



Wydział Chemii
Uniwersytetu Jagiellońskiego

Streszczenie rozprawy doktorskiej

ZASTOSOWANIE METODY ETS-NOCV W OPARCIU
O OBLICZENIA DFT W PODEJŚCIU STATYCZNYM I DYNAMICZNYM
W MODELOWANIU STRUKTURY ELEKTRONOWEJ I REAKTYWNOŚCI
UKŁADÓW O POTENCJALNYM ZNACZENIU TECHNOLOGICZNYM

mgr Mateusz Brela

Praca została wykonana w Zakładzie Chemii Teoretycznej pod opieką
prof. dr hab. Artura Michalaka

Kraków 2015

Rozwój metod obliczeniowych w chemii w ciągu ostatnich lat pozwala na opis struktury elektronowej dużych układów chemicznych. Dzięki temu możliwe jest zastosowanie metod teoretycznych w opisie struktury elektronowej, właściwości i reaktywności układów modelowych o coraz większych rozmiarach, coraz lepiej oddających cechy układów rzeczywistych. Przedmiotem rozprawy doktorskiej był opis wpływu zmian strukturalnych na reaktywność oraz właściwości fizykochemiczne układów modelowych o potencjalnym znaczeniu technologicznym. Istotnym elementem prezentowanej analizy związku struktura – właściwości – reaktywność w badanych układach był opis oddziaływań w oparciu o metodę ETS-NOCV; w szczególności opis wiązań „jonowych”.

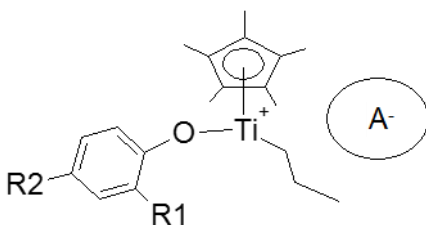
Głównymi celami pracy były:

- wyjaśnienie eksperymentalnie zaobserwowanych zależności pomiędzy strukturą a właściwościami fizykochemicznymi i reaktywnością dwóch grup układów:
 - (i) katalizatorów półtitanocenowych dla polimeryzacji etylenu;
 - (ii) materiałów polimerowych stosowanych w charakterze membran w ogniwach paliwowych;
- opis wiązań „jonowych” za pomocą metody ETS-NOCV;
- określenie zmian aktywności w badanej grupie katalizatorów na podstawie szczegółowej analizy mechanizmu procesu polimeryzacji z uwzględnieniem występowania wielu alternatywnych struktur w oparciu o wyniki obliczeń teoretycznych (DFT) oraz odniesienie przewidywań teoretycznych do wyników eksperymentalnych;
- analiza struktury, rozkładu ładunków oraz oddziaływania z anionami makromolekuł (kationowych) w celu opracowania modeli reprezentatywnie oddających najważniejsze cechy struktury elektronowej; zastosowanie modeli do wyjaśnienia eksperymentalnie zaobserwowanego trendu w chłonności wody, opisu mechanizmu degradacji oraz zaproponowanie nowych układów o lepszych właściwościach fizykochemicznych niż układy wyjściowe.

Badania prowadzone zostały przy zastosowaniu uzupełniających się podejść statycznego i dynamicznego. Zastosowanie dynamiki molekularnej w podejściu Borna-Oppenheimera pozwoliło na opis różnorodności konformacyjnej badanych układów. Drugą zastosowaną metodą

były obliczenia statyczne DFT wykonywane w celu analizy wpływu struktury elektronowej na reaktywność, właściwości fizykochemiczne badanych układów oraz przebieg procesów chemicznych.

Metoda ETS-NOCV została przedstawiona i omówiona na przykładzie analizy wiązania pomiędzy monomerami $M(\mu\text{-NAr}^\#)$ w kompleksach metali (II) $\{M(\mu\text{-NAr}^\#)\}_2$ [$M = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$; $\text{Ar}^\# = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-R}_3\text{)}_2$; $R = \text{Me, iPr}$]. Celem tej części badań było przedstawienie połączenia dwóch niezależnych podejść: metody ETS-NOCV i teorii orbitali molekularnych. Wy tłumaczono także eksperymentalnie zaobserwowany efekt stabilizującego podstawnika izopropylowego oraz zmian w planarności centrum metalicznego ($\{M(\mu\text{-NAr}^\#)\}_2$). Charakterystyka struktury elektronowej w centrum metaloorganicznym za pomocą metody ETS-NOCV pozwoliła zaobserwować dwie główne składowe wiązania pomiędzy monomerami σ i π we wszystkich badanych układach. Pokazano, że wiązanie σ determinuje strukturę płaską w przypadku $M = \text{Si, Ge}$. Natomiast struktura zgięta jest efektem odpychania Pauliego, dla układów $M = \text{Sn i Pb}$.

