθε ατόμου[7]. Η προφανής επιλογή συναρτήσεων θα ήταν εκείνες που θα αντιστοιχούσαν περισσότερο στην αριθμητική λύση για το άτομο του υδρογόνου. Ωστόσο, η χρήση αυτών των

συναρτήσεων είχε μεγάλο υπολογιστικό κόστος κι έτσι οι πρώτοι αριθμητικοί υπολογισμοί έγιναν με τη χρήση τροχιακών τύπου Slater (Slater type orbitals, STOs), που ορίζονται ως:

$$\varphi(r, \theta, \varphi) = \frac{(2\zeta/\alpha_0)^{n+\frac{1}{2}}}{[(2n)!]^{\frac{1}{2}}} r^{n-1} e^{-\frac{\zeta r}{\alpha_0}} Y_l^m(\theta, \varphi) \beta \quad (3.21)$$

Τα n, m, l είναι οι συνήθεις κβαντικοί αριθμοί και το ζ είναι το ενεργό πυρηνικό φορτίο. Στα πρώτα χρόνια της υπολογιστικής χημείας τα STO χρησιμοποιήθηκαν κατά κόρον αλλά σταδιακά άρχισαν να εγκαταλείπονται γιατί οδηγούσαν σε πολύ δύσκολα, στην επίλυση, ολοκληρώματα. Τότε σιγά σιγά ξεκίνησε η χρήση συναρτήσεων Γκαουσιανού τύπου οι οποίες φάνηκε πως ελάττωναν σημαντικά το υπολογιστικό κόστος. Οι συναρτήσεις αυτές έχουν τη μορφή:

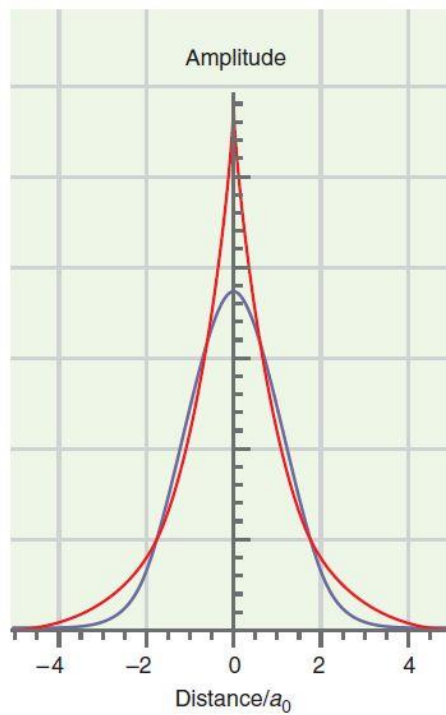
$$g_{ijk}(r) = N x^i y^j z^k e^{-ar^2} \quad (3.22)$$

Σ' αυτήν τη συνάρτηση τα x, y, z είναι οι συντεταγμένες θέσης ως προς τον πυρήνα ενός ατόμου και i, j, k είναι θετικοί ακέραιοι αριθμοί και το a είναι αριθμός που εξαρτάται από το είδος του τροχιακού. Ένα τροχιακού τύπου s (μηδενικής τάξης γκαουσιανή συνάρτηση) παράγεται αν θέσουμε $i = j = k = 0$. Τροχιακά τύπου p παίρνουμε όταν ένα από τα i, j, k ισούται με το ένα ενώ τα άλλα με το μηδέν ενώ για να παραχθούν τροχιακά d πρέπει $i + j + k = 2$. Πρέπει να σημειωθεί ότι μ' αυτόν τον τρόπο παράγονται 6 συναρτήσεις τύπου d , αλλά αν γίνουν οι κατάλληλοι συνδυασμοί των έξι συναρτήσεων τότε προκύπτουν 5 d -συναρτήσεις και μία με s συμμετρία.

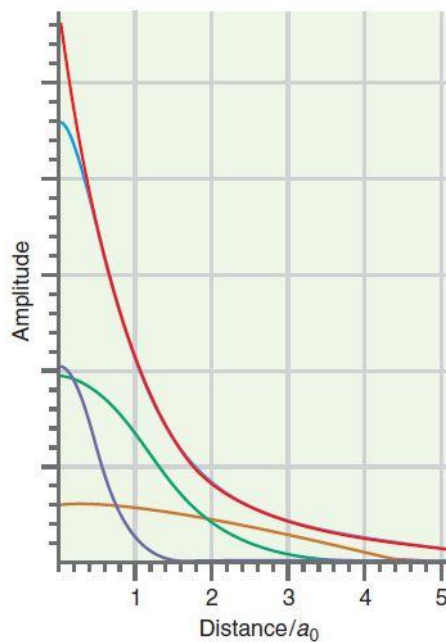
Οι γκαουσιανές συναρτήσεις οδηγούν σε εύκολα επιλύσιμα ολοκληρώματα. Με εξαίρεση τις ημιεμπειρικές μεθόδους, όλες οι πρακτικές κβαντομηχανικές μέθοδοι στις μέρες μας χρησιμοποιούν γκαουσιανές συναρτήσεις.

Με δεδομένη τη διαφορά στην ακτινική εξάρτηση των STO και των γκαουσιανών συναρτήσεων, θα έλεγε κανείς πως οι γκαουσιανές συναρτήσεις δεν είναι κατάλληλες για την περιγραφή ατομικών τροχιακών. Στην εικόνα 3.5 φαίνεται μια σύγκριση των μορφών των δύο συναρτήσεων. Η λύση σ' αυτό το πρόβλημα προκύπτει αν προσεγγίσουμε τα STOs σαν γραμμικό συνδυασμό γκαουσιανών συναρτήσεων με διαφορετικές τιμές a παρά με μία και μόνο γκαουσιανή συνάρτηση. Για παράδειγμα, στην εικόνα 3.6, φαίνεται η προσέγγιση ενός STO τύπου $1s$ με τη χρήση τριών γκαουσιανών συναρτήσεων. Βλέπουμε ότι παρόλο που στην περιοχή κοντά στον πυρήνα η προσέγγιση δεν είναι καλή, στην περιοχή όπου μπορούν να

δημιουργηθούν δεσμοί ($> 0.5a_0$) υπάρχει μεγάλη συνάφεια. Η προσέγγιση κοντά στον πυρήνα μπορεί να βελτιωθεί με τη χρήση περισσότερων γκαουσιανών συναρτήσεων.



Εικόνα 3.5: Μία τομή του $1s$ ατομικού τροχιακού του ατόμου του υδρογόνου (κόκκινο χρώμα) σε σύγκριση με μία γκαουσιανή συνάρτηση (μπλε χρώμα).



Εικόνα 3.6: Το ατομικό τροχιακό $1s$ του υδρογόνου μπορεί να περιγραφεί προσεγγιστικά με τη χρήση τριών γκαουσιανών συναρτήσεων με τιμές a και συντελεστές βελτιστοποιημένα ώστε να επιτυγχάνεται η καλύτερη δυνατή προσαρμογή.

3.5.1 Ελάχιστα σύνολα βάσης

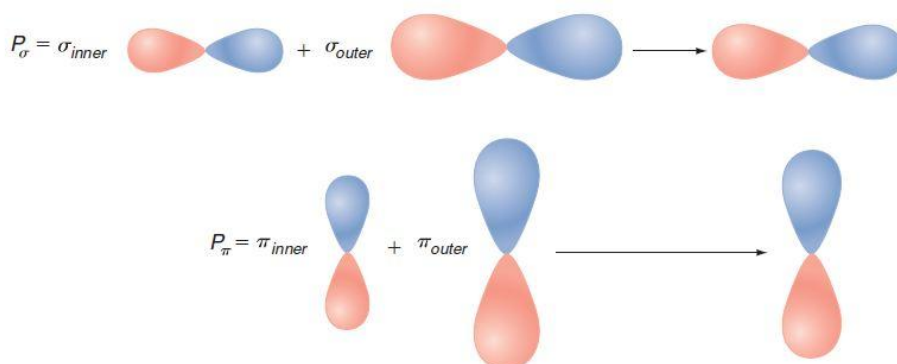
Παρόλο που δεν υπάρχει όριο στον μέγιστο αριθμό των συναρτήσεων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να περιγράψουν ένα άτομο, υπάρχει στον ελάχιστο. Ο ελάχιστος αριθμός συναρτήσεων που χρειάζονται είναι αυτός που απαιτείται για να περιγραφούν όλα τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου ενώ αυτό διατηρεί την, εκ φύσης, σφαιρική μορφή του. Η πιο απλή αντιπροσώπευση, η ελάχιστο σύνολο βάσης περιλαμβάνει μία μόνο συνάρτηση $1s$ για το υδρογόνο και το ήλιο, ένα σύνολο πέντε συναρτήσεων ($1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$) για τα στοιχεία από το λίθιο έως και το νέον, και ένα σύνολο εννιά συναρτήσεων ($1s, 2s, 2p_x, \dots, 3p_z$) για τα στοιχεία από το νάτριο έως το αργό. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι ενώ τα τροχιακά $2p$ δεν είναι κατηλειμμένα στα άτομα του λιθίου και του βηρυλλίου (και αντίστοιχα τα $3p$ στο νάτριο και το μαγνήσιο), είναι απαραίτητη η συμπερίληψη τους για την περιγραφή των δεσμών σε μοριακά συστήματα.

Από τα πιο χρησιμοποιημένα και μελετημένα σύνολα βάσεις που έχουν δημιουργηθεί είναι το STO-3G. Σ' αυτό κάθε μία από τις συναρτήσεις βάσεις αναπτύσσεται σαν συνδυασμός τριών γκαουσιανών συναρτήσεων., όπου οι τιμές των εκθετών των γκαουσιανών και ο γραμμικός συντελεστής έχουν καθοριστεί με βάση την καλύτερη προσαρμογή (fitting) των γκαουσιανών συναρτήσεων πάνω στην STO [4].

3.5.2 Σύνολα βάσης τύπου *split valence*

Μερικά από τα προβλήματα που δημιουργούνται με τη χρήση συνόλων βάσης μπορούν να αντιμετωπιστούν με τη χρήση δύο συνόλων συναρτήσεων βάσης σθένους: ένα εσωτερικό σύνολο (για τα εσωτερικά τροχιακά) το οποίο είναι πιο σφικτά συγκρατημένο και ένα εξωτερικό σύνολο πιο χαλαρά συγκρατημένο. Η διαδικασία επαναλήψεων που οδηγεί στην επίλυση των εξισώσεων Roothaan-Hall εξισορροπεί τα δύο αυτά σύνολα ανεξάρτητα το ένα από το άλλο, προσαρμόζοντας τους συντελεστές του κάθε μοριακού τροχιακού. Για παράδειγμα ο κατάλληλος γραμμικός συνδυασμός για να προκύψει ένα σ -δεσμικό μοριακό τροχιακό μπορεί να περιλαμβάνει έναν μεγάλο συντελεστή (σ_{inner}) που πολλαπλασιάζει τις εσωτερικές συναρτήσεις βάσης και έναν μικρό συντελεστή (σ_{outer}) που πολλαπλασιάζει τις εξωτερικές συναρτήσεις βάσης, ενώ το αντίστροφο θα ίσχυε για τη δημιουργία ενός π δεσμικού τροχιακού όπως φαίνεται στην εικόνα 3.7. Το γεγονός ότι οι τρεις καρτεσιανές συντεταγμένες

αντιμετωπίζονται διαφορετικά σημαίνει ότι το τελικό σχήμα που παίρνει το άτομο μέσα στο μόριο μπορεί να μην είναι σφαιρικό.

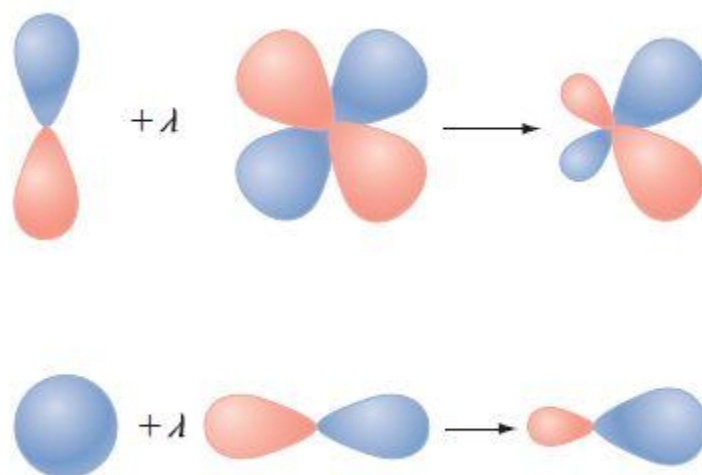


Εικόνα 3.7: Ένα σύνολο συναρτήσεων βάσης τύπου *split valence* επιτρέπει την κατανομή των ηλεκτρονίων να μην είναι σφαιρική.

Ένα *split-valence* σύνολο βάσης εκπροσωπεί τα εσωτερικά ατομικά τροχιακά με ένα σύνολο συναρτήσεων και τα εξωτερικά τροχιακά με δύο τουλάχιστον $1s$, $2s^i$, $2p_x^i$, $2p_y^i$, $2p_z^i$, $2s^o$, $2p_x^o$, $2p_y^o$, $2p_z^o$ για τα στοιχεία από το λίθιο έως το νέον και $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, $3s^i$, $3p_x^i$, ..., $3p_y^o$, $3p_z^o$ για τα στοιχεία από το νάτριο ως το αργό. Κάποια από τα πιο απλά *split-valence* σύνολα βάσης είναι, τα τύπου Pople, 3-21G και τα 6-31G. Κάθε εσωτερικό τροχιακό στο 3-21G αναπτύσσεται με τρεις γκαουσιανές συναρτήσεις, ενώ οι συναρτήσεις βάσης που αντιπροσωπεύουν τα εσωτερικά και εξωτερικά τροχιακά σθένους περιγράφονται με δύο και μία γκαουσιανές συναρτήσεις αντίστοιχα. Παρόμοια λειτουργεί και το 6-31G. Οι συντελεστές και οι εκθέτες των γκαουσιανών συναρτήσεων των 3-21G και 6-31G έχουν προσδιοριστεί με την ελαχιστοποίηση της ενέργειας για τις ατομικές θεμελιώδεις καταστάσεις με τη χρήση της μεθόδου Hartree-Fock[8].

3.5.3 Σύνολα βάσης που περιέχουν συναρτήσεις πόλωσης

Ένα άλλο πρόβλημα που περιέχουν τα σύνολα βάσης είναι είναι ότι οι συναρτήσεις βάσης είναι επικεντρωμένες στα άτομα κι όχι ανάμεσα στα άτομα. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να επιλυθεί με τη χρήση συναρτήσεων τύπου d στα στοιχεία των κύριων ομάδων (όπου τα τροχιακά σθένους είναι s και p). Αυτή η κίνηση επιτρέπει την μετατόπιση της κατανομής των ηλεκτρονίων μακριά από τον πυρήνα όπως φαίνεται στην εικόνα 3.8.



Εικόνα 3.8: Οι συναρτήσεις πόλωσης μετατοπίζουν το κέντρο της κατανομής των ηλεκτρονίων στην περιοχή που σχηματίζονται δεσμοί ανάμεσα στα άτομα.

Η συμπερίληψη πολωτικών συναρτήσεων βάσης μπορεί να γίνει αντιληπτή είτε με όρους υβριδικών τροχιακών, π.χ. pd και sp υβριδικά τροχιακά, ή εναλλακτικά σε όρους μιας δυναμοσειράς Taylor μιας συνάρτησης (οι d συναρτήσεις είναι οι πρώτες παράγωγοι των p και οι p οι πρώτες παράγωγοι των s).

Οι συναρτήσεις αυτές για τα σύνολα βάσης τύπου Pople συμβολίζονται είτε με έναν ή δύο αστερίσκους, είτε γράφοντας μέσα σε παρένθεση τις συναρτήσεις που έχουν προστεθεί. Για παράδειγμα, η πιο απλή περίπτωση είναι η $6-31G^*$, που δημιουργείται από το $6-31G$ προσθέτοντας μια ομάδα πολωτικών συναρτήσεων τύπου d που απεικονίζονται σαν μία γκαουσιανή συνάρτηση για κάθε άτομο, εκτός από το υδρογόνο. Άλλος τρόπος συμβολισμού του $6-31G^*$ είναι $6-31G(d)$ ενώ το $6-31G^{**}$ γράφεται και $6-31G(d, p)$ και σημαίνει ότι εκτός από τις d συναρτήσεις που προστέθηκαν σε κάθε άτομο προστέθηκαν και 3 p -τύπου συναρτήσεις σε κάθε υδρογόνο.

3.5.4 Σύνολα βάσης που εμπεριέχουν συναρτήσεις διάχυσης

Υπολογισμοί που περιλαμβάνουν ανιόντα, υπολογισμούς οξύτητας και υπολογισμοί για μόρια σε διεγερμένες στάθμες συχνά παρουσιάζουν ιδιαίτερα προβλήματα. Αυτό συμβαίνει επειδή μερικές φορές τα ηλεκτρόνια υψηλότερης ενέργειας σε τέτοια μόρια μπορεί να μην έχουν κάποια πολύ ισχυρή συνάφεια με κάποιο συγκεκριμένο άτομο. Σ' αυτές τις περιπτώσεις τα

σύνολα βάσης πρέπει να συμπληρώνονται με συναρτήσεις διάχυσης s- ή p- τύπου για όλα τα άτομα εκτός των υδρογόνων.

Ο συμβολισμός αυτών των συναρτήσεων γίνεται με την προσθήκη ενός σταυρού στο σύνολο βάσης. Για παράδειγμα 6-31+G(d), ενώ δύο σταυροί, 6-31++G(d), σημαίνει ότι προστέθηκαν συναρτήσεις διάχυσης και στα άτομα του υδρογόνου.

3.6 Άλλες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στην υπολογιστική χημεία.

3.6.1 Ημιεμπειρικές μέθοδοι

Το κόστος της πραγματοποίησης ενός Hartree-Fock υπολογισμού αυξάνει κανονικά σύμφωνα με την τέταρτη δύναμη του αριθμού των συναρτήσεων βάσης. Αυτό προκύπτει από τον αριθμό των διηλεκτρονιακών ολοκληρωμάτων που χρειάζονται για να σχηματιστεί η μήτρα Fock. Οι ημιεμπειρικές μέθοδοι μειώνουν το κόστος των υπολογισμών μειώνοντας τον αριθμό αυτών των ολοκληρωμάτων.

Το πρώτο βήμα για τη μείωση του υπολογιστικού κόστους είναι να ασχοληθούμε αποκλειστικά και μόνο με τα ηλεκτρόνια σθένους. Τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών τροχιακών είτε μειώνονται μειώνοντας τον πυρηνικό φορτίο ή μοντελοποιούνται με τη χρήση συναρτήσεων που περιγράφουν συνολικά την απωστική δύναμη τους ταυτόχρονα με την ελκτική του πυρήνα. Περαιτέρω, χρησιμοποιείται μόνο ένα σύνολο βάσης (το ελάχιστο σύνολο βάσης) για τα ηλεκτρόνια σθένους.

Έχουν αναπτυχθεί διάφορες ημιεμπειρικές μέθοδοι με βάση τις παραπάνω παραδοχές. Υπάρχουν οι NDDO (neglect of diatomic differential overlap), οι INDO (intermediate neglect of differential overlap), οι CNDO (complete neglect of differential overlap), οι MINDO (modified intermediate neglect of differential overlap) και οι MNDO (modified neglect of diatomic differential overlap) [4].

Στις MNDO μεθόδους περιλαμβάνονται οι AM1 και η PM3 οι οποίες είναι παραμετροποιήσεις του μοντέλου NDDO όπου η παραμετροποίηση έχει γίνει με όρους ατομικών μεταβλητών. Κάθε μία απ' αυτές τις μεθόδους χρησιμοποιεί μόνο s και p συναρτήσεις Slater για την περιγραφή των τροχιακών των ηλεκτρονίων σθένους με εκθέτες ζ_s και ζ_p . [9]

Μερικοί γνωστοί περιορισμοί των μεθόδων αυτών είναι:

1 τα άτομα αζώτου με υβριδισμό sp^3 εμφανίζονται με σχήμα πυραμίδας ενώ τα πειραματικά δεδομένα δεν συμφωνούν μ' αυτό

2 οι δεσμοί υδρογόνου εμφανίζονται μικρότεροι κατά περίπου 0.1Å

3 υπολογισμοί που περιλαμβάνουν μέταλλα δεν πετυχαίνουν συνήθως, επειδή δεν υπάρχει αντίστοιχη παραμετροποίηση των μεθόδων αυτών κλπ

3.6.2 Μοριακή μηχανική

Ο μεγαλύτερος περιορισμός των ab initio κβαντομηχανικών μεθόδων είναι το περιορισμένο μέγεθος των μορίων που μπορούν να μοντελοποιηθούν, ακόμα και στα μεγαλύτερα υπολογιστικά συστήματα. Οι ημιεμπειρικοί υπολογισμοί μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τα μεγάλα οργανικά μόρια αλλά κι αυτοί γίνονται εξαιρετικά απαιτητικοί όταν το υπό μελέτη σύστημα είναι πολύ μεγάλο, όπως π.χ. τα βιολογικά συστήματα. Αν ένα σύστημα είναι τόσο μεγάλο που καμία κβαντομηχανική μέθοδος δεν είναι δυνατό να το επιλύσει τότε συνήθως χρησιμοποιούνται τεχνικές της μοριακής μηχανικής [10].

