

prof. dr hab. Zdzisław Latajka  
Wydział Chemii  
Uniwersytetu Wrocławskiego  
ul. F.Joliot-Curie 14  
50-383 Wrocław

Wrocław, dnia 19.08.2015 r.

## RECENZJA

**rozprawy doktorskiej mgr Mateusza Breli pt.**

**„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.”**

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr Mateusza Breli pt. „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” jest bardzo dobrym przykładem zastosowaniu współczesnych metod chemii obliczeniowej do modelowania nowych materiałów.

Praca doktorska została wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Artura Michałaka w Zakładzie Chemii Teoretycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego i stanowi niezwykle udaną oraz wartościową kontynuację badań naukowych prowadzonych w tym Zakładzie przez prof. Michałaka.

Głównym celem rozprawy doktorskiej było na podstawie wyników uzyskanych metodami chemii obliczeniowej wyjaśnienie zależności pomiędzy strukturą a właściwościami fizykochemicznymi i reaktywnością wybranych układów molekularnych o potencjalnym znaczeniu technologicznym.

Rezultaty badań przedstawionych w rozprawie zostały opublikowane w 4 pracach w bardzo dobrych recenzowanych czasopismach naukowych z listy filadelfijskiej, a mianowicie: International Journal of Hydrogen Energy (IF = 3,548), Inorganic Chemistry (IF = 4,551), Macromolecular Materials and Engineering (IF = 2,781) i Journal of Materials Chemistry (IF = 7,443). Prace zostały opublikowane w latach 2014 – 2015. Ponadto Doktorant jest

współautorem dalszych 5 prac naukowych, które nie wchodzą w skład rozprawy doktorskiej oraz 17 komunikatów lub prezentacji na konferencjach krajowych lub międzynarodowych.

Rozprawa doktorska jest obszerna, liczy 175 stron i została podzielona na siedem rozdziałów. W bibliografii umieszczono 157 odnośników literaturowych. Ponadto integralną częścią rozprawy są trzy załączniki zawierające dodatkowe wyniki obliczeń badanych układów oraz szczegóły dotyczące wykorzystania zasobów komputerowych podczas realizacji obliczeń przedstawionych w pracy.

Dwa pierwsze rozdziały to wprowadzenie w tematykę naukową rozprawy doktorskiej i opis używanych metod teoretycznych. Oba rozdziały świadczą o znajomości Doktoranta poruszanych problemów naukowych. Natomiast następne rozdziały zawierają opis zastosowanej metodologii badań, prezentację wyników oraz krótkie podsumowanie. Ostatni rozdział stanowi całkowite podsumowanie uzyskanych wyników badań.

Obliczenia właściwości badanych układów przeprowadzono za pomocą funkcjonału gradientowego BP86 z bazami funkcyjnymi Slatera typu TZP lub DZP a w obliczeniach dynamicznych użyto dynamiki molekularnej w podejściu Borna-Oppenheimera. Analiza natury wiązań chemicznych w badanych układach została przeprowadzona metodą ETS-NOCV. Zatem uważam, że przyjęty poziom obliczeń jest wystarczająco dobry by można uważać, że uzyskane rezultaty obliczeń są wiarygodne. Jednakże w pracy zabrakło uzasadnienia wyboru funkcjonału BP86.

W rozdziale trzecim zostały przedstawione wyniki analizy wiązań chemicznych w centrum metaloorganicznym za pomocą metody ETS-NOCV oraz diagramów orbitali molekularnych w dimerach kompleksów metali (II)  $\{M(\mu-NAr^{\#})\}_2$ , gdzie  $M = Si, Ge, Sn, Pb$ ,  $Ar^{\#} = C_6H_3-2,6-(C_6H_2-2,4,6-R_3)_2$  i  $R = Me, iPr$ . Dla tych układów stwierdzono dwie główne składowe wiązania tj.  $\sigma$  i  $\pi$  między monomerami w centrum metaloorganicznym. Doktorant wyjaśnił, że wiązanie  $\sigma$  jest odpowiedzialne za płaską strukturę kompleksów z  $M = Si$  i  $Ge$ . Natomiast struktura zgięta występująca dla kompleksów z  $Sn$  i  $Pb$  jest spowodowana efektem odpychania Pauliego. Ponadto wykazano komplementarność opisu wiązania chemicznego za pomocą teorii orbitali molekularnych oraz analizy ETS-NOCV.