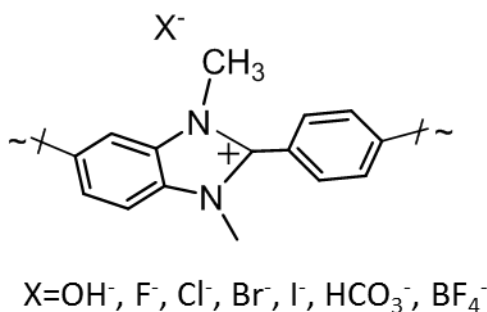


Rysunek 1. Badane grupy par jonowych: katalizatorów tytanowych dla reakcji polimeryzacji etylenu z podstawnikami ($R_1 = \text{Ph, R}_2 = \text{F, H, OCH}_3$) i anionu ($A^- = \text{anion tetrakis(pentafluorofenylo)boranowy}$).

W kolejnym rozdziale przedstawione zostały wyniki badań mających na celu wyjaśnienie eksperymentalnie zaobserwowanych zależności pomiędzy strukturą a reaktywnością katalizatorów półtytanocenowych (Rys. 1.). Analizowana grupa katalizatorów półmetalocenowych wybrana została ze względu na to, że dostępne były spójne, porównywalne dane eksperymentalne. Szczegółowy opis mechanizmu procesu polimeryzacji na podstawie obliczeń DFT pozwolił określić, które z rozpatrywanych alternatywnych reakcji elementarnych są najbardziej prawdopodobne, poprzez wysoką populację wyjściowych struktur (kompleksów π)

i / lub niską barierę aktywacji. Oszacowane teoretycznie aktywności katalizatorów wykazują dobrą korelację z makroskopowymi aktywnościami wyznaczonymi eksperymentalnie. Analiza ETS-NOCV pozwoliła na wytłumaczenie wpływu podstawnika w ligandzie fenoksanowym na aktywność badanych katalizatorów: zaobserwowano efekt donacji i „wyciągania” gęstości elektronowej (tzw. efekt „push-pull”) przez podstawniki.

Analiza oddziaływania pomiędzy kationowym katalizatorem a przeciwjonem (anionem (tetrakis(pentafluorofenilo)boranowym) pokazała brak występowania silnego oddziaływania „kowalencyjnego” w parze jonowej. W szczególności zaobserwowano, że energia oddziaływania dyspersyjnego jest o rząd wielkości większa od energii oddziaływania orbitalnego. Zaobserwowano dużą swobodę konformacyjną w parze jonowej podczas reakcji utworzenia kompleksu π . Natomiast nie zaobserwowano efektu wpływu zmian strukturalnych na oddziaływanie katalizatorów z przeciwjonem. Wyniki tej części badań potwierdziły zatem słuszność podejścia polegającego na redukcji modelu teoretycznego do układu bez przeciwjonu w przypadku analizy wpływu podstawników na aktywność katalizatorów, w grupie bardzo podobnych chemicznie układów. Badania teoretyczne prowadzone były we współpracy z grupą eksperymentalną prof. Sang Ook Kang’a (Korea University, Sejong, Korea Pd). Część badań była realizowana podczas pobytu na stażu na Uniwersytecie w Calgary u prof. Zieglera (University of Calgary, Calgary, Kanada) w ramach międzynarodowych projektów doktoranckich (MPD): „**International PhD - Studies Programme at the Faculty of Chemistry Jagiellonian University – New Materials – Modern Technologies – Sustainable Concepts**” finansowanych przez fundację na rzecz nauki polskiej (FNP).



Rysunek 2. Struktura kationowego polimeru oddziałującego z wybranymi anionami.