Η έκφραση της ενέργειας στην μοριακή μηχανική αποτελείται από μια απλή αλγεβρική εξίσωση για ένα σύστημα. Δεν χρησιμοποιεί κυματοσυναρτήσεις ή εκφράσεις της ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Οι σταθερές και οι συντελεστές σ' αυτήν την εξίσωση υπολογίζονται είτε πειραματικά, είτε με χρήση ab initio μεθόδων. Ένα σετ τέτοιων αλγεβρικών εξισώσεων με τις υπολογισμένες σταθερές τους αποκαλείται πεδίο δυνάμεων (force field). Η θεμελιώδης παραδοχή της μοριακής μηχανικής είναι η μεταφορικότητα των παραμέτρων. Με άλλα λόγια, η μεταβολή στην ενέργεια που σχετίζεται με μία μοριακή κίνηση, π.χ. το τέντωμα ενός δεσμού C-C θα είναι ίδια σε όλα τα μόρια. Έτσι προκύπτουν πολύ απλοί υπολογισμοί που μπορούν να εφαρμοστούν σε πολύ μεγάλα μοριακά συστήματα.

Για να γίνει σωστός υπολογισμός ενός συστήματος και η δυνατότητα μεταφοράς των παραμέτρων να αποτελεί μια καλή περιγραφή του συστήματος, τα πεδία δυνάμεων χρησιμοποιούν διάφορους ατομικούς τύπους. Αυτό σημαίνει ότι ένα άτομο άνθρακα με υβριδισμό sp^3 περιγράφεται με διαφορετικό τρόπο απ' ότι ένα άτομο με υβριδισμό sp^2 κλπ. για παράδειγμα, συνήθως τα άτομα άνθρακα που ανήκουν σε αρωματικούς δακτυλίους αντιμετωπίζονται διαφορετικά σε σχέση με άλλα sp^2 άτομα άνθρακα. Μερικά δυναμικά πεδία έχουν διαφορετικές παραμέτρους ακόμα και για άτομα που ανήκουν σε διαφορετικές λειτουργικές ομάδες. Η έκφραση της ενέργειας αποτελείται από ένα σύνολο απλών αλγεβρικών εξισώσεων. Αυτές οι εξισώσεις περιγράφουν διάφορες απόψεις του συστήματος που μελετάται,

όπως η έκταση των δεσμών, η κάμψη των δεσμών η περιστροφή, οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις κλπ (πίνακας 3.1). Τα πεδία δυνάμεων διαφέρουν ως προς τον αριθμό των όρων που περιγράφουν την ενέργεια, την πολυπλοκότητα των όρων αυτών και στο πως έχουν αποκτηθεί οι σταθερές.

Πίνακας 3.1: Κάποιες από τις κλασσικές αλγεβρικές εξισώσεις που χρησιμοποιούνται στις μεθόδους πεδίων δυνάμεων

TABLE 6.1 Common Force Field Terms

Name	Use	Energy Term
Harmonic	Bond stretch	$k(l - l_0)^2$
Harmonic	Angle bend	$k(\theta - \theta_0)^2$
Cosine	Torsion	$k[1 + \cos(n\theta)]$
Leonard-Jones 6-12	van der Waals	$4k \left(\frac{A}{r}\right)^{12} - \left(\frac{B}{r}\right)^6$
Leonard-Jones 10-12	van der Waals	$4k \left(\frac{A}{r}\right)^{12} - \left(\frac{B}{r}\right)^{10}$
Coulomb	Electrostatic	$\frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$
Taylor	Stretch-bend	$k(\theta - \theta_0)[(l_1 - l_{1_0})(l_2 - l_{2_0})]$
Morse	Bond stretch	$D_e[1 - e^{-\alpha(l-l_0)}]^2$

l -bond length.

θ -bond angle.

k, α, A, B -constants particular to the elements in a certain hybridization state.

n -an integer.

r -nonbond distance.

q -charge.

D_e -dissociation energy.

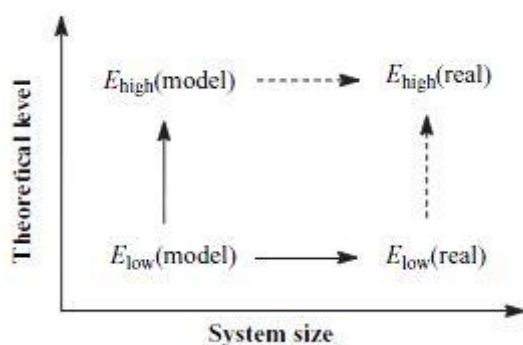
3.7 Μέθοδοι QM/MM

Οι διάφορες υπολογιστικές μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί έχουν διάφορα μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα όπως έχει περιγραφεί και παραπάνω. Οι κβαντομηχανικές μέθοδοι μπορούν να υπολογίσουν και να μοντελοποιήσουν διάφορες ιδιότητες με μεγάλη ακρίβεια, αλλά για μικρά συστήματα, ενώ οι ημιεμπειρικές και η μοριακή μηχανική μπορούν να προσομοιώσουν μεγάλα συστήματα πολύ γρήγορα, αλλά με μεγάλο σφάλμα. Έχει αποδειχτεί ότι είναι δυνατό να γίνει συνδυασμός δύο ή και περισσότερων από τις παραπάνω μεθόδους. Σκοπός του συνδυασμού

αυτού είναι η προσομοίωση μεγάλων συστημάτων, των οποίων το μεγαλύτερο μέρος προσομοιώνεται με χαμηλού επιπέδου θεωρία ενώ το κομμάτι που παρουσιάζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον με υψηλότερου επιπέδου θεωρία. Αυτού του τύπου οι υπολογισμοί ονομάζονται QM/MM.

3.7.1 Η μεθοδολογία ONIOM

Η αντίληψη της ανάμιξης μεθόδων διαφορετικής ακρίβειας έχει γενικευτεί με τη μεθοδολογία ONIOM (our own n-layered integrated molecular orbital molecular mechanics), η οποία μπορεί να περιλαμβάνει έως και τρία διαφορετικά επίπεδα υπολογισμού [4]. Η πρώτη μορφή της μεθόδου ONIOM χρησιμοποιούσε μόνο μοριακή μηχανική για την περιγραφή της ενέργειας στη διεπιφάνεια μεταξύ των διαφορετικών επιπέδων θεωρίας, αλλά στις τελευταίες εκδόσεις της περιλαμβάνεται και ενσωμάτωση της ηλεκτρονικής ενέργειας. Η ONIOM χρησιμοποιεί ένα σύστημα εξαγωγής της ενέργειας το οποίο βασίζεται στην εικασία της προσθετικότητας σε αναλογία και με άλλες QM/MM μεθόδους (CBS, Gn και Wn). Για ένα σύστημα δύο επιπέδων θεωρίας το μικρό μέρος (model) υπολογίζεται και στο υψηλό και στο χαμηλό επίπεδο θεωρίας, ενώ το μεγάλο (real) μέρος του συστήματος υπολογίζεται στο χαμηλό επίπεδο θεωρίας. Το αποτέλεσμα για το πραγματικό σύστημα σε υψηλό επίπεδο θεωρίας εκτιμάται προσθέτοντας τη διαφορά μεταξύ των δύο επιπέδων θεωρίας για το μικρό (model) σύστημα στην τιμή του χαμηλού επιπέδου θεωρίας για ολόκληρο το πραγματικό σύστημα όπως φαίνεται στην εικόνα 3.9.



Εικόνα 3.9: Απεικόνιση της μεθόδου της εξαγωγής της ενέργειας ONIOM

$$E_{\text{ONIOM}}(\text{real system, high layer}) =$$

$$E_{\text{high level}}(\text{model system}) - E_{\text{low level}}(\text{model system})$$

$$+ E_{\text{low level}}(\text{real system}) \quad (3.23)$$

Παρόμοιος είναι ο τρόπος που χρησιμοποιείται και για την εξαγωγή της ONIOM ενέργειας για συστήματα με πάνω από δύο επίπεδα θεωρίας. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι μπορούν να παραχθούν παράγωγοι απευθείας από το μοντέλο ONIOM και γι αυτό και μπορούν να γίνουν υπολογισμοί βελτιστοποίησης γεωμετρίας και δονητικής ανάλυσης χρησιμοποιώντας την μεθοδολογία ONIOM.

Βιβλιογραφία

1. D. G. Truhlar, Ed., Plunum, Potential Energy Surfaces and Dynamics Calculations New York 1981
2. M. L. McKee, M. Page, Rev. Comput. Chem. 4 1993 35
3. T. Engel, Quantum Chemistry and spectroscopy, 3rd ed. PEARSON 2013
4. F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry John Wiley & Sons, New York 1999
5. S. Wilson, Electron Correlation in Molecules Clarendon, Oxford 1984
6. W. Koch, M. C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory Wiley-VCH, Weinheim 2000
7. P. W. Atkins, R. S. Friedman, Molecular Quantum Mechanics Oxford, Oxford (1997)
8. J. Simons, J. Nichols, Quantum Mechanics in Chemistry Oxford, Oxford (1997)
9. J. J. P. Stewart, Encycl. Comput. Chem. 3, 2080 (1998)
10. U. Burkert, N. L. Allinger, Molecular Mechanics American Chemical Society, Washington (1982)

Κεφάλαιο 4 Λογισμικό και μοντέλα προσομοίωσης

Το πρώτο βήμα για την υπολογιστική διερεύνηση των ετερογενών αντιδράσεων σε ζεόλιθους είναι να επιλέξουμε ένα μοντέλο συσσωματώματος για την προσομοίωση του τοπικού περιβάλλοντος γύρω από το ζεολιθικό πρωτόνιο. Για το σχεδιασμό των μοντέλων προσομοίωσης (τύπου free cluster) και την δημιουργία των input files για την αναλυτική τους περιγραφή, (εισάγοντας τις καρτεσιανές συντεταγμένες των ατόμων που τα απαρτίζουν), χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό GaussView 5 [2], ενώ για την διεξαγωγή των θεωρητικών υπολογισμών που αφορούν την προσρόφηση των χλωροφαινολών στην ζεολιθική επιφάνεια, χρησιμοποιήθηκε η σουίτα προγραμμάτων Gaussian 03 [1]. Τα δυο μοντέλα προσομοίωσης του υπό μελέτη συστήματος που επιλέχθηκαν για την πραγματοποίηση της θεωρητικής μας μελέτης, είναι διαφορετικών διαστάσεων και συμβολίζονται με τους διεθνείς τύπους 20T και 38T. Οι συμβολισμοί αυτοί σχετίζονται με τον αριθμό των τετραεδρικών ομάδων Si και Al στο cluster. Η ζεολιθική δομή του φωγιαζίτη που χρησιμοποιήθηκε προήλθε από το αρχείο κρυσταλλογραφικών δεδομένων (crystallographic information file, cif) IZA. Όλοι οι υπολογισμοί, που αναφέρονται στο ζεολιθικό μοντέλο 38T, έλαβαν χώρα στο cluster 'Aloissos', υπολογιστική μηχανή του τομέα φυσικοχημείας του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, ενώ για το μοντέλο μικρότερων διαστάσεων 20T, χρησιμοποιήθηκε το εργαστήριο φυσικοχημείας του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Εκτός από την προσρόφηση των χλωροφαινολών, μελετήσαμε προκαταρκτικά και την προσρόφηση κάποιων άλλων μορίων (της μεθανόλης και της φαινόλης) για τα οποία υπάρχουν γνωστά δεδομένα στη βιβλιογραφία, ώστε να διαπιστώσουμε αν τα μοντέλα και τα επίπεδα θεωρίας που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της εργασίας αυτής, δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα. Τα μοντέλα των μορίων αυτών σχεδιάστηκαν, όπως και στην περίπτωση των χλωροφαινολών, με τη χρήση του λογισμικού Gauss view 5.

Η μεθοδολογία που ακολουθήσαμε για τη δημιουργία των θεωρητικών μοντέλων ήταν αυτή των free cluster. Η μεθοδολογία αυτή εφαρμόζεται όταν θέλουμε να μοντελοποιήσουμε μεγάλα μοριακά συστήματα (πολυμερή, βιολογικά μόρια, κρυστάλλους, υάλους κλπ). Σύμφωνα μ' αυτή τη μεθοδολογία, αντί να μοντελοποιήσουμε ολόκληρο το μοριακό σύστημα (το οποίο θα ήταν υπολογιστικά αδύνατο), επιλέγουμε ορισμένα τμήματα (cluster), τα οποία θεωρούμε πως διατηρούν κάποιες από τις ιδιότητες του συστήματος που θέλουμε να

μελετήσουμε. Για παράδειγμα, για να προσομοιώσουμε ένα πολυμερές μπορούμε να «κόψουμε» ένα κομμάτι της πολυμερικής αλυσίδας το οποίο να αποτελείται από ένα έως και λίγα μονομερή. Στην περίπτωση ενός κρυσταλλικού υλικού, όπως οι ζεόλιθοι, μπορούμε να απομονώσουμε διάφορα «θραύσματα» από αρχεία cif και έτσι να μελετήσουμε τις ιδιότητες του ζεόλιθου ανάλογα με την τοπολογία του κάθε ένα από αυτά. Όταν στο cluster, μετά την αποκοπή του από το μεγάλο μοριακό σύστημα, υπάρχει περίσσεια φορτίου, τότε χρησιμοποιούμε για τερματικά άτομα (στη θέση των ατόμων που «κόψαμε» το cluster για να ισοσταθμίσουμε το φορτίο), άτομα υδρογόνου. Τα άτομα αυτά τοποθετούνται στην κατεύθυνση του δεσμού που «κόπηκε» συνεισφέροντας κατά ένα μόνο ηλεκτρόνιο κι έτσι διευκολύνουμε τους υπολογισμούς.

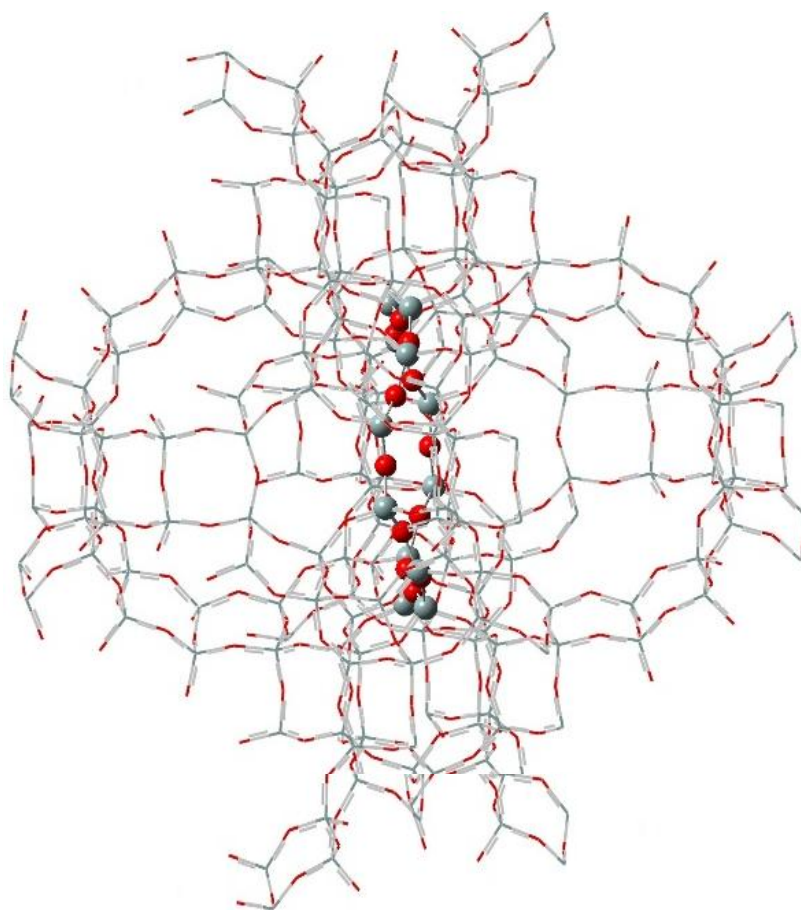
Η πιο απλή μορφή cluster που χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά κατά την θεωρητική μελέτη όξινων ζεόλιθων σε ένα επίπεδο θεωρίας, ήταν ένα απομονωμένο αργιλικό τετράεδρο. Ωστόσο, πιο συνήθης είναι η χρήση των clusters 2T, 3T, και 5T επειδή δεν είναι απαιτητικά (υπολογιστικά) και επί πλέον έχουν δείξει πολύ καλά ποιοτικά αποτελέσματα σχετικά με τα χαρακτηριστικά κάποιων συστημάτων όπως αυτά αποτυπώνονται στη αντίστοιχη βιβλιογραφία [3-5]. Στην πιο πρόσφατη όμως βιβλιογραφία, έχουν αρχίσει και χρησιμοποιούνται και ολόκληροι δακτύλιοι [6,7].

Με τη χρήση της ONIOM μεθοδολογίας μπορούμε να προσομοιώσουμε clusters, πολύ μεγαλύτερα των 5T ή των δακτυλίων. Με τη μεθοδολογία αυτή χωρίζουμε το μοριακό μας σύστημα σε τμήματα, συνήθως 2 ή 3, που το καθένα αντιμετωπίζεται υπολογιστικά σε διαφορετικό επίπεδο. Το ενεργό τμήμα του ζεόλιθου, συνήθως το όξινο κέντρο και κάποια τετράεδρα γύρω από αυτό, προσομοιώνονται σε υψηλό επίπεδο θεωρίας ενώ τα υπόλοιπα, (το εγγύτερο και ευρύτερο περιβάλλον) σε χαμηλότερα επίπεδα θεωρίας. Επί πλέον με τη χρήση της ONIOM μεθοδολογίας πετυχαίνουμε την περιγραφή μεγάλου εύρους αλληλεπιδράσεων (π.χ. στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις), μέσα στα κανάλια ή τους κλωβούς ενός ζεόλιθου.

Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 2, μια από τις ζεολιθικές δομές με μεγάλο εύρος εφαρμογών, είναι αυτή του φωγιαζίτη. Διάφορες μορφές του ζεόλιθου αυτού (όπως οι ζεόλιθοι X και Y) βρίσκουν εφαρμογή σε προσροφητικές και καταλυτικές διεργασίες. Στη δική μας περίπτωση το ερευνητικό ενδιαφέρον εστιάζεται στη θεωρητική μελέτη της προσρόφησης των μονοχλωριωμένων φαινολών σε μια ζεολιθική δομή πρωτονιωμένου φωγιαζίτη με ένα όξινο Bronsted κέντρο.

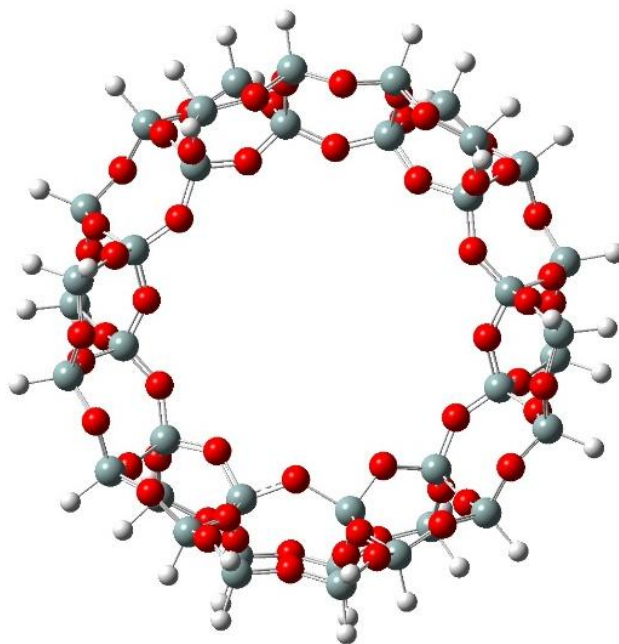
4.1 Σχεδιασμός του cluster HFAU

Για τον σχεδιασμό της ζεολιθικής δομής, όπως έχουμε ήδη αναφέρει, έγινε χρήση της βάσης κρυσταλλογραφικών δεδομένων IZA. Το αρχείο που χρησιμοποιήσαμε ήταν τύπου .cif, με περιεχόμενο τη δομή της μοναδιαίας κυψελίδας του φωγιαζίτη, εικόνα 4.1.

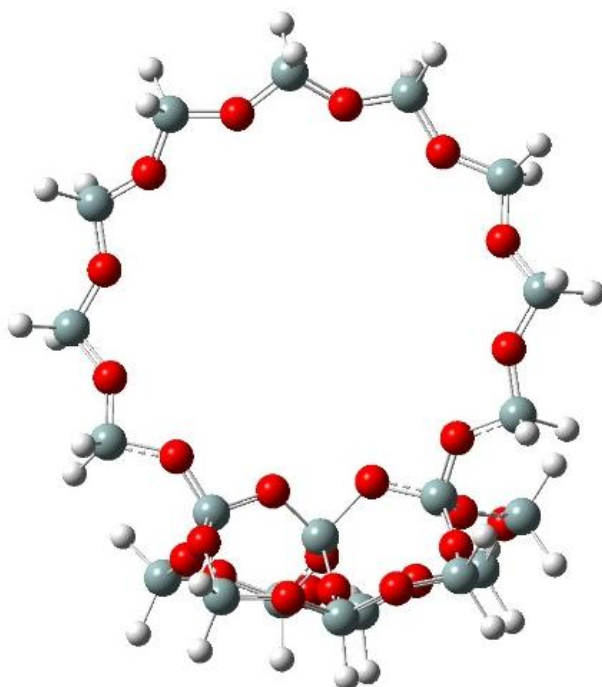


Εικόνα 4.1: Η μοναδιαία κυψελίδα του ζεόλιθου τύπου FAU. Φαίνονται οι δύο κλωβοί σοδαλίτη και ανάμεσα τους ο δωδεκαμελής δακτύλιος (σφαίρες) που τους συνδέει.