Kolejnymi układami o potencjalnym zastosowaniu technologicznym będącymi przedmiotem analizy teoretycznej były polimery oparte na jednostce benzimidazolowej (rys. 2.) wykorzystywane w membranach przewodzących aniony. Przeanalizowano oddziaływanie modelowych układów – kationowych makrocząsteczek z szeregiem anionów (OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , HCO_3^- , BF_4^-). Badania teoretyczne prowadzone zostały we współpracy z grupą eksperymentalną dr D. Henkensmeiera (KIST, Seul, Korea Pd.). Celem tej części badań było zrozumienie obserwowanych doświadczalnie właściwości fizykochemicznych. Przeanalizowano oddziaływanie modelowych polimerów z rozpuszczalnikiem - wodą i stabilność badanych układów. Nacisk położono również na poznanie i zrozumienie mechanizmu reakcji dekompozycji polimerów.

Badania nad układami polimerowymi rozpoczęto od znalezienia właściwego układu modelowego oddającego reprezentatywnie najważniejsze cechy struktury elektronowej. W tym celu przeanalizowano molekularny potencjał elektrostatyczny i rozkład ładunków Hirshfelda.

Analiza oddziaływania z przeciwjonami pokazała silne wiązanie grupy hydroksylowej do węgla C2. Na podstawie opisu wiązania w parze jonowej, za pomocą metody ETS-NOCV, podzielono badane aniony na dwie grupy: układy oddziałujące głównie „jonowo” (Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , HCO_3^-) oraz układy z silnym wiązaniem „kowalencyjnym” (F^- i OH^-).

Przeprowadzona analiza teoretyczna pozwoliła także na wytłumaczenie wyników eksperymentalnych dotyczących chłonności wody dla jednego z badanych polimerów (Me-O-PBI) oddziałującego z trzema anionami (Cl^- , I^- , HCO_3^-). Warto zwrócić uwagę, że nie można wytłumaczyć tego trendu za pomocą energii swobodnej solwatacji wolnych anionów. Wyznaczone teoretycznie energie swobodne solwatacji pełnych układów, tj. modelowych makrocząsteczek oddziałujących z anionami, dobrze korelują z wynikami doświadczalnymi opisującymi chłonność wody przez badane polimery; należy podkreślić, że dotyczy to wyłącznie energii swobodnych solwatacji wyznaczonych w oparciu o cykl termodynamiczny łączący model *continuum* i solwatacje *explicite*. Przeprowadzona analiza teoretyczna (ETS-NOCV oraz MEP) pozwoliła dalej na wyjaśnienie różnic w energiach swobodnych solwatacji dla układów z różnymi anionami w oparciu o różnice w charakterze oddziaływań makrocząsteczka – anion: mniejszy udział składowej „kowalencyjnej” wiązania przekłada się na większą separację ładunku w parze jonowej

makrocząsteczka-anion, co powoduje większą stabilizację solwatacyjną. W ten sposób, eksperymentalne różnice w chłonności wody zostały wytłumaczone przez zmiany w charakterze oddziaływania w parze jonowej.

Przeanalizowano również reakcję degradacji zachodzącą poprzez usunięcie grupy metylowej z łańcucha benzimidazolowego. Porównanie energii aktywacji reakcji degradacji z opisem własności elektronowych daje możliwość stwierdzenia, że analizy rozkładu molekularnego potencjału elektrostatycznego oraz dekompozycji energii oddziaływania z przeciwjonami pozwalają na oszacowanie stabilności badanych układów. Wniosek ten został wykorzystany do zaproponowania nowych układów, spośród których dwa wykazały doświadczalnie większą stabilność od układów wyjściowych. Badania teoretyczne prowadzone były we współpracy z grupami eksperymentalnymi z: KIST (Seul, Korea Pd.) a także Next Energy EWE-Forschungszentrum für Energietechnologie e. V. (Oldenburg, Niemcy).

Lista publikacji własnych.

Publikacje związane z tematyką rozprawy doktorskiej:

- Dirk Henkensmeier, Hyeongrae Cho, **Mateusz Brela**, Artur Michalak, Alexander Dyck, Wiebke Germer, Ngoc My Hanh Duong, Jong Hyun Jang, Hyoung-Juhn Kim, Nam-Suk Woo, Tae-Hoon Lim; *Anion conducting polymers based on ether linked polybenzimidazole (PBI-OO)*; International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39, 2842–2853, IF = 3,548.
- **Mateusz Brela**, Artur Michalak, Philip P. Power, Tom Ziegler, *Analysis of the Bonding between Two $M(\mu\text{-NAr}^\#)$ Monomers in the Dimeric Metal(II) Imido Complexes $\{M(\mu\text{-NAr}^\#)\}_2$ [$M = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$; $\text{Ar}^\# = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-R}_3)_2$]*. *The Stabilizing Role Played by $R = \text{Me}$ and $i\text{Pr}$* ; Inorganic Chemistry 2014, 53, 2325–2332, IF = 4,551.
- Wiebke Germer, Janine Leppin, Carolina Nunes Kirchner, Hyeongrae Cho, Hyoung-Juhn Kim, Dirk Henkensmeier, Kwan-Young Lee, **Mateusz Brela**, Artur Michalak, Alexander Dyck, *Phase Separated Methylated Polybenzimidazole (O-PBI) Based Anion Exchange Membranes*, Macromolecular Materials and Engineering, 2015, 300, 497-509, IF = 2,781.
- Dirk Henkensmeier, Ngoc My Hanh Duong, **Mateusz Brela**, Karol Dyduch, Artur Michalak, Katja Jankova, Hyeongrae Cho, Jong Hyun Jang, Hyoung Juhn Kim, Lars N. Cleemann, Qingfeng Li, Jens Oluf Jensen, *Tetrazole substituted polymers for High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells*; Journal of Materials Chemistry A, 2015, DOI: 10.1039/c5ta01936b, IF = 7,443.

Pozostałe publikacje:

- Grzegorz Mazur, Marcin Makowski, **Mateusz Brela**; *Effective Resource Allocation in Parallel Quantum-Chemical Calculations*; Computing and Informatics. 2011, 30, 2011, 761-771, IF = 0,356.
- **Mateusz Brela**, Jernej Stare, Gordana Pirc, Marija Sollner-Dolenc, Marek Boczar, Marek J. Wójcik, and Janez Mavri, *Car-Parrinello Simulation of the Vibrational Spectrum of a Medium Strong Hydrogen Bond by Two-Dimensional Quantization of the Nuclear Motion: Application to 2-Hydroxy-5-nitrobenzamide*; J. Phys. Chem. B, 2012, 116, 4510–4518, IF = 3,377.

- **Mateusz Z. Brela**, Marek Janusz Wójcik, Marek Boczar, R. Hashim, *Car–Parrinello simulation of the vibrational spectra of strong hydrogen bonds with isotopic substitution effects: Application to oxalic acid dehydrate*; *Chemical Physics Letters*, 2013, 558, 8, IF = 2,145.
- Maria G. Babashkina, Damir A. Safin, Koen Robeyns, Mariusz P. Mitoraj, Piotr Kubisiak, **Mateusz Brela**, Yann Garcia, *Experimental and theoretical investigations of the Ni(II) complex with N-phosphorylated thiourea iPrNHC(S)NHP(O)(OPh)₂*; *CrystEngComm*, 2013, 15, 7845-7851, IF = 3,842.
- **Mateusz Z. Brela**, Marek J. Wójcik, Marek Boczar, Łukasz Witek, Mitsuru Yasuda, Yukihiko Ozaki, *Car–Parrinello Molecular Dynamics Simulations of Infrared Spectra of Crystalline Vitamin C with Analysis of Double Minimum Proton Potentials for Medium-Strong Hydrogen Bonds*; *J. Phys. Chem. B*, 2015, 119, 7922-7930, IF = 3,377.

Zgłoszenie patentowe:

KR 10-2015-0055518, Dirk Henkensmeier, Jong Hyun Jang, Hyoung-Juhn Kim, Jin-Young Kim, Song-Pil Yoon, Jonghee Han, Suk-Woo Nam, Ngoc My Hanh Duong, Artur Michalak, Karol Dyduch, **Mateusz Brela**, *5-(2,6-dioxy-phenyl)tetrazole containing polymer, membrane, electrochemical device including the same and method for preparing the same.*

Spis wystąpień na konferencjach.

Komunikaty:

- Konferencja Użytkowników Komputerów Dużej Mocy, Zakopane, 28.02– 1.03.2013, *Molecular modeling of the alkaline anionic exchange membranes for fuel cells*, **Mateusz Brela**, Artur Michalak.
- Konferencja Użytkowników Komputerów Dużej Mocy, Zakopane, 12.03– 14.03.2014, *Olefin polymerization activity by electronic alteration on proximate of phenyl phenoxy ligand in half-metallocene titanium(IV) complexes*, **Mateusz Brela**, Artur Michalak.
- Konferencja Użytkowników Komputerów Dużej Mocy, Zakopane, 11.03– 13.03.2015, *Theoretical analysis of ion-polymer interactions in PBI-based membranes with ETS-NOCV method*, **Mateusz Brela**, Artur Michalak.