Μετά από την επεξεργασία της παραπάνω δομής, με το λογισμικό Gaussview 5, προέκυψαν τα cluster 38T (38 πυριτικά τετράεδρα) και 20T (20 πυριτικά τετράεδρα), εικόνες 4.2 και 4.3 αντίστοιχα.



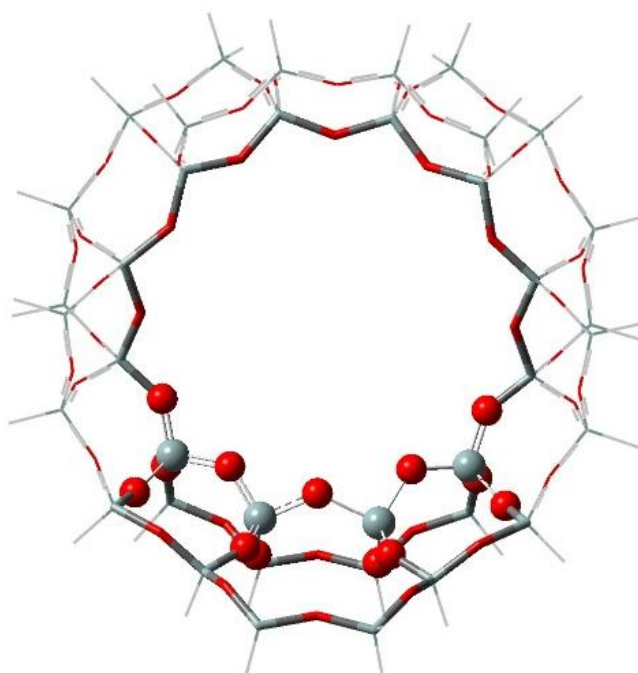
Εικόνα 4.2: Το cluster 38T (38 πυριτικά τετράεδρα)



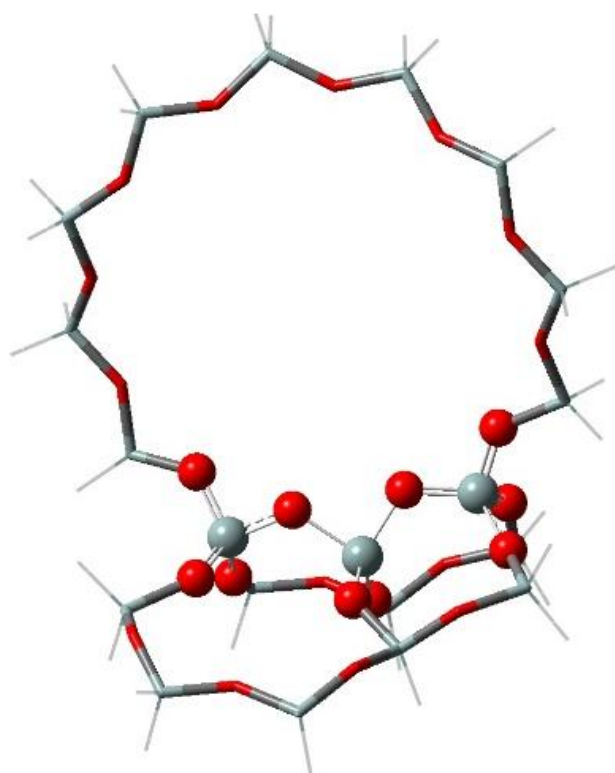
Εικόνα 4.3: Το cluster 20T

Για την εφαρμογή της ONIOM μεθοδολογίας τα cluster αυτά χωρίστηκαν σε τμήματα, ώστε να μπορούμε να αντιστοιχίσουμε τα διαφορετικά επίπεδα θεωρίας για το καθένα. Στις εικόνες 4.4 και 4.5 φαίνεται ο διαχωρισμός των δυο επιλεγμένων μοντέλων 38T και 20T σε τρία

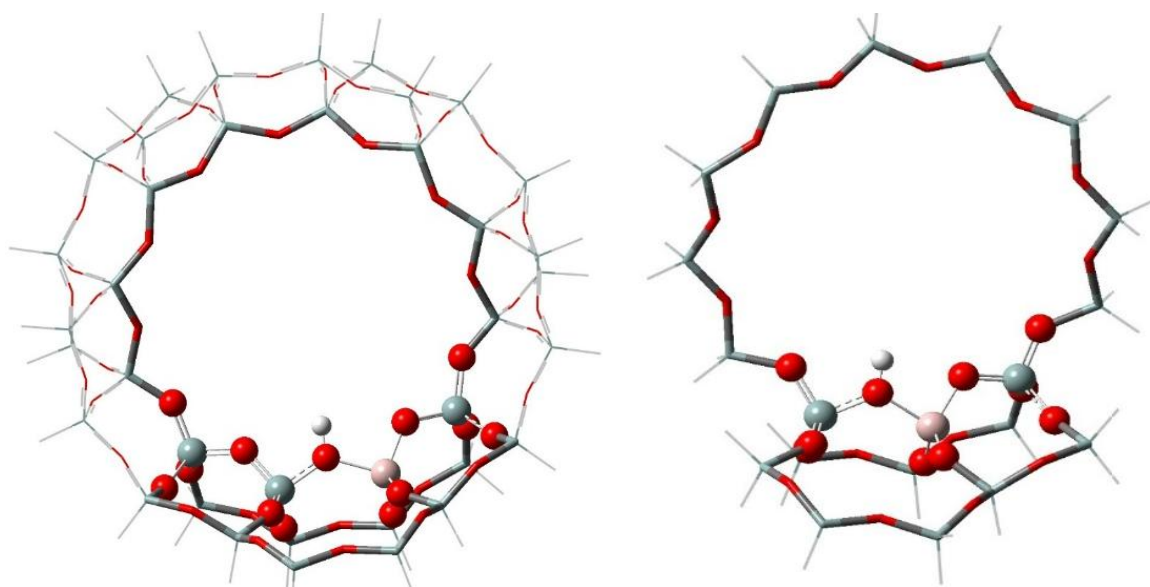
τιμήματα που διακρίνονται μεταξύ τους με τρεις διαφορετικούς σχηματισμούς: σύρματα, ράβδους και σφαίρες. Στο τμήμα του cluster που παριστάνεται με σφαίρες, εφαρμόστηκαν κβαντομηχανικές μέθοδοι και αντιστοιχεί στο υψηλότερο επίπεδο θεωρίας, στο μεσαίο που παριστάνεται με ράβδους ημειμπειρικές ή κβαντομηχανικές με τη χρήση του ελάχιστου συνόλου συναρτήσεων βάσης (STO-3G) και στο κατώτερο με τον συρμάτινο σχηματισμό, το πεδίο δυνάμεων UFF (Universal Force Field). Για τη δημιουργία του όξινου κέντρου ένα τετράεδρο πυριτίου αντικαταστάθηκε σε κάθε cluster με ένα τετράεδρο αργιλίου στο οποίο προστέθηκε για αντισταθμιστικό κατιόν ένα άτομο υδρογόνου (εικόνα 4.6).



Εικόνα 4.4: Το cluster 38T χωρισμένο σε 3 επίπεδα.



Εικόνα 4.5: Το cluster 20T χωρισμένο σε τρία τμήματα που αντιστοιχούν σε τρεις διαφορετικούς συμβολισμούς (σφαίρες, ράβδοι και σύρματα)



Εικόνα 4.6: Τα 38T (αριστερά) και 20T (δεξιά) με μια όξινη Brønsted θέση.

Για τη διευκόλυνση των υπολογισμών εύρεσης της γεωμετρίας ελάχιστης ενέργειας αλλά και την αποτροπή κατάρρευσης της δομής του ζεολιθικού πλέγματος, οι συντεταγμένες των ατόμων που αφέθηκαν ελεύθερες για βελτιστοποίηση, ήταν αυτές του ενεργού τμήματος, ενώ των υπολοίπων ατόμων, παρέμειναν παγωμένες στην αρχική τιμή των κρυσταλλογραφικών τους συντεταγμένων. Η ελευθερία μετακίνησης των ατόμων αυτών, προσεγγίζει κάπως και την πραγματική συμπεριφορά των ζεόλιθων, οι πόροι των οποίων, έχει φανεί πως παρουσιάζουν αρκετά μεγάλη ευκαμψία όταν μέσα τους εισχωρούν μεγάλα μόρια [8,9].

Από τη δεκαετία του 2000 και μετά έχει υπάρξει αρκετά μεγάλος όγκος δημοσιεύσεων, στον τομέα της υπολογιστικής χημείας, που αφορά την προσρόφηση διαφόρων μορίων και τη μελέτη των αντιδράσεων τους μέσα σε ζεολιθικά υλικά. Οι μέθοδοι που έχουν χρησιμοποιηθεί αφορούν όλο το εύρος της θεωρητικής χημείας. Αυτό οφείλεται στο ότι, πλέον, υπάρχει ανάγκη για την βαθύτερη κατανόηση των διαφόρων μηχανισμών που διέπουν τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια ζεολίθων. Η κατανόηση αυτή οδηγεί στη βελτιστοποίηση των μέχρι τώρα εφαρμοζόμενων διεργασιών που κάνουν χρήση τέτοιων υλικών, καθώς και στο σχεδιασμό νέων διεργασιών και υλικών, οικονομικότερων στην κατασκευή και εφαρμογή, με μεγαλύτερες αποδόσεις και φιλικότερων προς το περιβάλλον.

Ένα μεγάλο κομμάτι αυτής της έρευνας αφορά τους όξινους ζεόλιθους, οι οποίοι κατέχουν πολύ σημαντική θέση στις καταλυτικές διεργασίες της πετροχημείας. Οι δύο πιο καλά μελετημένες δομές είναι αυτή του MFI και του FAU.

Στην παρούσα εργασία, ο σκοπός μας είναι να διερευνήσουμε την προσρόφηση ρύπων (φαινόλη, γλωροφαινόλες) μέσα σε έναν όξινο ζεόλιθο, ο οποίος μπορεί στην συνέχεια να συμβάλει καταλυτικά στην αποδόμησή τους. Το μέγεθος των καναλιών του FAU έχει φανεί πως είναι αρκετό για την προσρόφηση κυκλικών ενώσεων [7-9], ενώ η πολικότητα (συγκέντρωση αρνητικού φορτίου στο οξυγόνο του υδροξειλίου τους) και η ικανότητα των φαινολών να σχηματίζουν ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου καθιστά την όξινη μορφή του κατάλληλη για την καταλυτική τους διάσπαση. Επίσης, κάποιος ακόμα λόγος για τους οποίους επιλέχθηκε ο όξινος ζεόλιθος δομής FAU, είναι το μικρό σχετικά κόστος κατασκευής του, ο εύκολος έλεγχος των φυσικοχημικών του ιδιοτήτων μέσω του ελέγχου του λόγου Si/Al καθώς και η μεγάλη ποσότητα δεδομένων, πειραματικών και θεωρητικών που υπάρχουν γι αυτόν.

Η επιλογή του συσσωματώματος έγινε με βάση τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά. Ο δωδεκαμελής δακτύλιος που επιλέχθηκε είναι χαρακτηριστικό δομικό στοιχείο του φωγιαζίτη και λόγω της γεωμετρίας του, είναι κατάλληλο για την μελέτη αντιδράσεων κυκλικών

ενώσεων μέσα σ' αυτό εικόνα 4.1. Για την καλύτερη προσομοίωση των μακρινών αλληλεπιδράσεων του προσροφούμενου μορίου με το ζεολιθικό περιβάλλον, εκτός από τον δωδεκαμελή δακτύλιο διατηρήθηκαν και κάποια τετράεδρα γύρω του, όσον αφορά το 38T cluster, όπως και κάποια τετράεδρα γύρω από το ενεργό κέντρο του cluster 20T.

Συνοψίζοντας μπορούμε να πούμε ότι για τη μελέτη της προσρόφησης των χλωροφαινολών στην ζεολιθική επιφάνεια στην περίπτωση του 38T cluster, χρησιμοποιήθηκαν τρία επίπεδα θεωρίας που αντιστοιχούν στα τρία τμήματα που ορίσαμε. Συγκεκριμένα για το ενεργό τμήμα που αντιστοιχεί στο υψηλό επίπεδο, χρησιμοποιήθηκε το υβριδικό συναρτησιοειδές B3LYP της οικογένειας των DFT μεθόδων, με σύνολο βάσης το 6-31+G(d,p), για το τμήμα που αντιστοιχεί στο μεσαίο επίπεδο εφαρμόσαμε τη θεωρία Hartree-Fock με το ελάχιστο σύνολο βάσης STO-3G, ενώ το τμήμα που αντιστοιχεί στο χαμηλό επίπεδο, αντιμετωπίστηκε υπολογιστικά με μοριακή μηχανική εφαρμόζοντας το πεδίο δυνάμεων UFF. Ο συνδυασμός αυτών των μεθόδων συμβολίζεται ONIOM3-B3LYP/6-31+G(d,p):HF/STO-3G:UFF. Η επιλογή του υψηλού επιπέδου θεωρίας έγινε με βάση έρευνες που έχουν διεξαχθεί και έχουν δείξει ότι η μέθοδος B3LYP σε συνδυασμό με το σύνολο βάσης 6-31+G(d,p) μας δίνει αρκετά καλά αποτελέσματα όσον αφορά μήκη δεσμών, γωνίες καθώς και συχνότητες δόνησης για μόρια οργανικών ενώσεων. Επί πλέον ο παραπάνω συνδυασμός περιγράφει ικανοποιητικά τους δεσμούς υδρογόνου, και μας προσφέρει την δυνατότητα να έχουμε μια πολύ καλή εικόνα για τις ενέργειες και ενθαλπίες προσρόφησης οργανικών μορίων σε ζεόλιθους. Το δεύτερο επίπεδο επιλέχθηκε με βάση την περιορισμένη υπολογιστική ισχύ και χρόνο που είχαμε στη διάθεσή μας προκειμένου να ολοκληρώσουμε τους υπολογισμούς. Γενικά όμως, η θεωρία Hartree-Fock, είναι παρόμοιας ακρίβειας με την B3LYP στην περιγραφή μακρινών αλληλεπιδράσεων επειδή και οι δύο μέθοδοι αδυνατούν να περιγράψουν αρκετά καλά μακρινές ασθενείς αλληλεπιδράσεις [6]. Για το κατώτερο θεωρητικό επίπεδο επιλέχθηκε το πεδίο δυνάμεων UFF επειδή είναι αυτό που έχει παραμετροποιηθεί για τα περισσότερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα και επίσης είναι αυτό που ενσωματώνει στους υπολογισμούς και δεν αγνοεί τις μακρινές ασθενείς αλληλεπιδράσεις.

Τέλος, για το 20T cluster χρησιμοποιήθηκε ο συνδυασμός μεθόδων με τον συμβολισμό ONIOM3(B3LYP/6-31+G(d,p):PM3:UFF). Όπως ειπώθηκε και παραπάνω η μέθοδος B3LYP μας δίνει πάρα πολύ καλά αποτελέσματα όσον αφορά μήκη δεσμών, γωνίες, δονήσεις και δεσμούς υδρογόνου για τα οργανικά μόρια. Έτσι η μέθοδος που επιλέχθηκε για την μοντελοποίηση των προσροφούμενων μορίων μέσα στο ζεόλιθο και στη δεύτερη περίπτωση, για την περιγραφή του ενεργού τμήματος στο cluster 20T, είναι η B3LYP με σύνολο βάσης

το 6-31+G(d,p) (αναφορές). Για το μεσαίο επίπεδο, επιλέξαμε την ημειμπειρική μέθοδο PM3 και για το τρίτο επίπεδο το πεδίο δυνάμεων UFF.

Τα αποτελέσματα των υπολογισμών συνοψίζονται σε πίνακες και περιλαμβάνουν ενέργειες, γεωμετρίες και συχνότητες των συμπλόκων όλων των διαμορφομερών του προσροφούμενου μορίου της χλωροφαινόλης. Προσδιορίστηκε η ONIOM ενέργεια του κάθε μορίου και cluster έπειτα από βελτιστοποίηση της γεωμετρίας που αντιστοιχεί στο ενεργειακό ελάχιστο. Μ' αυτόν τον τρόπο προέκυψαν και οι ενέργειες προσρόφησης αλλά και οι ενθαλπίες προσρόφησης, για όσα cluster κατέσται δυνατή η δονητική ανάλυση. Λόγω του μεγέθους των cluster και του πλήθους των διαφορετικών επιπέδων θεωρίας, καθώς και της μη πλήρους συμβατότητας των θεωριών και των συνόλων βάσης, για τα περισσότερα cluster δεν έγινε δυνατή η δονητική ανάλυση. Προσδιορίστηκε επίσης η κατανομή του ηλεκτρικού φορτίου καθώς και η ενέργεια αποπρωτονίωσης για τα επιλεγόμενα clusters προκειμένου να αξιολογηθεί η οξύτητα του ζεολίθου και να συγκριθεί με τα πειραματικά δεδομένα.

Βιβλιογραφία

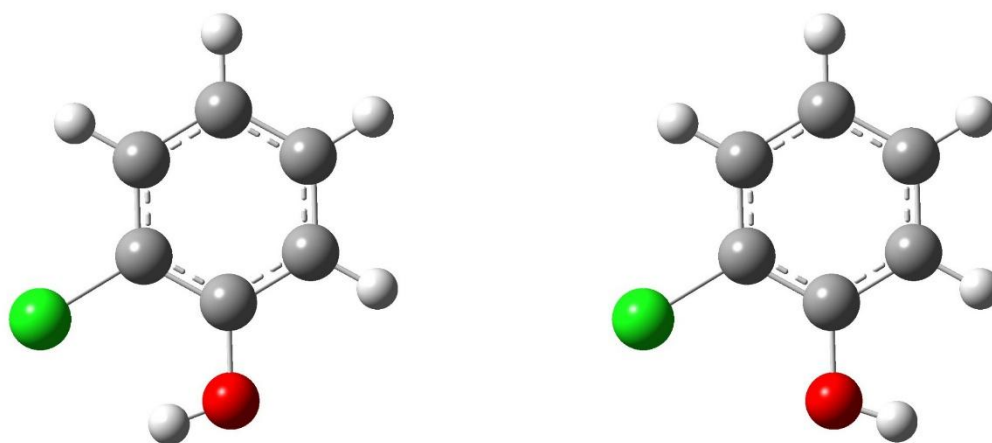
1. Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004
2. GaussView, Version 5, Roy Dennington, Todd Keith, and John Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2009
3. Kassab et al. J. Phys. Chem. 97 9034 (1993)
4. Blint et al. J. Phys. Chem. 100 19518 (1996)
5. Boronat et al Chem. Eur. J. 7 1295 (2001)
6. Papayannis D, Kosmas A, J. Theor. Comp. chem. 14 1550034 (2015)
7. Datt A, Fields D, J. Phys. Chem. C 116 21382 (2012)
8. van Koningsveld H, Jansen JC, Microporous Materials 6 159 (1996)
9. Coker E, et al. Microporous and Mesoporous Materials 22 261 (1998)

Κεφάλαιο 5 Θεωρητική μελέτη των χλωροφαινολών

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε θεωρητικά η προσρόφηση των μονοχλωριωμένων φαινολών και τα μεγέθη που τη χαρακτηρίζουν (ενέργειες, μήκη δεσμών, γωνίες, κλπ). Αρχικά έγιναν υπολογισμοί που αφορούν τα μόρια των προσροφούμενων ενώσεων (χλωροφαινόλες) και των προσροφητικών (ζεολιθικά cluster) απομονωμένα. Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτών των υπολογισμών που αφορούν τις χλωροφαινόλες.

5.1 Επιλογή χλωροφαινολών

Οι χλωροφαινόλες που μελετήθηκαν είναι οι μονοχλωριωμένες φαινόλες και τα ιόντα τους. Υπάρχουν τρεις πιθανές δομές μονοχλωριωμένων φαινολών: η 2-χλωροφαινόλη, η 3-χλωροφαινόλη και η 4-χλωροφαινόλη. Οι 2- και 3- χλωροφαινόλη σχηματίζουν δύο διαφορετικά διαμορφομερή ανάλογα με το που είναι στραμμένο το υδροξύλιο. Όταν το υδροξύλιο είναι στραμμένο προς τη μεριά του χλωρίου τότε ονομάζεται *syn* διαμορφομερές, ενώ όταν είναι στραμμένο προς την αντίθετη πλευρά ονομάζεται *anti* διαμορφομερές, εικόνα 5.1. Στην εργασία οι δομές που μελετήθηκαν είναι τα *syn* διαμορφομερή. Ο λόγος που συνέβη αυτό είναι ότι στη *syn* διαμόρφωση της 2-χλωροφαινόλης δημιουργείται ενδομοριακός δεσμός υδρογόνου ανάμεσα στο υδρογόνο του υδροξυλίου και στο χλώριο και έτσι το μόριο γίνεται σταθερότερο [1]. Οι τελικές δομές που προέκυψαν μετά τις βελτιστοποιήσεις γεωμετρίας των μορίων ήταν όλες επίπεδες, γεγονός που συμφωνεί και με τα πειραματικά δεδομένα [2,3].



Εικόνα 5.1: Φαίνονται οι δύο διαφορετικές διαμορφώσεις του μορίου της 2-χλωροφαινόλης που αντιστοιχούν σε ενεργειακά ελάχιστα. Αριστερά η syn διαμόρφωση και δεξιά η anti διαμόρφωση.

Οι γεωμετρίες όλων των μορίων βελτιστοποιήθηκαν με τη χρήση της θεωρίας συναρτησιακής πυκνότητας (DFT) και το υβριδικό συναρτησιοειδές B3LYP [4-7]. Το σύνολο συναρτήσεων βάσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου Pople και πιο συγκεκριμένα το split-valence σύνολο βάσης 6-31+G(d,p). Υπολογίστηκε επίσης η ενέργεια αποπρωτονίωσης των μορίων των χλωροφαινολών, η οποία μας δείχνει πόσο όξινο είναι ένα σύστημα. Η δονητική ανάλυση και η ανάλυση πληθυσμών έγιναν με την ίδια μεθοδολογία. Ο λόγος που χρησιμοποιήθηκε η παραπάνω μεθοδολογία είναι ότι έχει αποδειχτεί ότι παρέχει πολύ καλά αποτελέσματα για ενέργειες, μήκη ισχυρών δεσμών, γωνίες και συχνότητες δονήσεων λόγω της εκτενούς παραμετροποίησης που έχει υποστεί. Όλοι οι υπολογισμοί έλαβαν χώρα με τη χρήση του λογισμικού Gaussian 03.

5.2 Ενέργειες

Στον πίνακα 5.1 φαίνονται οι ενέργειες (a.u.), οι ενέργειες μηδενικού σημείου (ZPE σε kcal/mol), οι ενθαλπίες (a.u), και οι ενέργειες αποπρωτονίωσης σε Kcal/mol των μορίων και των ιόντων των χλωροφαινολών, όπως προέκυψαν από την βελτιστοποίηση της γεωμετρίας τους και τη δονητική τους ανάλυση. Όλα αυτά είναι πολύ σημαντικά θερμοδυναμικά μεγέθη και μας δείχνουν, π.χ. την σταθερότητα ενός μορίου syn διαμόρφωσης έναντι της anti διαμόρφωσης. Οι ενθαλπίες είναι πολύ σημαντικές για την μελέτη των ιδιοτήτων των μορίων

στην αέρια φάση και οι ενέργειες αποπρωτονίωσης (DPE) μας δείχνουν την οξύτητα των μορίων, όσο μεγαλύτερη είναι η DPE τόσο πιο όξινη είναι η μελετώμενη ένωση [8]. Για ένα σύστημα AH (όπου H είναι το όξινο πρωτόνιο) η ενέργεια αποπρωτονίωσης ορίζεται ως η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στο πρωτονιωμένο σύστημα και το αποπρωτονιωμένο ιόν του:

$$DPE = E_{A^-} - E_{AH}$$

Πίνακας 5.1: Ενέργειες των μορίων και των ιόντων τους, ενέργειες μηδενικού σημείου, ενθαλπίες και ενέργειες αποπρωτονίωσης

	<i>E(a.u.)</i>	<i>ZPE(kcal/mol)</i>	<i>H(a.u.)</i>	<i>DPE(kcal/mol)</i>
Μόρια				
<i>Φαινόλη</i>	-307,493991	65,55	-307,383015	354,43
<i>2-χλωροφαινόλη</i>	-767,089729	59,75	-766,986950	348,89
<i>3-χλωροφαινόλη</i>	-767,088139	59,57	-766,985544	346,14
<i>4-χλωροφαινόλη</i>	-767,087436	59,55	-766,984841	347,57
Ιόντα				
<i>Φαινόλη</i>	-306,929163	56,72	-306,832544	
<i>2-χλωροφαινόλης</i>	-766,533740	50,99	-766,445068	
<i>3-χλωροφαινόλης</i>	-766,536537	50,87	-766,448025	
<i>4-χλωροφαινόλης</i>	-766,533541	50,88	-766,444966	

Από τον πίνακα 5.1 φαίνεται πως τα μόρια των χλωροφαινολών παρουσιάζουν παρόμοια θερμοδυναμική συμπεριφορά καθώς οι ενέργειές τους, οι ενθαλπίες τους και οι ενέργειες αποπρωτονίωσής τους είναι παρόμοιες. Πιο συγκεκριμένα όμως, φαίνεται πως η σταθερότερη από τις χλωροφαινόλες είναι η 4-χλωροφαινόλη επειδή έχει την χαμηλότερη ενέργεια ενώ η πιο όξινη είναι η 2-χλωροφαινόλη στη syn διαμόρφωσή της. Οι διαφορές αυτές ωστόσο, είναι πάρα πολύ μικρές, όπως έχει φανεί και πειραματικά (πίνακας 1.1) και γι αυτό παρουσιάζουν παρόμοια θερμοδυναμική συμπεριφορά.

5.3 Γεωμετρικά χαρακτηριστικά

Στον πίνακα 5.2 φαίνονται τα βασικά γεωμετρικά χαρακτηριστικά της φαινόλης και των μονοχλωριωμένων φαινολών όπως προέκυψαν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς. Δίνονται τα μήκη δεσμών O-H, C-O, C-Cl και οι γωνίες δεσμών $\theta(\text{COH})$, $\theta(\text{CCO})$, από την πλευρά που είναι στραμμένο το H του υδροξυλίου) και $\theta(\text{CCCl})$, από την πλευρά που είναι στραμμένο το υδροξύλιο) σε μοίρες. Θα πρέπει να σημειωθεί σ' αυτό το σημείο, πως δεν βρέθηκαν πειραματικά δεδομένα για τη γεωμετρία των χλωροφαινολών αυτών, στην αέρια φάση ώστε να γίνει απευθείας σύγκριση των θεωρητικών αποτελεσμάτων με πειραματικά. Όμως από τις γεωμετρίες που υπάρχουν στη βιβλιογραφία για τη φαινόλη βλέπουμε πως υπάρχει καλή αντιστοιχία των θεωρητικών με τα πειραματικά δεδομένα. Άρα μπορούμε να υποθέσουμε πως το μοντέλο μας λειτουργεί το ίδιο καλά και για τις χλωροφαινόλες.

Πίνακας 5.2: Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών και γωνίες έτσι όπως αυτά προέκυψαν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς. Περιλαμβάνονται και πειραματικά δεδομένα για το μόριο της φαινόλης για σύγκριση [9]

	$r(\text{O-H}) (\text{\AA})$	$r(\text{C-O}) (\text{\AA})$	$r(\text{C-Cl}) (\text{\AA})$	$\theta(\text{COH}) (^{\circ})$	$\theta(\text{CCO}) (^{\circ})$	$\theta(\text{CCCl}) (^{\circ})$
ενώσεις						
φαινόλη πειρ [9]	0,956	1,364		109,0	122,5	
φαινόλη	0,966	1,371		109,9	122,5	
2-χλωροφαινόλη	0,969	1,359	1,765	109,6	123,2	118,4
3-χλωροφαινόλη	0,966	1,369	1,759	110,4	122,2	118,7
4-χλωροφαινόλη	0,966	1,370	1,760	110,2	122,8	119,7
Ιόντα						
Φαινόλη		1,270			123,0	
2-χλωροφαινόλη		1,265	1,785		124,7	117,6
3-χλωροφαινόλη		1,270	1,806		122,3	118,3
4-χλωροφαινόλη		1,273	1,793		123,0	119,9

Όπως φαίνεται στον πίνακα 5.2, το μήκος του δεσμού O-H παραμένει πρακτικά σταθερό, περίπου στα 0,966 Å για όλες τις ενώσεις, εκτός της 2-χλωροφαινόλης, γεγονός που δείχνει

πως η ύπαρξη και η θέση του χλωρίου δεν επηρεάζει άμεσα αυτό τον δεσμό. Στην περίπτωση της 2-χλωροφαινόλης, όπως αναφέραμε, μελετάτε η syn διαμόρφωσή της, όπου το υδρογόνο του υδροξυλίου είναι στραμμένο προς την πλευρά του χλωρίου. Το γεγονός αυτό οδηγεί στη δημιουργία ενός ενδομοριακού δεσμού υδρογόνου ο οποίος είναι υπεύθυνος για την επιμήκυνση του δεσμού O-H στα 0,969Å. Η αύξηση της απόστασης του H από το O οδηγεί στην αποδυνάμωση του δεσμού αυτού και η αποδυνάμωση αυτή, είναι ο λόγος για τον οποίο η 2-χλωροφαινόλη παρουσιάζει πιο όξινη συμπεριφορά από την φαινόλη και τις άλλες μονοχλωριωμένες φαινόλες (πίνακας 5.1 και 1.1).

Παρομοίως και ο δεσμός C-O επηρεάζεται από τον χλωρο-υποκαταστάτη. Σε όλες τις χλωροφαινόλες ο δεσμός αυτός είναι σταθερά μικρότερος σε μήκος από αυτόν της φαινόλης, κάτω από 1,371Å. Στην περίπτωση της 2-χλωροφαινόλης ο δεσμός αυτός παρουσιάζει ελάχιστο μήκος και έχει διαφορά 0,012 Å από τον αντίστοιχο της φαινόλης. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζει το μήκος αυτού του δεσμού και σε περιπτώσεις όπου υπάρχουν περισσότεροι από ένας χλωρο-υποκαταστάτες, στην περίπτωση που κάποιος από τους υποκαταστάτες είναι στην όρθο- θέση [1]. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι το άτομο του χλωρίου έλκει ισχυρά τα ηλεκτρόνια κι έτσι μειώνει τον πληθυσμό των ηλεκτρονίων στα αντιδεσμικά τροχιακά ανάμεσα στο πλούσιο σε αρνητικό φορτίο οξυγόνο και στον γειτονικό, φτωχό σε φορτίο, άνθρακα. Η άμεση επίπτωση αυτού του φαινομένου είναι η μείωση του μήκου του δεσμού C-O άρα και η αύξηση της ισχύος του. Η ελκτική ικανότητα του χλωρίου μειώνεται όσο αυξάνεται η απόστασή του από το υδροξύλιο.

Το μήκος του δεσμού C-Cl ακολουθεί παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζοντας μέγιστο μήκος στην περίπτωση της 2-χλωροφαινόλης (1,765Å), εξαιτίας του ενδομοριακού δεσμού υδρογόνου που σχηματίζεται, ενώ το μήκος του είναι περίπου 1,76Å για τις άλλες δύο περιπτώσεις.

Η δημιουργία ενδομοριακών δεσμών υδρογόνου επηρεάζει άμεσα και άλλα γεωμετρικά μεγέθη όπως π.χ. τις γωνίες των δεσμών. Η μικρότερη γωνία $\theta(\text{COH})$ παρατηρείται, όπως είναι αναμενόμενο, στο μόριο της 2-χλωροφαινόλης ενώ σταθεροποιείται στην τιμή των $\sim 110^\circ$ για τις άλλες δύο περιπτώσεις των χλωροφαινόλων και της φαινόλης. Ανάλογη συμπεριφορά παρουσιάζει κι η γωνία $\theta(\text{CCCl})$. Δηλαδή είναι ελάχιστη για την 2-χλωροφαινόλη ενώ μεγαλώνει όσο απομακρύνεται το χλώριο από το υδροξύλιο.

Η γωνία $\theta(\text{CCO})$ είναι αυτή που παρουσιάζει και τις μεγαλύτερες αποκλίσεις από περίπτωση σε περίπτωση. Η πιο μεγάλη $\theta(\text{CCO})$ δίνεται από την 2-χλωροφαινόλη ενώ μικραίνει όσο απομακρύνεται το άτομο του χλωρίου από το υδροξύλιο. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στη στερεοχημική αλληλεπίδραση του υδροξυλίου με το χλώριο και τα γειτονικά άτομα υδρογόνου.

Αντίστοιχη συμπεριφορά φαίνεται πως ακολουθούν και οι δεσμοί και οι γωνίες των ιόντων της φαινόλης και των χλωροφαινολών.

5.4 Δονητικά φάσματα

Για τους σκοπούς αυτής της εργασίας έγινε ανάλυση συχνοτήτων των μορίων της φαινόλης και των μονοχλωριωμένων φαινολών και προέκυψαν τα αντίστοιχα φάσματα. Η ανάλυση συχνοτήτων έγινε στις γεωμετρικές ελάχιστης ενέργειας των μορίων, με την εφαρμογή της μεθόδου B3LYP σε συνδυασμό με το σύνολο βάσης 6-31+G(d,p). Για κάθε ένωση υπάρχουν 33 κανονικοί τρόποι δόνησης. Κάποιες επιλεγμένες συχνότητες παρουσιάζονται στον πίνακα 5.3. Δίνονται οι δονήσεις έκτασης (ν), κάμψης (δ) και στρέψης (τ) του υδροξυλίου και οι δονήσεις έκτασης του δεσμού C-O. Επίσης παρέχονται πειραματικά δεδομένα για το μόριο της φαινόλης και της 4-χλωροφαινόλης.

Πίνακας 5.3: Δίνονται επιλεγμένες συχνότητες για χαρακτηριστικούς τρόπους δόνησης των μορίων που μελετήθηκαν στο επίπεδο θεωρίας B3LYP/6-31+G(d,p). Παραθέτουμε επίσης και πειραματικά δεδομένα για τα μόρια της φαινόλης και της 4-χλωροφαινόλης

	$\nu(\text{O-H})$	$\tau(\text{O-H})$	$\delta(\text{O-H})$	$\nu(\text{C-O})$
<i>φαινόλη</i>	3826,7	333,7	1187,8	828,7
<i>φαινόλη πειρ.</i>	3656,7	309,2	1176,5	823,2
<i>2-χλωροφαινόλη</i>	3762,1	420,0	1209,5	843,5
<i>3-χλωροφαινόλη</i>	3824,9	332,9	1189,3	897,3
<i>4-χλωροφαινόλη</i>	3829,6	321,7	1184,0	837,5
<i>4-χλωροφαινόλη πειρ.</i>	3609,0	303,0	1176,0	823,0

5.4.1 Δονήσεις έκτασης του δεσμού O-H

Οι αρμονικές συχνότητες για τις δονήσεις έκτασης του O-H κυμαίνονται από τους 3762,1 έως και τους 3829,6 cm^{-1} . Οι τιμές των συχνοτήτων φαίνεται πως επηρεάζονται ισχυρά από την δημιουργία ενδομοριακών δεσμών υδρογόνου η οποία μπορεί να μειώσει την τιμή της συχνότητας δόνησης μέχρι και κατά 67,5 cm^{-1} . Οι τιμές της δόνησης έκτασης για όλα τα μόρια υπό μελέτη, εκτός από την 2-χλωροφαινόλη είναι πρακτικά σταθερές περίπου στους 3830 cm^{-1} . Για την 2-χλωροφαινόλη, όπου παρουσιάζεται και ο πιο ισχυρός ενδομοριακός δεσμός υδρογόνου η τιμή της συχνότητας είναι 3762,1 cm^{-1} (redshift). Πρέπει να σημειωθεί ότι οι τιμές των αρμονικών συχνοτήτων υπερεκτιμούνται από τη μέθοδο που χρησιμοποιήσαμε, εφόσον γνωρίζουμε ότι οι μοριακές δονήσεις είναι αναρμονικές. Για την φαινόλη, αν πολλαπλασιάσουμε την υπολογισμένη τιμή για την $\nu(\text{O-H})$ με έναν παράγοντα με τιμή 0.953 [2] θα προέκυπτε μια συχνότητα της οποίας η τιμή θα ήταν σε πλήρη αντιστοιχία με την πειραματική τιμή. Ανάλογη είναι και η βελτίωση αν πολλαπλασιάσουμε και την τιμή που υπολογίσαμε για την δόνηση αυτή για το μόριο της 4-χλωροφαινόλης.

5.4.2 Δονήσεις στρέψης του δεσμού O-H.

Οι τιμές των συχνοτήτων για τις δονήσεις στρέψης του δεσμού O-H κυμαίνονται μεταξύ 321,8 και 420 cm^{-1} . Η θεωρητική τιμή για την φαινόλη (333,7 cm^{-1}) είναι σε συμφωνία με την πειραματική (309,2 cm^{-1}). Το ίδιο ισχύει και για την θεωρητική και πειραματική τιμή της 4 χλωροφαινόλης. Οι τιμές για τα μόρια που δεν σχηματίζουν ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου κυμαίνονται περίπου στους 330 cm^{-1} . Ενδιαφέρον παρουσιάζει η μετατόπιση προς υψηλότερη συχνότητα της δόνησης στρέψης στο μόριο της 2-χλωροφαινόλης. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στην ύπαρξη του ενδομοριακού δεσμού υδρογόνου. Η σταθερά της δύναμης για την κίνηση στρέψης μεγαλώνει, λόγω της ύπαρξης του δεσμού υδρογόνου του υδροξυλίου με το άτομο του χλωρίου και σαν αποτέλεσμα έχει την αύξηση της αντίστασης στην κίνηση αυτή, του υδρογόνου.

5.4.3 Δονήσεις κάμψης του δεσμού O-H

Όπως φαίνεται στον πίνακα 5.3 οι συχνότητες των δονήσεων κάμψης για όλες τις χλωροφαινόλες και την φαινόλη, εκτός από την 2-χλωροφαινόλη είναι γύρω στους 1180 cm^{-1} . Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι δονήσεις κάμψης συνδέονται ισχυρά και με άλλες δονήσεις του μορίου όπως για παράδειγμα, οι δονήσεις έκτασης C-C και κάμψης C-H. Η συμπεριφορά που παρουσιάζει η 2-χλωροφαινόλη μπορεί πάλι να αποδοθεί στον ενδομοριακό δεσμό υδρογόνου, όπως και σε προηγούμενες περιπτώσεις.

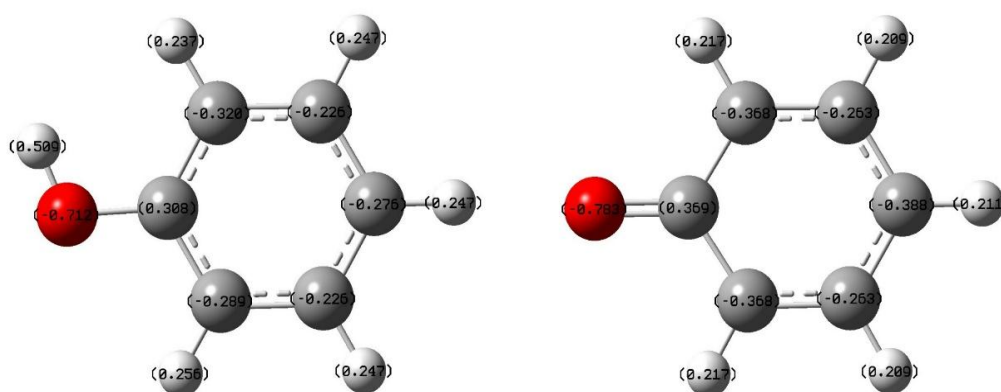
5.4.4 Δονήσεις έκτασης του δεσμού C-O

Οι δονήσεις έκτασης του δεσμού C-O κυμαίνονται από τους 828,7 έως και τους 897,3cm⁻¹. Η δονήσεις του δεσμού αυτού είναι ισχυρά συνδεδεμένες με τις δονήσεις και άλλων ομάδων του μορίου. Η μετατόπιση της συχνότητας της δόνησης αυτής προς υψηλότερες συχνότητες, ανάλογα του σε ποια θέση βρίσκεται το χλώριο, μπορεί να αποδοθεί στην ενίσχυση του δεσμού C-O λόγω της παρουσίας του χλωρίου.

5.5 Πληθυσμιακή ανάλυση φορτίων NBO

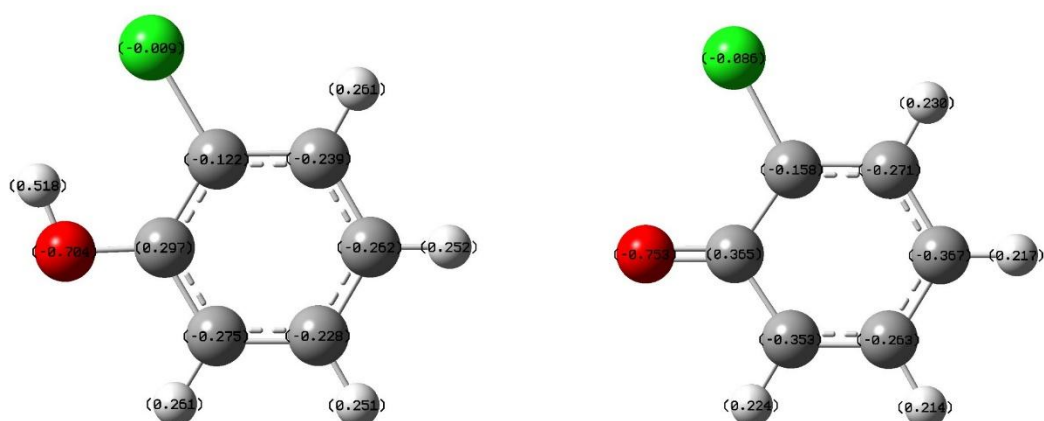
Η πληθυσμιακή ανάλυση φορτίων των χλωροφαινόλων και της φαινόλης έγινε ταυτόχρονα με την ανάλυση συχνοτήτων τους στα ίδια επίπεδα θεωρίας.