Pozostałe prezentacje:

- Modeling and Design of Molecular Materials 2012, Wrocław, Polska, 10–14.09.2012. **Nagroda za najlepszy plakat**, w kategorii: „graduate student”, *Molecular modeling of the alkaline anionic exchange membranes for fuel cells*, **Mateusz Brela**, Artur Michalak.
- Modeling and Design of Molecular Materials 2014, Kudowa Zdrój, 29.06–3.07.2014, **Nagroda za najlepszy plakat**, *Theoretical analysis of ion-polymer interactions in PBI-based membranes with ETS-NOCV method*, **Mateusz Brela**. Artur Michalak.
- Central European Symposium on Theoretical Chemistry, Mariapfarr, Austria, 2–5.09.2012, *Molecular modeling of the alkaline anionic exchange membranes for fuel cells*, **Mateusz Brela**, Artur Michalak.
- Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego oraz Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Białystok, Polska, 16-21.09.2012, *Molecular*

- modeling of the alkaline anionic exchange membranes for fuel cells*, **Mateusz Brela**, Artur Michalak.
- Ogólnopolskie Forum Chemii Nieorganicznej, Kraków, 6–8.12.2012. *Olefin Polymerization Activity by Electronic Alteration of Phenyl Phenoxy Ligand in Half-Metallocene Titanium(IV) Complexes*, **Mateusz Brela**, Monika Srebro, Artur Michalak.
 - Ogólnopolskie Forum Chemii Nieorganicznej, Kraków, 6–8.12.2012. *Teoretyczny opis mechanizmu reakcji odwodornienia borazanu w oparciu o kompleksy Niklu i Palladu*, Mariusz Paweł Mitoraj, **Mateusz Brela**, Łukasz Piękoś, Artur Michalak.
 - 7th Molecular Quantum Mechanics, Lugano Szwajcaria, 2–7.06.2013, *Molecular modeling of the polybenzimidazolium-based membranes for alkaline fuel cells*, **Mateusz Brela**, Artur Michalak.
 - Workshop on Polymer Ion Exchange Membranes, Bad Zwischenahn, Niemcy, 27–28.06.2013, *Molecular modeling of the polybenzimidazolium-based membranes for alkaline fuel cells*, **Mateusz Brela**, Artur Michalak.
 - Workshop on Ion Exchange Membranes Applications, Bad Zwischenahn, Niemcy, 17–18.06.2014, *Molecular Modeling of the alkaline anionic exchange membranes for fuel cells*, **Mateusz Brela**, Karol Dyduch, Artur Michalak.
 - Modeling & Design of Molecular Materials 2014, Kudowa Zdrój, 29.06–3.07.2014, *Theoretical study on structure-activity relationships in ethylene polymerization catalyzed by half-metallocene titanium(IV) complexes*, **Mateusz Brela**, Monika Srebro, Artur Michalak.
 - Modeling & Design of Molecular Materials 2014, Kudowa Zdrój, 29.06–3.07.2014, *ETS-NOCV description of changes in the electronic structure along the reaction path of the double proton transfer in the formamide dimer and related systems*, Piotr Talaga, **Mateusz Brela**, Artur Michalak.

- Modeling & Design of Molecular Materials 2014, Kudowa Zdrój, 29.06 – 3.07.2014, *Comparison of the reaction electronic flux and ETS-NOCV picture of the HCN-CNH isomerization reaction assisted by water*, Silvia Diaz, **Mateusz Brela**, Artur Michalak.
- WATOC 2014, Santiago de Chile, 5–10.2014, *Olefin Polymerization Activity by Electronic Alteration on Proximate of Phenyl Phenoxy Ligand in Half-Metallocene Titanium(IV) Complexes*, **Mateusz Brela**, Monika Srebro, Artur Michalak.
- WATOC 2014, Santiago de Chile, 5–10.2014, *Theoretical analysis of ion-polymer interactions in PBI-based membranes with ETS-NOCV method*, **Mateusz Brela**, Artur Michalak.