Στην εικόνα 5.2 φαίνεται η κατανομή των φορτίων όπως αυτή προέκυψε από ανάλυση NBO για το μόριο της φαινόλης και το ιόν της μετά την αποπρωτονίωσή της. Φαίνεται πως η ύπαρξη του αρωματικού βενζολικού δακτυλίου σταθεροποιεί το αρνητικό φορτίο που προκύπτει μετά την απομάκρυνση του πρωτονίου και γι αυτό τα ιόντα των χλωροφαινόλων είναι εξαιρετικά σταθερά.

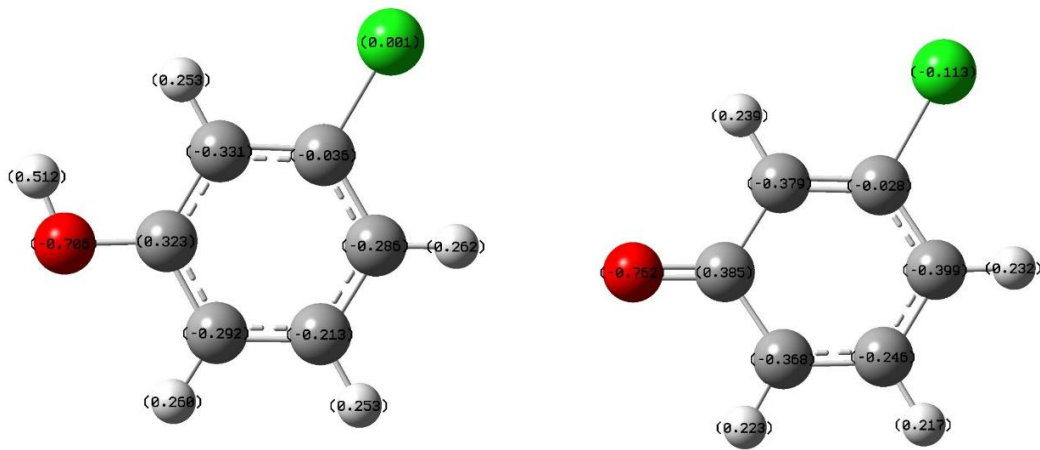


Εικόνα 5.2: Πληθυσμιακή ανάλυση φορτίων NBO του μορίου της φαινόλης (αριστερά) και του ανιόντος της (δεξιά)

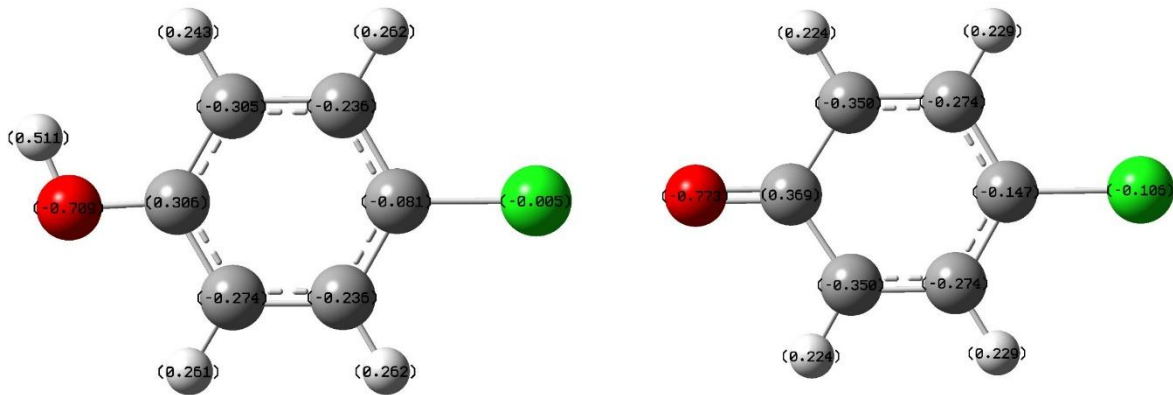
Επίσης στις εικόνες 5.3, 5.4 και 5.5 φαίνεται πως η παρουσία του χλωρίου κάνει τα ηλεκτρόνια να κινηθούν από τον βενζολικό δακτύλιο προς το άτομο του, με μια αλυσιδωτή πορεία, κι έτσι σχηματίζονται ακόμα πιο σταθερά ιόντα. Μπορούμε επίσης να διακρίνουμε, πως στις χλωριωμένες φαινόλες και ιδιαίτερα στο ιόν της 2-χλωροφαινόλης, ο άνθρακας του δεσμού C-O είναι το άτομο με το μεγαλύτερο θετικό φορτίο κι εκεί μπορούμε να αποδώσουμε το πολύ μικρό μήκος αυτού του δεσμού.



Εικόνα 5.3: Πληθυσμιακή ανάλυση φορτίων NBO του μορίου της 2-χλωροφαινόλης (αριστερά) και του ανιόντος της (δεξιά)



Εικόνα 5.4: Πληθυσμιακή ανάλυση φορτίων NBO του μορίου της 3-χλωροφαινόλης (αριστερά) και του ανιόντος της (δεξιά)



Εικόνα 5.5: Πληθυσμιακή ανάλυση φορτίων NBO του μορίου της 4-χλωροφαινόλης (αριστερά) και του ανιόντος της (δεξιά)

5.6 Συμπεράσματα

Στο παρόν μέρος της εργασίας έγινε προσπάθεια να κατανοηθούν οι φυσικοχημικές ιδιότητες των μονοχλωριωμένων φαινολών και πως αυτές αλλάζουν ανάλογα με το που βρίσκεται ο υποκαταστάτης του χλωρίου.

Φάνηκε πως οι υπολογιστικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν ήταν επαρκής για την μοντελοποίηση των συγκεκριμένων μορίων. Οι δομές και τα δονητικά φάσματα που προέκυψαν είναι σε καλή συμφωνία με τα υπάρχοντα πειραματικά.

Από τους υπολογισμούς φαίνεται πως το πιο σταθερό μόριο είναι η 4-χλωροφαινόλη ενώ γενικά τα μόρια αυτά δεν παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές (θερμοδυναμικά) μεταξύ τους. Έγινε προσπάθεια να εξηγηθεί η όξινη συμπεριφορά των φαινολικών αυτών ενώσεων με χρήση των γεωμετρικών και δονητικών στοιχείων των χλωροφαινολών, καθώς και με πληθυσμιακή ανάλυση των μορίων και των ιόντων τους, με τη μέθοδο NBO. Προέκυψε όπως αναμενόταν, πως η πιο όξινη από όλες τις ενώσεις είναι η 2 χλωροφαινόλη για τους λόγους που αναπτύχθηκαν παραπάνω.

Τέλος φάνηκε πως οι ενώσεις αυτές έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου μέσω των οποίων, θα δείξουμε παρακάτω, προσδένονται στα όξινα κέντρα των ζεόλιθων.

Βιβλιογραφία

1. Han J, Deming R, Tao FM, J. Phys. Chem. 108 7736 (2004)
2. Zierkiewicz W, Michalska D, Czarnik-Matusiewicz B, Rospenk MJ, Phys. Chem. A 107 4547 (2003)
3. Zierkiewicz, W, Michalska, D, Zeegers-Huyskens T J, Phys. Chem. 104 11685 (2000)
4. Becke AD, J. Chem. Phys. 96 2155 (1992)
5. Becke, AD, J. Chem. Phys. 97 9193 (1992)
6. Becke AD, J. Chem. Phys. 98 5648 (1993)

7. Lee C, Yang W, Parr RG, Phys. Rev. B 37 785 (1988)
8. Han J, Deming R, Tao FM, J. Phys. Chem. A 109 1159 (2005)
9. Michalska D, Bienko DC, Abkowitz-Bienko AJ, Latajka Z, J. Phys. Chem. 100 17786 (1996)

Κεφάλαιο 6 Μελέτη των ζεολιθικών cluster

Με τον ίδιο τρόπο που έγινε η θεωρητική μελέτη των φαινολών, για τον έλεγχο των μεθόδων και των συνόλων βάσης που χρησιμοποιήσαμε, έγινε και μελέτη των ζεολιθικών cluster που περιγράφηκαν στο κεφάλαιο 4.

6.1 Ζεολιθικά cluster

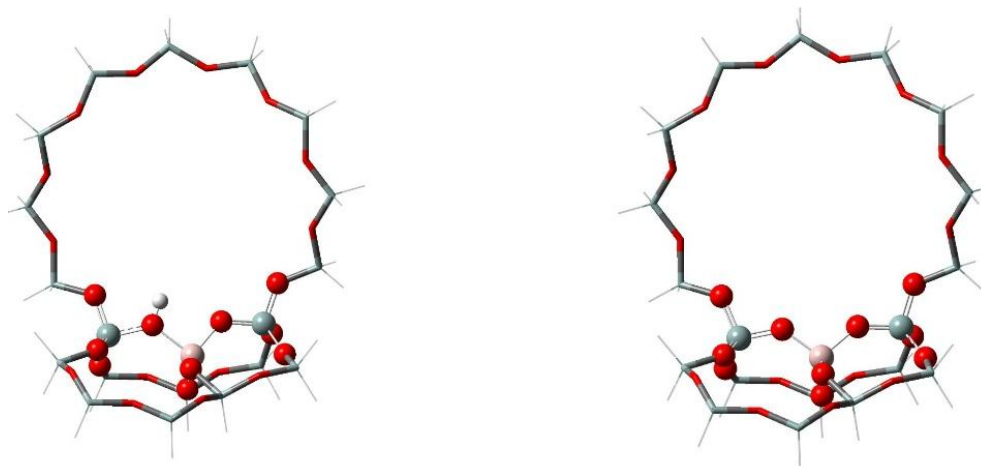
Όπως αναλύθηκε στο 4^ο κεφάλαιο για τις ανάγκες της εργασίας αυτής χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των free clusters. Κατά την εφαρμογή της μεθοδολογίας αυτής, για λόγους εξοικονόμησης χρόνου και υπολογιστικής ισχύος, για να μοντελοποιήσουμε ένα σύστημα αποτελούμενο από πολλά άτομα, μπορούμε να αποκόψουμε ένα κομμάτι του (cluster) και να εφαρμόσουμε τους υπολογισμούς μας πάνω σ' αυτό, θεωρώντας πως διατηρεί κάποιες από τις ιδιότητες του μεγαλύτερου συστήματος. Για περαιτέρω εξοικονόμηση χρόνου και ισχύος, για την εφαρμογή των υπολογιστικών μεθόδων χρησιμοποιήθηκε και η μεθοδολογία ONIOM με την οποία μπορούμε να χωρίσουμε το σύστημά μας σε 2 ή 3 επίπεδα υπολογισμού. Στην περίπτωση μας τα clusters χωρίστηκαν σε 3 επίπεδα (εικόνες κεφαλαίου 4). Για τα 38T στο υψηλό επίπεδο υπολογισμού, δηλαδή το όξινο κέντρο (αργιλικό τετράεδρο) και κάποια τετράεδρα γύρω από αυτό χρησιμοποιήθηκε η θεωρία συναρτησιακού πεδίου (DFT) με την χρήση του υβριδικού συναρτησιοειδούς B3LYP και το σύνολο βάσης 6-31+G(d,p), στο μεσαίο επίπεδο η θεωρία Hartree-Fock και το σύνολο βάσης STO-3G, και στο χαμηλό επίπεδο το πεδίο δυνάμεων UFF. Στα 20T cluster στο υψηλό επίπεδο χρησιμοποιήθηκε επίσης το συναρτησιοειδές B3LYP σε συνδυασμό με το σύνολο βάσης 6-31+G(d,p), στο μεσαίο επίπεδο η ημιεμπειρική μέθοδος PM3, και στο χαμηλό το πεδίο δυνάμεων UFF. Οι υπολογισμοί που έγιναν και στα δύο cluster περιλαμβάνουν βελτιστοποιήσεις γεωμετρίας και εύρεση των ενεργειακών ελαχίστων και όπου ήταν δυνατό έγιναν υπολογισμοί ανάλυσης συχνότητας. Τα μεγέθη που προέκυψαν και μας ενδιαφέρουν είναι οι ενέργειες (E), οι ενέργειες αποπρωτονίωσης (DPE), τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά και κάποιες δονητικές συχνότητες. Για τους υπολογισμούς των ενεργειακών ελαχίστων τα κριτήρια σύγκλισης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν της τάξης του 10^{-6} .

6.2 Ενέργειες

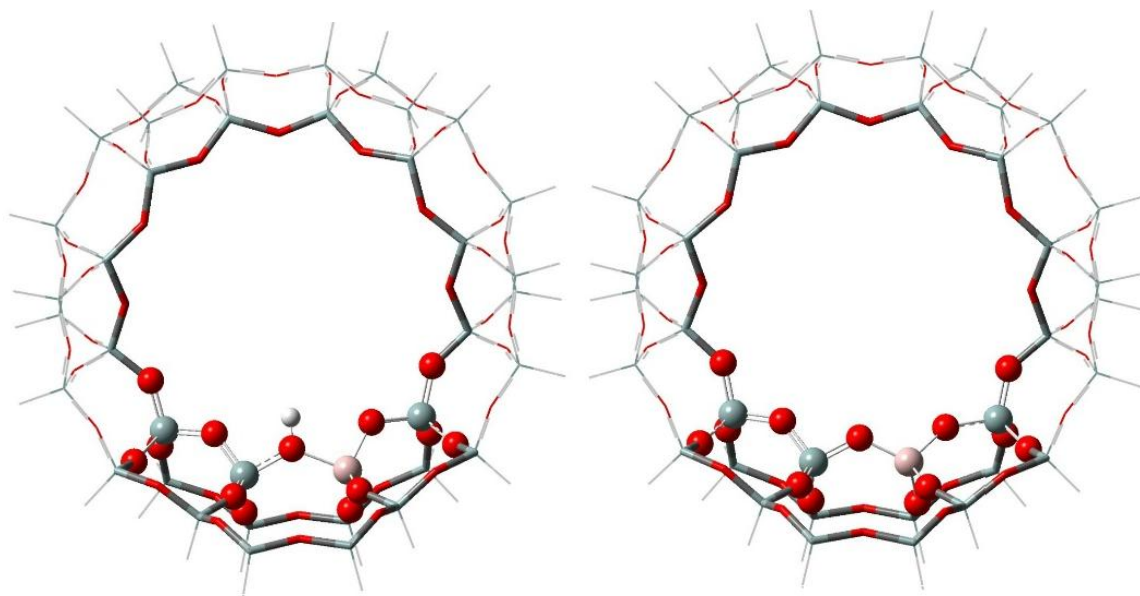
Στον πίνακα 6.1 παραθέτουμε τις ενέργειες (σε a.u.) των cluster 20T και 38T στην όξινη και την αποπρωτονιομένη τους μορφή ($20T_{dp}$ και $38T_{dp}$), εικόνα 6.1, και οι ενέργειες αποπρωτονίωσής τους σε kcal/mol. Οι ενέργειες αποπρωτονίωσης μας δείχνουν το πόσο όξινο είναι ένα σύστημα.

Πίνακας 6.1: Ενέργειες (a.u.) και ενέργειες αποπρωτονίωσης (kcal/mol) των cluster 20T και 38T

	<i>E</i>	<i>DPE</i>
20T	-1582,065523	348,13
20T_{dp}	-1581,510731	
38T	-8357,196359	298,5
38T_{dp}	-8356,524332	



Εικόνα 6.1: Η όξινη (αριστερά) και η αποπρωτονιομένη μορφή του cluster 20T



Εικόνα 6.2: Η όξινη (αριστερά) και η αποπρωτονιωμένη μορφή του cluster 38T

Οι ενέργειες αποπρωτονίωσης είναι σε συμφωνία με τιμές που βρίσκουμε στη βιβλιογραφία και έχουν προκύψει από πειραματικές και υπολογιστικές μεθόδους (αναφορά soscup) και κυμαίνονται από 280 έως 400kcal/mol για διάφορα cluster μελετημένα σε διάφορα επίπεδα θεωρίας. Αυτό είναι ένας δείκτης ότι τα cluster μας είναι κατάλληλα για τη διεξαγωγή τέτοιων υπολογισμών.

6.3 Γεωμετρικά χαρακτηριστικά

6.3.1 Μήκη δεσμών

Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά που μας ενδιαφέρουν για να περιγράψουμε τις ιδιότητες ενός συστήματος είναι τα μήκη και οι γωνίες των δεσμών. Στον παρακάτω πίνακα (6.2) φαίνονται τα μήκη δεσμών που περιγράφουν την περιοχή του όξινου κέντρου του ζεολιθικού cluster άρα και το πώς αυτό συμπεριφέρεται. Δίνονται το μήκος του δεσμου του οξυγόνου με το Broensted όξινο πρωτόνιο (O_B-H_p), το μήκος του δεσμού του ατόμου του αργιλίου από το οξυγόνο της όξινης θέσης και από το όξινο πρωτόνιο ($Al-O_B$, $Al-H_p$) και το μήκος του δεσμού που σχηματίζει το άτομο του πυριτίου με το οξυγόνο του όξινου κέντρου. Όλοι οι δεσμοί δίνονται σε Å.

Πίνακας 6.2: Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών των ζεολιθικών cluster 20T και 38T

	20T	38T
O_B-H_p	0,969	0,971
$Al-O_B$	1,874	1,847
$Si-O_B$	1,686	1,687
$Al-H_p$	2,389	2,395

Τα αποτελέσματά που προέκυψαν για τα μήκη δεσμών συμπίπτουν σε πολύ καλό βαθμό με αποτελέσματα της βιβλιογραφίας από θεωρητικές μελέτες που έχουν γίνει με ab initio (Hartree-Fock) και DFT μεθόδους (B3LYP και BLYP) [1,2]. Το μήκος του δεσμού $Al-H_p$ συμπίπτει με τα παρατηρούμενα μήκη δεσμών όπως αυτά έχουν μετρηθεί με μεθόδους solid state NMR σε τέτοιου τύπου ζεολιθικά υλικά [3].

Από τη σύγκριση των μηκών αυτών μπορούμε να συμπεράνουμε ότι από τα δύο μοντέλα μας το πιο όξινο είναι το 20T επειδή το μήκος $O-H_p$ είναι μεγαλύτερο άρα ο δεσμός είναι πιο χαλαρός και το πρωτόνιο μπορεί να διαφύγει πιο εύκολα. Σ' αυτό συνηγορεί και η μεγαλύτερη ενέργεια αποπρωτονίωσης που παρουσιάζει το 20T σε σχέση με το 38T cluster.

6.3.2 Γωνίες

Στον πίνακα 6.3 παρουσιάζονται κάποιες χαρακτηριστικές γωνίες για τα μελετώμενα clusters. Αυτές είναι αυτές που χαρακτηρίζουν το όξινο κέντρο, $Si-O_B-H_p$, $Al-O_B-H_p$, $Si-O_B-Al$, $O-Si-O_B$ και O_B-Al-O . Όλες οι γωνίες δίνονται σε μοίρες.

Πίνακας 6.3: Επιλεγμένες χαρακτηριστικές γωνίες (°) των ζεολιθικών cluster 20T και 38T

	20T	38T
$Si-O_B-H_p$	118,1	116,2
$Al-O_B-H_p$	110,1	112,6
$Si-O_B-Al$	129,7	129,7
$O-Si-O_B$	96,2	95,9
O_B-Al-O	91,2	97,2

Αρχικά θα πρέπει να αναφέρουμε πως οι τιμές που προκύπτουν ταιριάζουν με αυτές που υπάρχουν στη βιβλιογραφία για διάφορα συστήματα ζεολίθων που έχουν μελετηθεί με ένα μεγάλο εύρος ab initio και dft μεθόδων.

Και για τα δύο cluster οι τιμές που παίρνουν οι διάφορες γωνίες έχουν μικρές διαφορές μεταξύ τους, $\sim 2^\circ$, με εξαίρεση την γωνία O_B-Al-O . Η μεγάλη αυτή διαφορά που παρατηρείται οφείλεται αφενός στο ότι τα cluster είναι διαφορετικής δομής και στοιχειομετρίας, αλλά και στο πως έχουν επιλεγθεί τα επίπεδα και ποιες συντεταγμένες έχουν πακτωθεί και ποιες έχουν αφεθεί ελεύθερες για βελτιστοποίηση.

6.4 Μελέτη της προσρόφησης μεθανόλης και φαινόλης στα cluster 20T και 38T

Μία ακόμη δοκιμή που έγινε για να διαπιστώσουμε την καλή λειτουργία των επιλεγμένων cluster ήταν η μελέτη της προσρόφησης της μεθανόλης και της φαινόλης. Οι δύο αυτές ενώσεις επιλέχθηκαν επειδή οι ιδιότητές τους έχουν μελετηθεί εκτεταμένα και υπάρχουν αρκετά δεδομένα για αυτές στη βιβλιογραφία.

Το κύριο μέγεθος που χαρακτηρίζει την προσρόφηση ενός μορίου σε ένα ζεολιθικό cluster είναι η ενέργεια προσρόφησης ΔE_{ads} , η οποία είναι ανάλογη της ενέργειας σχηματισμού. Για ένα σύστημα ζεόλιθου- μεθανόλης η ενέργεια αυτή προκύπτει ως εξής:

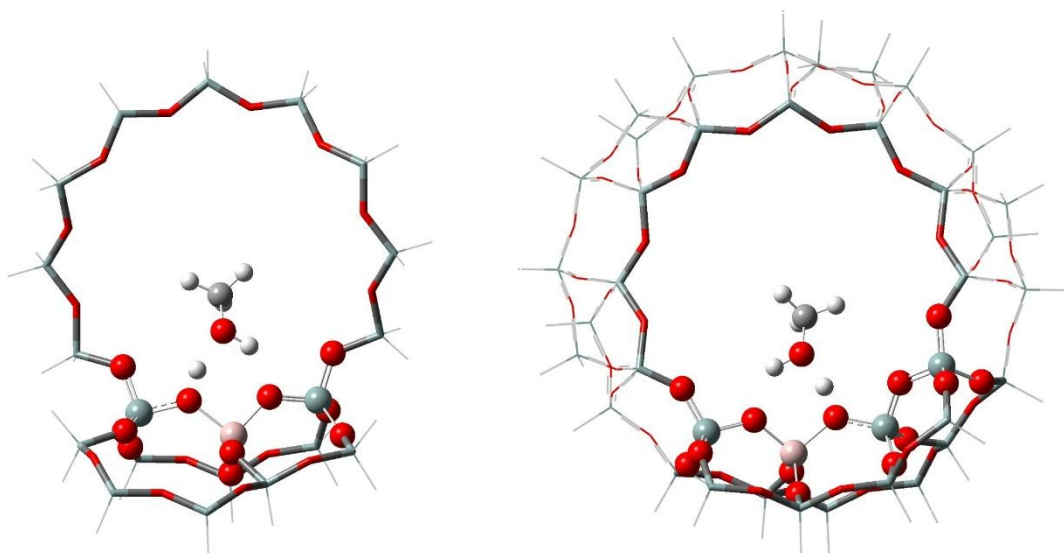
$$\Delta E_{ads} = E_{zeolite+methanol} - (E_{zeolite} + E_{methanol})$$

Άλλα μεγέθη που χαρακτηρίζουν την προσρόφηση είναι τα μήκη και οι γωνίες των δεσμών που δημιουργούνται καθώς και τα δονητικά φάσματα που προκύπτουν από την ανάλυση συχνοτήτων των δομών προσρόφησης.

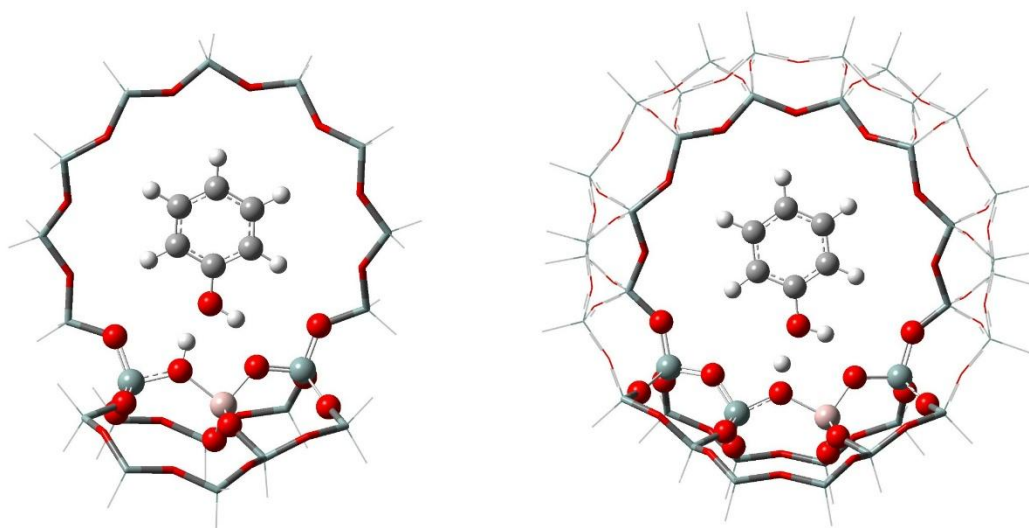
Στην εικόνα 6.3 φαίνονται οι δομές που προκύπτουν από την βελτιστοποίηση γεωμετρίας των συστημάτων 20T-μεθανόλη και 38T-μεθανόλη και στην εικόνα 6.4 τα συστήματα 20T και 38T με τη φαινόλη.

Βλέπουμε ότι τα μεγέθη της μεθανόλης και της φαινόλης δεν εμποδίζουν την είσοδό τους στον δακτύλιο του cluster. Άλλη μία παρατήρηση που κάνουμε είναι ότι το μέρος της μεθανόλης και της φαινόλης που αλληλεπιδρά με τη ζεολιθική επιφάνεια είναι το υδροξύλιό τους, σχηματίζοντας δεσμούς υδρογόνου. Στην βιβλιογραφία έχουν αναλυθεί εκτενώς όλα τα πιθανά ήδη δεσμών που μπορεί να σχηματίσει η μεθανόλη με ένα όξινο ζεολιθικό κέντρο.

Στην δική μας περίπτωση το είδος των δεσμών που δημιουργείται, όπως προκύπτει από τα μήκη τους και τις συχνότητες δόνησής τους, είναι δεσμοί υδρογόνου.



Εικόνα 6.3: Οι δομές προσρόφησης της μεθανόλης μέσα στα ζεολιθικά cluster.



Εικόνα 6.4: Οι δομές προσρόφησης της φαινόλης μέσα στα ζεολιθικά cluster.

Στους πίνακες 6.4-6.6 παρουσιάζονται κάποια χαρακτηριστικά μεγέθη των συστημάτων 20T-μεθανόλη και 38T-μεθανόλη και τα αντίστοιχα της φαινόλης. Στον πίνακα 6.4 δίνονται οι τιμές των ενεργειών προσρόφησης, στον πίνακα 6.5 κάποια χαρακτηριστικά μήκη δεσμών και στον πίνακα 6.6 κάποιες χαρακτηριστικές συχνότητες δόνησης για τα cluster 20T. Τα μήκη δεσμών είναι σε Å και οι γωνίες σε μοίρες.

Πίνακας 6.4: Δίνονται οι ενέργειες των μορίων της μεθανόλης και της φαινόλης (a.u.) των ζεολιθικών cluster (a.u.), των δομών προσρόφησης (a.u.), και οι ενέργειες προσρόφησης σε kcal/mol

E_{MeOH}	E_{20T}	$E_{20T+MeOH}$	ΔE_{ads}
-115,734871	-1582,065523	-1697,827571	-17,05
	E_{38T}	$\Delta E_{38T+MeOH}$	ΔE_{ads}
	-8357,196359	-8472,965077	-21,24
E_{Phenol}	E_{20T}	$E_{20T+phenol}$	ΔE_{ads}
-307,493991	-1582,065523	-1889,583681	-15,17
	E_{38T}	$\Delta E_{38T+Phenol}$	ΔE_{ads}
	-8357,196359	-8664,727012	-23,01

Από τον πίνακα 6.4 βλέπουμε πως τα μοντέλα μας λειτουργούν αρκετά καλά και ότι οι τιμές που μας δίνουν είναι συμβατές με τις υπάρχουσες τιμές της βιβλιογραφίας που δίνουν τιμές για την προσρόφηση της μεθανόλης σε όξινα ζεολιθικά cluster από 15kcal/mol έως~ 30kcal/mol [4]. Το ίδιο ισχύει και για την φαινόλη και τις τιμές της ενέργειας προσρόφησης της [5]. Φαίνεται πως το μικρό μέγεθος και τα χαμηλά επίπεδα θεωρίας που χρησιμοποιούνται στο cluster 20T επηρεάζουν την ακρίβεια των μετρήσεων και υποτιμούνται κάπως οι τιμές της ενέργειας προσρόφησης

Πίνακας 6.5: Δίνονται τα χαρακτηριστικότερα μήκη δεσμών για τις σκέτες ενώσεις, τα σκέτα cluster και τις δομές προσρόφησής τους.

	<i>MeOH</i>	<i>Phenol</i>	<i>20T+MeOH</i>	<i>38T+MeOH</i>	<i>20T+Phenol</i>	<i>38T+Phenol</i>
<i>O_{ads}-H_{ads}</i>	0,965	0,966	0,988	0,986	0,992	0,985
<i>C-O_{ads}</i>	1,426	1,372	1,429	1,442	1,382	1,389
<i>O_{ads}-H_p</i>			1,527	1,338	1,578	1,510
<i>O_{AlT}-H_{ads}</i>			1,804	1,862	1,737	1,820
	<i>20T</i>	<i>38T</i>				
<i>O_B-H_p</i>	0,969	0,971	1,031	1,105	1,015	1,033
<i>Al-O_B</i>	1,874	1,847	1,838	1,806	1,843	1,822
<i>Si-O_B</i>	1,686	1,687	1,666	1,654	1,672	1,668
<i>Al-H_p</i>	2,389	2,395	2,427	2,433	2,436	2,426

O_{ads}-H_{ads}: Το μήκος του δεσμού του υδροξυλίου του προσροφημένου μορίου

C-O_{ads}: Το μήκος του δεσμού C-O του προσροφημένου μορίου

O_{ads}-H_p: Το μήκος του δεσμού του οξυγόνου του προσροφημένου μορίου με το όξινο πρωτόνιο του ζεολιθικού cluster

O_{AlT}-H_{ads}: Το μήκος δεσμού του άλλου οξυγόνου του αργλικού τετραέδρου με το υδρογόνο του προσροφημένου μορίου

O_B-H_p: Το μήκος του δεσμού του υδροξυλίου του όξινου Broensted κέντρου του ζεολιθικού cluster

Al-O_B: Το μήκος δεσμού του Al με το O του όξινου κέντρου

Si-O_B: Το μήκος του δεσμού του πυριτίου με το οξυγόνο του όξινου κέντρου

Al-H_p: Το μήκος του δεσμού του αργιλίου με το όξινο πρωτόνιο του ζεολιθικού cluster

Στον παραπάνω πίνακα φαίνεται πως επηρεάζονται οι δεσμοί των προσροφημένων μορίων και των clusters 20T και 38T στις δομές προσρόφησης.

Φαίνεται πως και για τις δύο προσροφημένες ενώσεις το όξινο πρωτόνιο απομακρύνεται σημαντικά από το οξυγόνο του. Επίσης αυξάνεται και το μήκος του δεσμού του υδροξυλίου του προσροφημένου μορίου με το υδρογόνο να πλησιάζει το οξυγόνο του ζεολιθικού

πλέγματος. Έτσι δημιουργείται ένα δίκτυο δεσμών υδρογόνου το οποίο είναι και ο κύριος υπεύθυνος για την προσρόφηση αυτών των μορίων στο ζεολιθικό cluster. Στην περίπτωση της φαινόλης φαίνεται από τη διευθέτηση που παίρνει μέσα στο cluster, ότι το μη πολικό μέρος της αλληλεπιδρά μέσω ασθενών δυνάμεων με το μη πολικό μέρος του cluster (ζεολιθικό τοίχωμα). Αυτό είναι μία ένδειξη πως θα πρέπει να χρησιμοποιήσουμε υπολογιστικές μεθόδους που περιγράφουν καλύτερα μακρινές ασθενείς αλληλεπιδράσεις για την μοντελοποίηση του τοιχώματος του ζεόλιθου για να επιτύχουμε αποτελέσματα καλύτερης ακρίβειας [6]. Η αύξηση του μήκους του δεσμού του υδροξυλίου των προσροφημένων ενώσεων, άρα και η αποδυνάμωσή του, είναι ένδειξη ότι το σύστημα αυτό είναι κατάλληλο για μελέτες αντιδράσεων που συμβαίνουν με μεταφορά πρωτονίων. Η αύξηση του μήκους του δεσμού αυτού οφείλεται στην αρκετά μεγάλη συγκέντρωση αρνητικού φορτίου γύρω από το αργιλικό τετράεδρο με αποτέλεσμα να έλκεται ισχυρά το υδρογόνο του υδροξυλίου. Φαίνεται επίσης πως το πιο πολικό μόριο (έλκει πιο ισχυρά το όξινο πρωτόνιο) είναι η μεθανόλη, όπως ήταν αναμενόμενο, αλλά με μικρή διαφορά από την φαινόλη. Όπως εξηγήσαμε και στο κεφάλαιο 5 ο λόγος για τον οποίο η φαινόλη συμπεριφέρεται με αυτό τον τρόπο είναι ο μερικώς πολικός της χαρακτήρας που οφείλεται στη μεγάλη συγκέντρωση του αρνητικού φορτίου στο οξυγόνο της και η σταθεροποίηση του φορτίου αυτού από τον αρωματικό δακτύλιο. Τέλος η πολύ μεγάλη επιμήκυνση του δεσμού O_B-H_p δείχνει την μεγάλη οξύτητα των ζεολιθικών cluster και την καταλληλότητά του για τη μελέτη αντιδράσεων που πραγματοποιούνται με όξινη κατάλυση.

6.4.1 Ανάλυση συχνοτήτων

Έπειτα από την βελτιστοποίηση γεωμετρίας των συστημάτων 20T έγιναν και υπολογισμοί ανάλυσης συχνοτήτων στα ίδια επίπεδα θεωρίας. Για τα μοντέλα 20T+MeOH και 20T+Phenol προκύπτουν αντίστοιχα και από μία φανταστική συχνότητα, το οποίο συνήθως σημαίνει ότι πρόκειται για μεταβατικές καταστάσεις. Στην συγκεκριμένη περίπτωση όμως, δεν ισχύει κάτι τέτοιο. Οι φανταστικές συχνότητες, οι οποίες έχουν μικρή τιμή, εμφανίζονται λόγω των χαμηλών κριτηρίων σύγκλισης που χρησιμοποιήσαμε και λόγω μερικής ασυμβατότητας των μεθόδων εντός της ONIOM μεθοδολογίας. Άρα τα ενεργειακά σημεία που πήραμε είναι όντως ελάχιστα, αλλά με χαμηλή ακρίβεια. Στον παρακάτω πίνακα

φαίνονται οι συχνότητες έκτασης (ν) των υδροξυλίων των μορίων και του ζεολιθικού πλέγματος.

Πίνακας 6.6: Δίνονται οι χαρακτηριστικές συχνότητες δόνησης έκτασης (ν) των υδροξυλίων των μορίων σκέτων, των μορίων μέσα στο ζεολιθικό cluster και των υδροξυλίων του ζεολιθικού πλέγματος

	$\nu(\text{MeOH})$	$\nu(\text{ZOH})$
MeOH	3838,61	
20T+MeOH	3454,16	2652,7
	$\nu(\text{Phenol})$	$\nu(\text{ZOH})$
Phenol	3826,75	
20T+Phenol	3364,42	2911,36

Από τις αλλαγές των συχνοτήτων αυτών βλέπουμε πως επηρεάζεται η σταθερά k για κάθε συχνότητα δόνησης ανάλογα με το περιβάλλον του δονούμενου υδροξυλίου. Οι παρατηρούμενες μειώσεις των τιμών των συχνοτήτων οφείλονται στην δημιουργία των δεσμών υδρογόνου των μορίων της μεθανόλης και της φαινόλης με το υδροξύλιο του ζεολιθικού cluster και συνάδουν με τις τιμές που εμφανίζονται στη βιβλιογραφία για τέτοιου είδους συστήματα.

6.5 Συμπεράσματα

Όπως και στο κεφάλαιο 5 έγινε έλεγχος των υπολογιστικών μεθόδων για τη χρήση τους στα ζεολιθικά cluster. Οι μέθοδοι φάνηκε να λειτουργούν γενικά σωστά όσον αφορά τον υπολογισμό των ενεργειών και των γεωμετρικών χαρακτηριστικών με το μοντέλο 20T να υποτιμά αρκετά τις τιμές της ενέργειας, πιθανώς λόγω ασυμβατότητας των μεθόδων υπολογισμού και του μικρού του μεγέθους. Τα μήκη δεσμών και οι συχνότητες δόνησης είναι σε συμφωνία με τις τιμές της βιβλιογραφίας άρα συμπεραίνουμε ότι τα cluster μας είναι

κατάλληλα για τη διεξαγωγή των υπολογισμών της προσρόφησης των μονοχλωριωμένων φαινολών σ'αυτά.

Βιβλιογραφία

1. Brandle M, Sauer J, J. Am. Chem. Soc. 120 1556 (1998)
2. Sillar K, Buro PJ, Mol. Struct. (THEOCHEM) 281 589 (2001)
3. Freude D, Klinowski J, Hamdan H, Chem Phys Lett 149 355 (1988)
4. Mihaleva, B. V.; van Santen, R. A.; Jansen, A. P. J. J. Phys. Chem. 105 6874 (2001)
5. Graca I. et al Fuel 94 571 (2012)
6. Papayannis D, Kosmas A, J. Theor. Comp. chem. 14 1550034 (2015)
7. Soscun H, Castellano O, Hernandez J, J. Phys. Chem. B 108 5620 (2004)

Κεφάλαιο 7 Μελέτη της προσρόφησης των χλωροφαινολών στα cluster 20T και 38T

Στα προηγούμενα δύο κεφάλαια έγινε παρουσίαση των μοντέλων και των μεθόδων που χρησιμοποιήσαμε και έγινε επαλήθευση και αξιολόγηση της ακρίβειας τους σε αντιπαραβολή με την γνωστή βιβλιογραφία. Στο κεφάλαιο 7 γίνεται παρουσίαση των αποτελεσμάτων των υπολογισμών που αφορούν τα μόρια των μονοχλωριωμένων φαινολών και πιο συγκεκριμένα τις δομές προσρόφησης τους με δύο ζεολιθικά cluster. Τα cluster που χρησιμοποιήθηκαν είναι το 20T και 38T των οποίων την ακρίβεια και λειτουργία μελέτησαμε στο κεφάλαιο 6, με τη χρήση, ως προσροφημένα μόρια, της μεθανόλης και της φαινόλης για τις οποίες υπάρχουν βιβλιογραφικά δεδομένα. Για τις μονοχλωριωμένες φαινόλες δεν υπάρχουν γνωστά δεδομένα στη βιβλιογραφία που να αφορούν την θεωρητική μελέτη της προσρόφησης τους σε όξινο ζεόλιθο τύπου FAU.

7.1 Ενέργειες

Στον πίνακα 7.1 φαίνονται οι ενέργειες προσρόφησης των χλωροφαινολών όπως αυτές προέκυψαν μετά από υπολογισμούς ελαχιστοποίησης ενέργειας των συστημάτων αυτών στο επίπεδο ONIOM3 (B3LYP/6-31+G(d,p):HF/STO-3G:UFF) για το cluster 38T και ONIOM3(B3LYP/6-31+G(d,p):PM3:UFF) για το 20T. Όσον αφορά τις 2- και 3-χλωροφαινόλες, όταν προσροφούνται μέσα στο ζεολιθικό cluster παίρνουν δύο διαφορετικές διαμορφώσεις, *syn* και *anti*, ανάλογα με το προς ποια κατεύθυνση είναι στραμμένο το χλώριο. Όταν είναι στραμμένο προς την πλευρά του υδροξυλίου παίρνουμε την *syn* διαμόρφωση και προς την αντίθετη την *anti* διαμόρφωση. Οι δύο αυτές διαφορετικές διαμορφώσεις αντιστοιχούν και σε αυτή την περίπτωση σε δύο ενεργειακά ελάχιστα του συστήματος. Σταθερότερη (μικρότερης ενέργειας) όμως, από τις δύο αυτές διαμορφώσεις, στην παρούσα περίπτωση είναι η *anti* διαμόρφωση του μορίου της χλωροφαινόλης. Για την 2-χλωροφαινόλη και το cluster 38T λαμβάνουμε την τιμή -9124,316141 a.u. για την *anti* διαμόρφωση ενώ παίρνουμε την τιμή -9124,314949 a.u. για την *syn* διαμόρφωση. Έτσι καταλήγουμε πως πιο σταθερή διαμόρφωση είναι η *anti*.

Πίνακας 7.1: Δίνονται οι ενέργειες των μορίων των χλωροφαινόλων (CP), οι ενέργειες των cluster 20T+CP και 38T+CP και οι ενέργειες προσρόφησης όπως αυτές προέκυψαν από υπολογισμούς βελτιστοποίησης γεωμετρίας με τη μέθοδο ONIOM3

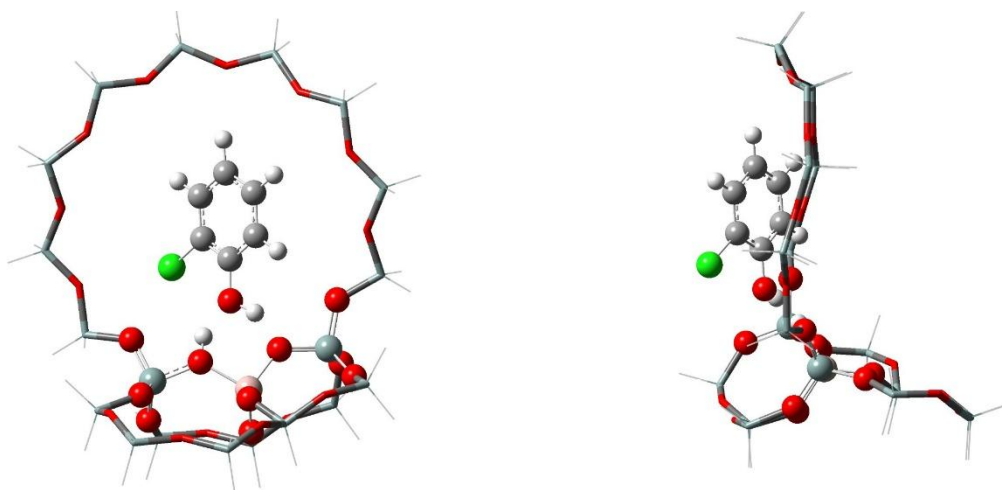
	E_{CP}	E_{20T+CP}	ΔE_{ads}
2-CP	-767,089729	-2349,170405	-9,51
3-CP	-767,088139	-2349,174407	-13,02
4-CP	-767,087436	-2349,177825	-15,60
	E_{CP}	E_{38T+CP}	ΔE_{ads}
2-CP	-767,089729	-9124,316141	-18,86
3-CP	-767,088139	-9124,319675	-22,07
4-CP	-767,087436	-9124,320848	-23,25

Στον παραπάνω πίνακα βλέπουμε πως και στα δύο είδη cluster ακολουθούνται οι ίδιες τάσεις. Οι 3- και 4- χλωροφαινόλες έχουν παρόμοιες ενέργειες προσρόφησης ενώ η 2- χλωροφαινόλη σημαντικά μικρότερη. Επίσης βλέπουμε ότι στο cluster 20T όπως παρατηρήσαμε και στο κεφάλαιο 6 οι τιμές των ενεργειών προσρόφησης είναι σημαντικά υποτιμημένες και κινούνται στα κατώτερα επίπεδα αποδεκτών τιμών. Για την ενέργεια προσρόφησης της 2-χλωροφαινόλης, μπορούμε να αποδώσουμε τη μεγάλη διαφορά που παρουσιάζει από τις δύο άλλες χλωροφαινόλες, στην παρουσία του ατόμου του χλωρίου δίπλα ακριβώς από το υδροξύλιό της. Οι δεσμοί υδρογόνου που δημιουργεί το υδροξύλιο της 2-χλωροφαινόλης με το όξινο κέντρο του ζεόλιθου αποδυναμώνονται επειδή το αρνητικά φορτισμένο χλώριο αλληλεπιδρά απωστικά με το, ηλεκτρικά ουδέτερο, μη πολικό τοίχωμα του ζεόλιθου. Επίσης, όπως είχαμε αναλύσει και στο κεφάλαιο 5, επειδή το χλώριο είναι πολύ κοντά στην υδροξυλομάδα κι επειδή έχει την τάση να τραβάει τα ηλεκτρόνια προς το άτομό του, το μήκος του δεσμού C-O μειώνεται σημαντικά με αποτέλεσμα την ισχυροποίηση του δεσμού αυτού, η οποία καθιστά τον δεσμό αυτό άκαμπτο. Η ακαμψία αυτή δεν επιτρέπει τη δημιουργία ισχυρού δεσμού υδρογόνου ανάμεσα στο υδρογόνο του υδροξυλίου της χλωροφαινόλης και το οξυγόνο του αργιλικού τετραέδρου.

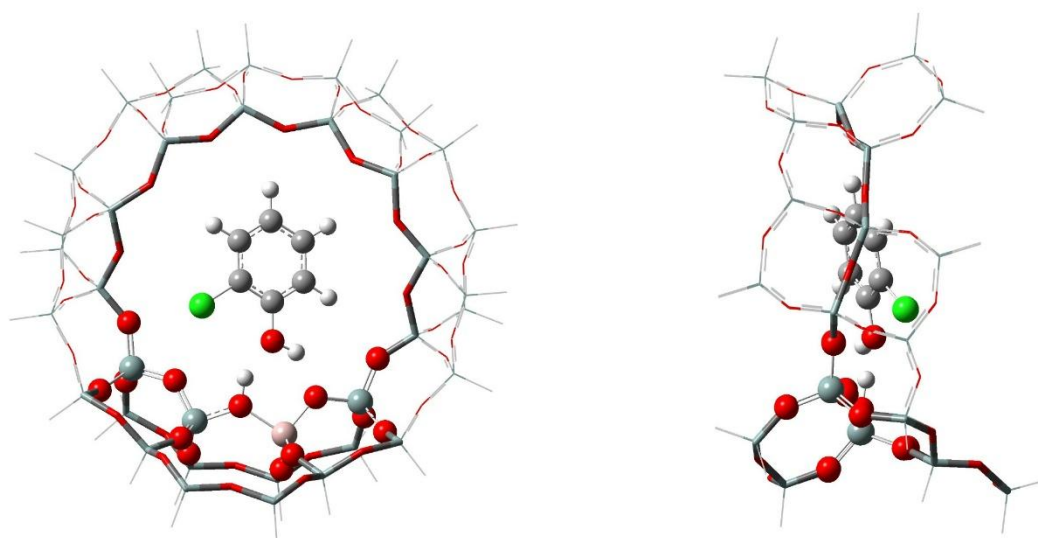
7.2 Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών και γωνίες

7.2.1 2-χλωροφαινόλη

Στις παρακάτω φωτογραφίες φαίνονται οι δομές προσρόφησης που σχηματίζουν οι μονοχλωριωμένες φαινόλες με τα ζεολιθικά cluster.



Εικόνα 7.1: η δομή προσρόφησης της 2-χλωροφαινόλης μέσα στο cluster 20T όπως αυτή προέκυψε από βελτιστοποίηση γεωμετρίας του συστήματος στο επίπεδο ONIOM3(B3LYP/6-31+G(d,p):PM3:UFF)



Εικόνα 7.2: η δομή προσρόφησης της 2-χλωροφαινόλης μέσα στο cluster 38T όπως αυτή προέκυψε από βελτιστοποίηση γεωμετρίας του συστήματος στο επίπεδο ONIOM3(B3LYP/6-31+G(d,p):HF/STO-3G:UFF)

Στις δύο παραπάνω φωτογραφίες βλέπουμε τις δομές που λήφθηκαν έπειτα από βελτιστοποίηση γεωμετρίας των cluster 20T και 38T με την παρουσία του μορίου της 2-χλωροφαινόλης. Βλέπουμε πως σχηματίζεται πάλι ένα σύστημα δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στην υδροξυλομάδα της χλωροφαινόλης και το κατά Broensted όξινο υδροξύλιο του ζεολιθικού cluster. Βλέπουμε πως η διαμόρφωση ελάχιστης ενέργειας θέλει το μόριο της χλωροφαινόλης σε anti διαμόρφωση όπως ειπώθηκε και παραπάνω. Επίσης βλέπουμε την θέση που έχει πάρει το αρνητικά φορτισμένο χλώριο (εκτός του επιπέδου του τοιχώματος) και μπορούμε να συμπεράνουμε πως αλληλεπιδρά απωστικά με το μη πολικό τοίχωμα του ζεόλιθου γεγονός που οδηγεί στην αποδυνάμωση των δεσμών υδρογόνου και την μικρή παρατηρούμενη ενέργεια προσρόφησης. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται κάποια επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) που περιγράφουν την δομή προσρόφησης της 2-χλωροφαινόλης.

Πίνακας 7.2: χαρακτηριστικά μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για το μόριο της 2-χλωροφαινόλης (2-CP), τα cluster 20T και 38T σκέτα και τις δομές προσρόφησης που προκύπτουν.

	2CP	20T+2CP	38T+2CP	
$O_{ads}-H_{ads}$	0,969	0,999	0,986	
$C-O_{ads}$	1,359	1,366	1,375	
$C-Cl$	1,765	1,759	1,756	
$O_{ads}-H_p$		1,777	1,638	
$O_{AlT}-H_{ads}$		1,661	1,835	
$\theta(COH)$	109,6	113,8	112,0	
$\theta(CCO)$	123,2	119,1	119,5	
$\theta(CCCl)$	118,4	119,8	119,7	
	20T		38T	
O_B-H_p	0,970	0,995	0,971	1,009
$Al-O_B$	1,875	1,852	1,847	1,822
$Si-O_B$	1,686	1,687	1,688	1,674
$Al-H_p$	2,389	2,440	2,395	2,408
$\theta(AlOH_p)$	110,1	117,6	112,6	113,4
$\theta(SiOH_p)$	118,1	113,1	116,2	117,8
$\theta(SiOAl)$	129,7	127,8	129,7	128,4

$O_{ads}-H_{ads}$: Το μήκος του δεσμού του υδροξυλίου του προσροφημένου μορίου

$C-O_{ads}$: Το μήκος του δεσμού C-O του προσροφημένου μορίου

$O_{ads}-H_p$: Το μήκος του δεσμού του οξυγόνου του προσροφημένου μορίου με το όξινο πρωτόνιο του ζεολιθικού cluster

$O_{AlT}-H_{ads}$: Το μήκος δεσμού του άλλου οξυγόνου του αργιλικού τετραέδρου με το υδρογόνο του προσροφημένου μορίου

$\theta(COH)$: η γωνία που σχηματίζει το υδροξύλιο του οργανικού μορίου

$\theta(CCO)$: Η γωνία που σχηματίζεται ανάμεσα στο οξυγόνο του υδροξυλίου και τους δύο κοντινότερους άνθρακες από την πλευρά του χλωρίου

$\theta(CCCl)$: Η γωνία που σχηματίζεται ανάμεσα στο χλώριο του μορίου και τους δύο κοντινότερους άνθρακες από την πλευρά του υδροξυλίου

O_B-H_p : Το μήκος του δεσμού του υδροξυλίου του όξινου Broensted κέντρου του ζεολιθικού cluster

$Al-O_B$: Το μήκος δεσμού του Al με το O του όξινου κέντρου

$Si-O_B$: Το μήκος του δεσμού του πυριτίου με το οξυγόνο του όξινου κέντρου

$Al-H_p$: Το μήκος του δεσμού του αργιλίου με το όξινο πρωτόνιο του ζεολιθικού cluster

$\theta(AlOH_p)$: η γωνία ανάμεσα στο αργίλιο και στο όξινο Broensted κέντρο

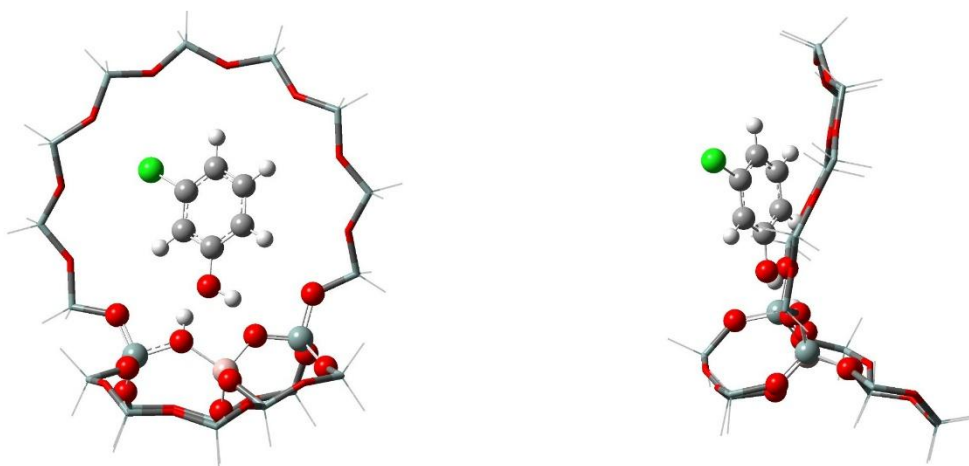
$\theta(SiOH_p)$: η γωνία ανάμεσα στο πυρίτιο και στο όξινο Broensted κέντρο

$\theta(SiOAl)$: η γωνία ανάμεσα στο αργίλιο και στο πυρίτιο του όξινου κέντρου

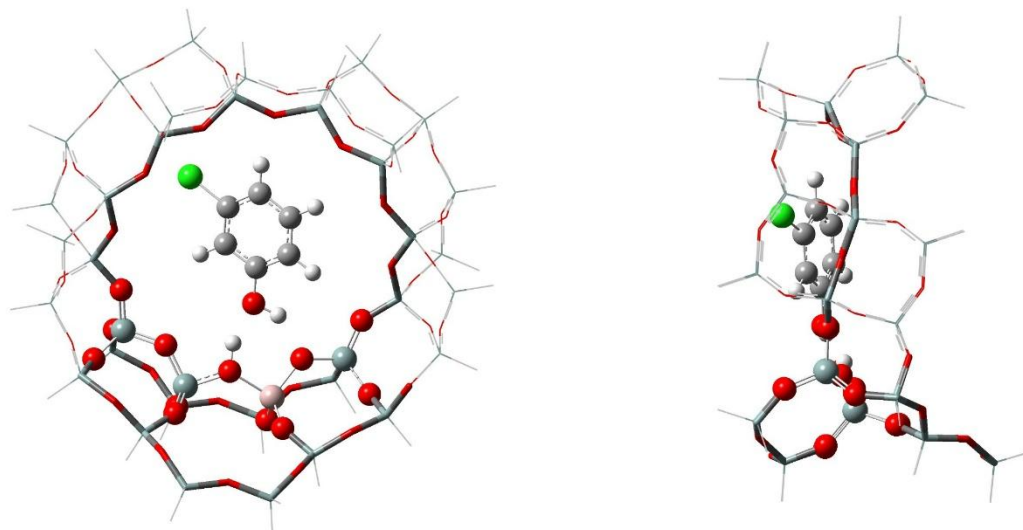
Παρατηρούμε και στις δύο περιπτώσεις, για τα cluster 20T και 38T πως στη δομή προσρόφησης αυξάνονται σημαντικά, το μήκος των δεσμών του υδροξυλίου της χλωροφαινόλης, του δεσμού C-O της χλωροφαινόλης, το μήκος του δεσμού του όξινου υδροξυλίου του ζεόλιθου και αλλάζουν σημαντικά οι γωνίες που περιέχονται σ' αυτούς τους δεσμούς. Αυτό δείχνει την τάση να σχηματιστούν δεσμοί υδρογόνου ανάμεσα σ' αυτά τα δύο συστήματα. Ο δεσμός C-Cl μειώνεται σε μήκος. Δύο πιθανοί λόγοι για τους οποίους μπορεί να συμβαίνει αυτό είναι ότι επειδή το περισσότερο φορτίο συσσωρεύεται στο οξυγόνο του υδροξυλίου της 2-χλωροφαινόλης ο άνθρακας του δεσμού C-Cl φορτίζεται θετικά έτσι έλκει πιο ισχυρά το χλώριο. Αυτό σε συνδυασμό με την απωστική δύναμη που ασκεί το μη πολικό τοίχωμα του ζεόλιθου στο χλώριο οδηγεί στην παρατηρούμενη μείωση του μήκους του δεσμού.

7.2.2 3-χλωροφαινόλη

Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζονται οι δομές προσρόφησης που σχηματίζει η 3-χλωροφαινόλη με τα cluster 20T και 38T.



Εικόνα 7.3: η δομή προσρόφησης της 3-χλωροφαινόλης μέσα στο cluster 20T όπως αυτή προέκυψε από βελτιστοποίηση γεωμετρίας του συστήματος στο επίπεδο ONIOM3(B3LYP/6-31+G(d,p):PM3:UFF)



Εικόνα 7.4: η δομή προσρόφησης της 3-χλωροφαινόλης μέσα στο cluster 38T όπως αυτή προέκυψε από βελτιστοποίηση γεωμετρίας του συστήματος στο επίπεδο ONIOM3(B3LYP/6-31+G(d,p):HF/STO-3G:UFF)

Όπως και στην περίπτωση της 2-χλωροφαινόλης έτσι και σ' αυτήν την περίπτωση έχουμε δυο διαφορετικά διαμορφομερή της 3-χλωροφαινόλης, που αντιστοιχούν σε ενεργειακά ελάχιστα, με σταθερότερο αυτό με την αντί διαμόρφωση (μικρότερη ενέργεια). Βλέπουμε και σ' αυτήν την περίπτωση πως σχηματίζονται δεσμοί υδρογόνου ανάμεσα στις δύο υδροξυλομάδες, του ζεόλιθου και της χλωροφαινόλης, οι οποίοι είναι και η αιτία της προσρόφησης. Η θέση του χλωρίου στην 3-χλωροφαινόλη δεν φαίνεται να εμποδίζει τόσο πολύ την δημιουργία σταθερών δεσμών υδρογόνου όσο στην περίπτωση της 2-χλωροφαινόλης. Οι γωνία των επιπέδων του αρωματικού δακτυλίου και του υδροξυλίου της 3-χλωροφαινόλης (162,2° για το 38T) είναι μικρότερη σε σχέση με αυτή της 2-χλωροφαινόλης για το 38T (179,2°). Αυτό δείχνει ότι υπάρχει μικρότερη απωστική αλληλεπίδραση μεταξύ του ζεολιθικού τοιχώματος και του χλωρίου, πιθανόν επειδή το χλώριο κατέχει μικρότερο αρνητικό φορτίο σ' αυτήν την περίπτωση όπως φάνηκε κι από την NBO πληθυσμιακή ανάλυση στο κεφάλαιο 5. Στον πίνακα 7.3 δίνονται κάποια χαρακτηριστικά μήκη δεσμών και γωνίες που περιγράφουν την προσρόφηση της 3-χλωροφαινόλης στο ζεολιθικό cluster.

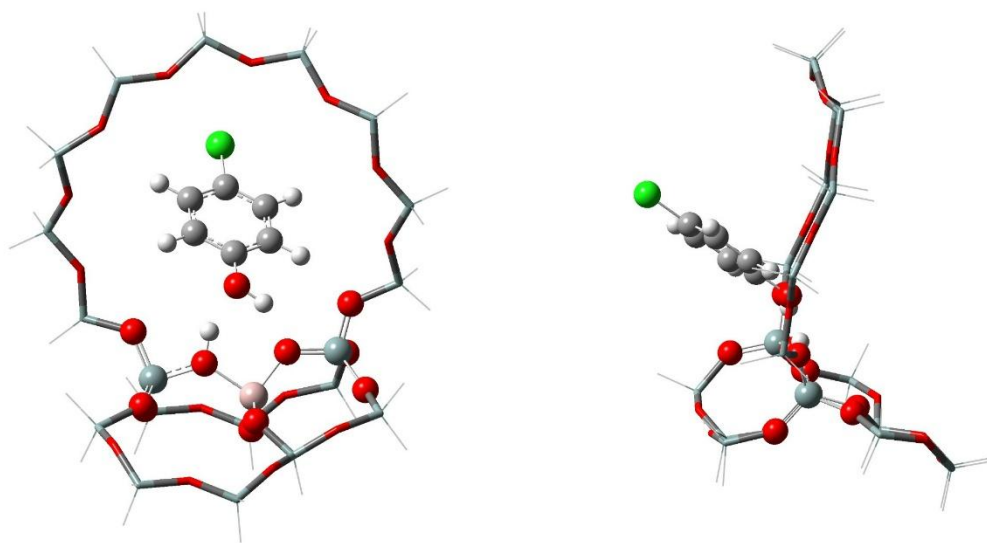
Πίνακας 7.3: χαρακτηριστικά μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για το μόριο της 3-χλωροφαινόλης (3-CP), τα cluster 20T και 38T σκέτα και τις δομές προσρόφησης που προκύπτουν.

	3CP	20T+3CP	38T+3CP	
$O_{ads}-H_{ads}$	0,966	0,998		0,987
$C-O_{ads}$	1,366	1,371		1,383
$C-Cl$	1,759	1,769		1,765
$O_{ads}-H_P$		1,740		1,627
$O_{AlT}-H_{ads}$		1,670		1,786
$\theta(COH)$	110,4	114,7		112,3
$\theta(CCO)$	122,2	117,1		117,7
$\theta(CCCl)$	118,7	118,5		118,3
	20T		38T	
O_B-H_P	0,970	0,996	0,971	1,013
$Al-O_B$	1,875	1,852	1,847	1,829
$Si-O_B$	1,686	1,684	1,687	1,678
$Al-H_P$	2,389	2,442	2,395	2,428
$\theta(AlOH_P)$	110,2	114,7	112,6	114,3
$\theta(SiOH_P)$	118,1	113,2	116,2	115,0
$\theta(SiOAl)$	129,7	127,8	129,7	127,6

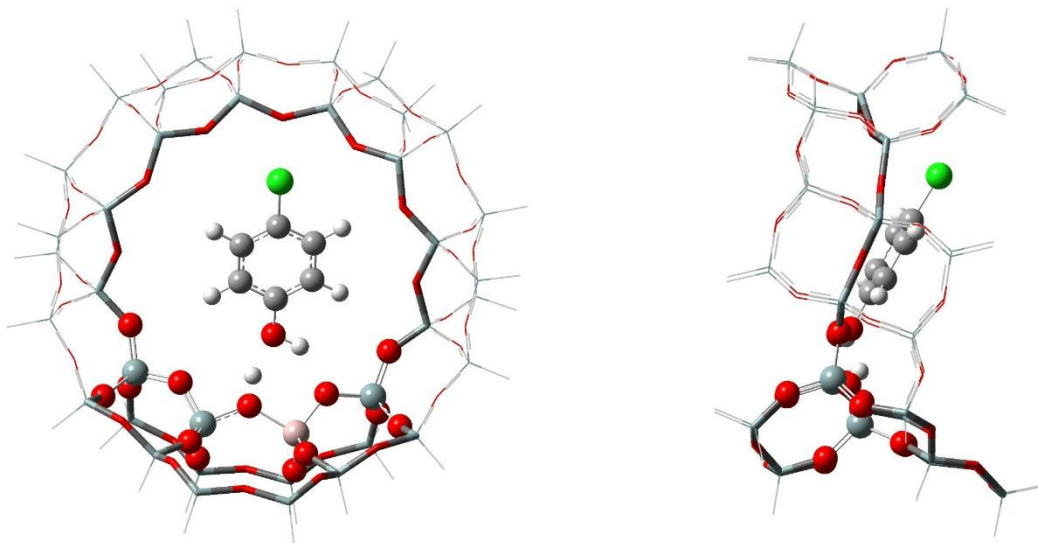
Παρατηρούμε πάλι πως οι δεσμοί και οι γωνίες που επηρεάζονται περισσότερο είναι αυτοί που αφορούν τις υδροξυλομάδες των δύο συστημάτων. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της δημιουργίας των δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στο μόριο της χλωροφαινόλης και στο όξινο ζεολιθικό cluster. Πιο συγκεκριμένα, βλέπουμε μεγαλύτερη επιμήκυνση των δεσμών των υδροξυλίων των ζεολιθικών cluster σε σχέση με τη 2-χλωροφαινόλη, ενώ από τις πολύ μικρότερες αποστάσεις των δεσμών $O_{ads}-H_p$ και $O_{AIT}-H_{ads}$ φαίνεται πως οι δεσμοί υδρογόνου για την περίπτωση της 3-χλωροφαινόλης είναι πολύ ισχυρότεροι, γεγονός που εξηγεί και την πολύ μεγαλύτερη ενέργεια προσρόφησης. Ο δεσμός C-Cl μεταβάλλεται επίσης, αλλά σε αντίθεση με τη 2-χλωροφαινόλη μεγαλώνει. Αυτό αυμαίνει πιθανόν, επειδή όπως είπαμε και πιο πάνω και φάνηκε κι από την NBO ανάλυση, το χλώριο στην περίπτωση της 3-χλωροφαινόλης δεν φέρει τόσο αρνητικό φορτίο όσο στην 2-χλωροφαινόλη.

7.2.3 4-χλωροφαινόλη

Στις εικόνες παρακάτω φαίνονται οι δομές που λαμβάνουμε με τους υπολογισμούς ελαχιστοποίησης ενέργειας για τα cluster 20T και 38T.



Εικόνα 7.5: η δομή προσρόφησης της 4-χλωροφαινόλης μέσα στο cluster 20T όπως αυτή προέκυψε από βελτιστοποίηση γεωμετρίας του συστήματος στο επίπεδο ONIOM3(B3LYP/6-31+G(d,p):PM3:UFF)



Εικόνα 7.6: η δομή προσρόφησης της 4-χλωροφαινόλης μέσα στο cluster 38T όπως αυτή προέκυψε από βελτιστοποίηση γεωμετρίας του συστήματος στο επίπεδο ONIOM3(B3LYP/6-31+G(d,p):HF/STO-3G:UFF)

Όπως φαίνεται στις εικόνες 7.6 και 7.5 και η 4 χλωροφαινόλη προσροφάται στο ζεολιθικό cluster με ένα σύστημα δεσμών υδρογόνου που σχηματίζονται ανάμεσα στο υδροξύλιό της και το ζεολιθικό όξινο κέντρο. Στο cluster 20T, το μόριο της χλωροφαινόλης φαίνεται να φεύγει τελείως εκτός του επιπέδου του τοιχώματος του ζεόλιθου, ενώ σε μικρότερο βαθμό αυτό είναι ορατό και στο 38T. Αυτό μπορούμε να το αποδώσουμε στις απωστικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στο χλώριο του μορίου της φαινόλης (που στην 4-χλωροφαινόλη έχει περισσότερο αρνητικό φορτίο απ' ότι 3- χλωροφαινόλη, κεφάλαιο 5-NBO ανάλυση) και στο ζεολιθικό τοίχωμα. Στην περίπτωση του 20T το μικρό μέγεθος του cluster και τα χαμηλά επίπεδα θεωρίας που χρησιμοποιούνται δεν είναι ικανά να περιγράψουν με ακρίβεια τις απωστικές αυτές αλληλεπιδράσεις κι έτσι φαίνεται πιο έντονο το φαινόμενο αυτό. Στον πίνακα 7.4 δίνονται τα χαρακτηριστικά μήκη δεσμών και οι γωνίες.

Πίνακας 7.4: χαρακτηριστικά μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για το μόριο της 4-χλωροφαινόλης (3-CP), τα cluster 20T και 38T σκέτα και τις δομές προσρόφησης που προκύπτουν.

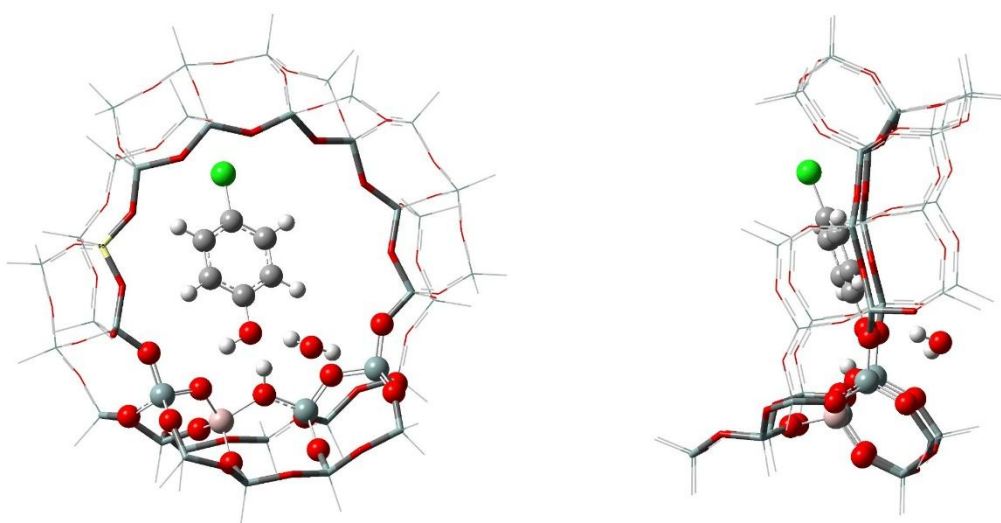
	4CP	20T+4CP	38T+4CP	
$O_{ads}-H_{ads}$	0,966	0,999		0,986
$C-O_{ads}$	1,370	1,370		1,385
$C-Cl$	1,761	1,769		1,765
$O_{ads}-H_P$		1,666		1,565
$O_{AlT}-H_{ads}$		1,691		1,818
$\theta(COH)$	110,2	113,4		112,1
$\theta(CCO)$	122,8	121,7		120,8
$\theta(CCCl)$	119,7	119,5		119,7
	20T		38T	
O_B-H_P	0,970	1,002	0,971	1,022
$Al-O_B$	1,875	1,846	1,847	1,823
$Si-O_B$	1,686	1,677	1,687	1,672
$Al-H_P$	2,389	2,443	2,395	2,421
$\theta(AlOH_P)$	110,2	114,8	112,6	113,6
$\theta(SiOH_P)$	118,1	115,4	116,2	117,5
$\theta(SiOAl)$	129,7	128,4	129,7	128,1

Και σ' αυτή την περίπτωση είναι προφανές πως υπάρχει επιμήκυνση των δεσμών των υδροξυλίων που συμμετέχουν στο σύστημα των δεσμών υδρογόνου που είναι υπεύθυνο για την προσρόφηση της χλωροφαινόλης από το cluster του όξινου ζεόλιθου. Ο δεσμός C-Cl παραμένει πρακτικά αμετάβλητος, ιδιαίτερα στην περίπτωση του cluster 38T. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο ότι το φορτίο που έχει είναι πολύ μικρό κι ότι ο άνθρακας με τον οποίο σχηματίζει δεσμό έχει επίσης μικρό φορτίο. Επίσης οι απωστική δύναμη του τοιχώματος του ζεόλιθου μπορεί να «σπρώχνει» το άτομο του χλωρίου προς τον αρωματικό δακτύλιο κι έτσι το μήκος του δεσμού C-Cl να παραμένει αμετάβλητο. Το πολύ μικρό φορτίο του χλωρίου κάνει την 4-χλωροφαινόλη να παρουσιάζει συμπεριφορά που μοιάζει με αυτήν της φαινόλης και έχουν παρόμοια ενέργεια προσρόφησης. Για το μόριο της 4-χλωροφαινόλης φαίνεται, επίσης, ότι ο δεσμός υδρογόνου που σχηματίζεται ανάμεσα στο όξινο πρωτόνιο και το οξυγόνο του υδροξυλίου της χλωροφαινόλης είναι πολύ πιο ισχυρός από αυτόν που σχηματίζεται ανάμεσα στο υδρογόνο

του υδροξυλίου της φαινόλης και το οξυγόνο του αργλικού τετραέδρου. Το μήκος του δεσμού $O_{AIT}-H_{ads}$ είναι μεγαλύτερο από τις άλλες περιπτώσεις, άρα και ο δεσμός ασθενέστερος ενώ ισχύει το αντίθετο για τον δεσμό $O_{ads}-HP$. Αυτό συμβαίνει επειδή στην 4-χλωροφαινόλη το οξυγόνο του υδροξυλίου είναι το άτομο με το μεγαλύτερο αρνητικό φορτίο, έτσι το μόριο αυτό παρουσιάζει τέτοιου είδους πολική συμπεριφορά, πιο πολική από την 3 χλωροφαινόλη. Επίσης, όπως στη φαινόλη (λόγω της διευθέτησης που παίρνει μέσα στο ζεολιθικό τοίχωμα) ο αρωματικός δακτύλιος της 4 χλωροφαινόλης φαίνεται να αλληλεπιδρά μέσω ασθενών δυνάμεων με το τοίχωμα του ζεολιθικού cluster.

7.2.4 4-χλωροφαινόλη με την παρουσία μορίου νερού

Εφ' όσον παρατηρήσαμε την ικανότητα των μορίων των χλωροφαινόλων να δημιουργούν ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου, επεκτείναμε τους υπολογισμούς μας τοποθετώντας μέσα στο cluster και ένα μόριο νερού για να δούμε ποιες παράμετροι αλλάζουν. Ο υπολογισμός αυτός έγινε για το μόριο της 4-χλωροφαινόλης (εικόνα 7.7). Η ενέργεια προσρόφησης που βρήκαμε είναι ενέργεια προσρόφησης του cluster 4-χλωροφαινόλη-μόριο νερού.



Εικόνα 7.5: Η δομή προσρόφησης της 4-χλωροφαινόλης παρουσία ενός μορίου νερού μέσα στο cluster 38T όπως αυτή προέκυψε από βελτιστοποίηση γεωμετρίας του συστήματος στο επίπεδο ONIOM3(B3LYP/6-31+G(d,p):HF/STO-3G:UFF)

Από τη διευθέτηση που έχουν τα μόρια του νερού και της χλωροφαινόλης φαίνεται πως σχηματίζεται ένα νέο δίκτυο δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στο οξυγόνο του υδροξυλίου της χλωροφαινόλης, το μόριο του νερού και το ζεολιθικό τοίχωμα. Η ενέργεια προσρόφησης του cluster 4-χλωροφαινόλη+νερό είναι -22,3kcal/mol. Δηλαδή δεν βλέπουμε κάποια σημαντική

διαφοροποίηση σε σχέση με την σκέτη 4-χλωροφαινόλη. Στον πίνακα 7.5 δίνονται τα χαρακτηριστικά μήκη δεσμών και οι γωνίες του cluster 38T+4-χλωροφαινόλη+ μόριο νερού.

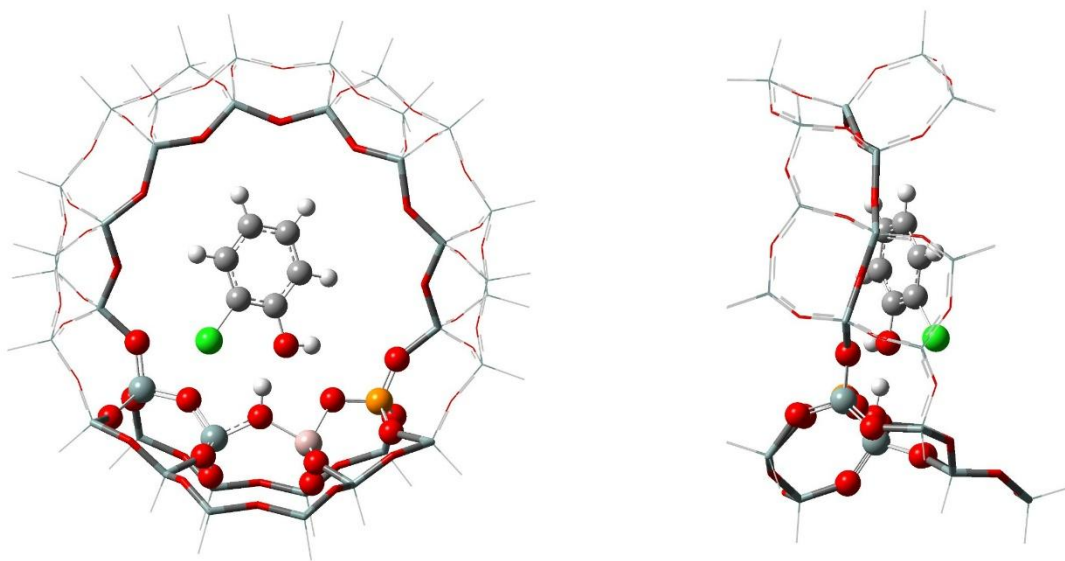
	4CP	38T+4CP	38T+4CP +H₂O
<i>O_{ads}-H_{ads}</i>	0,966	0,986	0,990
<i>C-O_{ads}</i>	1,370	1,385	1,393
<i>C-Cl</i>	1,761	1,765	1,764
<i>O_{ads}-H_P</i>		1,565	1,619
<i>O_{AlT}-H_{ads}</i>		1,818	1,797
<i>θ(COH)</i>	110,2	112,1	111,7
<i>θ(CCO)</i>	122,8	120,8	120,7
<i>θ(CCCI)</i>	119,7	119,7	119,7
		38T	
<i>O_B-H_P</i>		0,971	1,012
<i>Al-O_B</i>		1,847	1,823
<i>Si-O_B</i>		1,687	1,672
<i>Al-H_P</i>		2,395	2,421
<i>θ(AlOH_P)</i>		112,6	113,6
<i>θ(SiOH_P)</i>		116,2	117,5
<i>θ(SiOAl)</i>		129,7	128,1

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται πως τα μόνα μεγέθη που αλλάζουν σημαντικά κατά την προσρόφηση της 4-χλωροφαινόλης σε όξινο ζεόλιθο παρουσία νερού είναι τα μήκη δεσμών *O_{ads}-H_P* και *O_{AlT}-H_{ads}*. Δηλαδή φαίνεται πως υπάρχει η τάση να πλησιάζει το υδρογόνο του υδροξυλίου της χλωροφαινόλης προς το αργλικό τετράεδρο του ζεόλιθου. Θα πρέπει βέβαια να διερευνηθεί παραπάνω ο ρόλος του νερού σε τέτοιου είδους διεργασίες για το αν παίζει θετικό ή αρνητικό ρόλο και σε τι είδους αντιδράσεις μπορεί να συμμετέχει.

Τέλος, ένας ακόμη υπολογισμός που έγινε αφορά την προσρόφηση του μορίου της 2-χλωροφαινόλης μέσα σε όξινο ζεόλιθο στον οποίο ένα πυριτικό τετράεδρο δίπλα στο αργλικό έχει αντικατασταθεί ισόμορφα από ένα φωσφορικό.

7.2.5 4-χλωροφαινόλη σε HFAU με ένα φωσφορικό τετράεδρο

Στην φωτογραφία 7.6 φαίνεται το μόριο της 2-χλωροφαινόλης προσροφημένο μέσα στο cluster 38T στο οποίο έχει γίνει αντικατάσταση ενός πυριτικού τετραέδρου από ένα φωσφορικό τετράεδρο. Η ενέργεια προσρόφησης είναι -15,68 kcal/mol.



Εικόνα 7.5: Η δομή προσρόφησης της 2-χλωροφαινόλης μέσα στο cluster 38T με αντικατάσταση ενός πυριτικού τετραέδρου με ένα φωσφορικό όπως αυτή προέκυψε από βελτιστοποίηση γεωμετρίας του συστήματος στο επίπεδο ONIOM3(B3LYP/6-31+G(d,p):HF/STO-3G:UFF)

Βλέπουμε και σε αυτή την περίπτωση πως η προσρόφηση γίνεται μέσω του ίδιου συστήματος δεσμών υδρογόνου με τις προηγούμενες περιπτώσεις. Η μόνη διαφορά είναι πως αυξάνει κατά πολύ η απόσταση του υδρογόνου της χλωροφαινόλης από το οξυγόνο του αργλικού τετραέδρου. Αυτό είναι πιθανό να συμβαίνει επειδή το άτομο του φωσφόρου προσφέρει στο σύστημα αρνητικό φορτίο. Το αρνητικό φορτίο αυτό, συσσωρεύεται στο αργλικό τετράεδρο κι έτσι «τραβάει» πιο κοντά στο ζεολιθικό πλέγμα το, θετικά φορτισμένο, όξινο πρωτόνιο. Ο δεσμός του υδροξυλίου ενισχύεται σημαντικά μην επιτρέποντας το σχηματισμό ισχυρών δεσμών υδρογόνου.

Γενικά συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε με διάφορες υπολογιστικές μεθόδους, η προσρόφηση των μονοχλωριωμένων φαινολών σε cluster τύπου όξινου FAU. Καταρχήν έγινε μελέτη για τα διάφορα επίπεδα θεωρίας όλων των ενώσεων και cluster και διαπιστώθηκε η σωστή λειτουργία των υπολογιστικών μεθόδων με βάση τη γνωστή βιβλιογραφία. Έπειτα προχωρήσαμε στη μελέτη των συστημάτων των χλωροφαινολών.

Γενικά, φάνηκε πως οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τους υπολογισμούς ελαχιστοποίησης ενέργειας λειτούργησαν σωστά με μερική εξαίρεση το cluster 20T που φαίνεται πως υποτιμάει κατά μεγάλο βαθμό τις ενέργειες προσρόφησης λόγω του χαμηλού επιπέδου θεωρίας του μεσαίου υπολογιστικού επιπέδου και του μικρού του μεγέθους. Η μέθοδος PM3 φαίνεται να είναι ασύμβατη με την B3LYP που χρησιμοποιήθηκε στο υψηλό επίπεδο και δεν μπορεί να περιγράψει σωστά τις μακρινές αλληλεπιδράσεις.

Στο cluster 38T φαίνεται να υπάρχει πολύ μεγαλύτερη συμβατότητα των μεθόδων αν και είναι πιθανό να υποτιμούνται οι μακρινές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του αρωματικού δακτυλίου και του τοιχώματος του ζεολιθικού cluster.

Οι ενέργειες προσρόφησης που παρήχθησαν για όλες τις ενώσεις και από τα δύο cluster είναι μέσα σε αποδεκτά πλαίσια και ακολουθούν απόλυτα τις προβλέψεις.

Λόγω του μεγάλου μεγέθους, των πακτωμένων συντεταγμένων και των πολλών ταυτόχρονα θεωρητικών επιπέδων ήταν αδύνατο να γίνει ανάλυση συχνοτήτων για τα περισσότερα συστήματα.

Όσον αφορά τις χλωροφαινόλες η πιο σταθερή φάνηκε πως είναι η 4-χλωροφαινόλη ενώ την πιο όξινη συμπεριφορά παρουσιάζει η 2-χλωροφαινόλη. Πιο ισχυρά προσροφάται η 4 χλωροφαινόλη ενώ η 2-χλωροφαινόλη πιο αδύναμα από όλες, συμπεράσματα που είναι σε συμφωνία και με πειραματικά δεδομένα που αφορούν τις φυσικοχημικές ιδιότητες των χλωροφαινολών.

Έπειτα από αυτούς τους υπολογισμούς καταλήγουμε πως η ONIOM μεθοδολογία που περιγράψαμε σ' αυτήν την εργασία, με κάποιες τροποποιήσεις, είναι ικανή να περιγράψει μέσα σε μικρό χρονικό διάστημα και με ελάχιστο υπολογιστικό κόστος συστήματα προσρόφησης τέτοιων ενώσεων μέσα σε όξινα αργιλοπυριτικά υλικά τύπου ζεόλιθου κι ότι τέτοιου είδους υλικά είναι κατάλληλα για την απομάκρυνση τέτοιων ρύπων από το περιβάλλον.

Για μελλοντική έρευνα με βάση τα συστήματα που αναπτύξαμε και αναλύσαμε στην εργασία αυτή, προτείνουμε την μελέτη των μηχανισμών προσρόφησης των χλωροφαινολών μέσα σε όξινο ζεόλιθο με τη χρήση κβαντομηχανικών μεθόδων που λαμβάνουν υπόψη τις μακρινές αλληλεπιδράσεις. Τέλος, με βάση αυτές τις μεθόδους προτείνουμε την διερεύνηση των μηχανισμών αποδόμησης των ενώσεων αυτών.