Procesy polimeryzacji etylenu i poszukiwanie nowych katalizatorów dla tej reakcji są od lat obiektem intensywnych przede wszystkim badań doświadczalnych i w mniejszym stopniu badań opartych na metodach modelowania molekularnego. Dlatego za niezwykle wartościowe a także pionierskie uważam przedstawione przez Doktoranta w rozdziale czwartym wyniki badań zmierzające do wyjaśnienia eksperymentalnie zaobserwowanych zależności pomiędzy

strukturą a reaktywnością katalizatorów półtitanocenowych. Dla tej grupy katalizatorów istniały dane doświadczalne a zatem wybór ich do badań teoretycznych nie był przypadkowy. Na podstawie obliczeń metodą DFT Doktorant pokazał najbardziej prawdopodobne reakcje elementarne wykorzystując do tego celu wysoką populację struktur wyjściowych i / lub niską barierę aktywacji. Na podstawie analizy metodą ETS-NOCV wyjaśniono ważny wpływ podstawnika w ligandzie fenoksanowym na aktywność badanych katalizatorów. Zaobserwowano zarówno efekt donacji oraz wyciągania gęstości elektronowej przez podstawniki.

Również istotne są wyniki badań dotyczące wpływu przeciwjonu w mechanizmie polimeryzacji etylenu. Użyto modelowego anionu tetrakis(pentafluorofenyl)boranowego. Doktorant wykazał ważną rolę oddziaływan dyspersyjnych, których energia była o rząd większa od energii oddziaływania orbitalnego.

Rozdział piąty zawiera unikatowe w skali światowej rezultaty modelowania molekularnego polimerów, które mogą mieć potencjalne zastosowanie w membranach przewodzących aniony. Podjęta problematyka badawcza jest niezwykle ważna przy projektowaniu nowych i bardziej efektywnych ogniw paliwowych.

W badaniach Doktorant skupił się na polimerach opartych na jednostce benzimidazolowej, przy czym badania teoretyczne były skorelowane w badaniach doświadczalnymi prowadzonymi w ośrodkach zagranicznych (Korea Pd. i Niemcy). Badania teoretyczne przeprowadzono dla szeregu modelowych układów zawierających polimer kationowy z prostymi anionami taki jak:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{BF}_4^-$ . Na podstawie analizy metodą ETS-NOCV Doktorant badane aniony podzielił na dwie grupy, a mianowicie oddziaływująco „jonowo”, czyli  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  i  $\text{HCO}_3^-$  oraz układy z silnym wiązaniem kowalencyjnym tj.  $\text{F}^-$  i  $\text{OH}^-$ . Również istotne są badania dotyczące chłonności wody a także wyjaśnienie różnic w energiach swobodnych solwatacji.

Doktorant także przeprowadził analizę reakcji degradacji polegającą na usunięciu grupy metylowej z łańcucha benzimidazolowego. Wykazał, że na podstawie analizy rozkładu molekularnego potencjału elektrostatycznego oraz dekompozycji energii oddziaływania z przeciwjonami jest możliwe oszacowanie stabilności badanych układów.

Rolą recenzenta jest również znalezienie pewnych błędów. I tak na str. 22 – Doktorant napisał, że  $(3N - 5)$  stopni swobody odpowiada cząsteczce dwuatomowej. Oczywiście, jest to stwierdzenie prawdziwe. Jednakże, ogólniej  $(3N - 5)$  stopni swobody odpowiada układom liniowym. Na str. 28 i 137 niepoprawnie napisano nazwisko Mulliken. Na str. 118 w tekście

jest odwołanie do rys. 5.6.1 a chyba powinien to być rys. 5.7.1 znajdujący się na następnej stronie. Są to bardzo nieistotne uchybienia w pracy, które nie mają żadnego wpływu na poziom naukowy rozprawy.

Podsumowując swoją opinię o pracy chciałbym wyraźnie stwierdzić, że bardzo wysoko oceniam poziom naukowy rozprawy doktorskiej. Doktorant swobodnie posługiwał się metodami chemii kwantowej. Na wyraźnie podkreślenie zasługuje przejrzysta forma rozprawy doktorskiej. Chciałbym nadmienić, że jest to jedna z nielicznych rozpraw doktorskich które recenzowałem, będąca rezultatem ścisłej i bardzo owocnej współpracy z zespołami doświadczalnymi, w tym przypadku z zespołami doświadczalnymi z: Korea University (Sejong, Korea Pd.), KIST (Seul, Korea Pd.) oraz Next Energy EWE – Forschungszentrum für Energietechnologie e.V. (Oldenburg, Niemcy). Ponadto, rezultaty badań będące wynikiem teoretycznego modelowania polimerów w membranach przewodzących aniony w ogniwach paliwowych zostały z powodzeniem wykorzystane w dalszych badaniach eksperymentalnych co zaowocowało zgłoszeniem patentowym KR 10-2015-0055518.

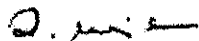
Przechodząc do końcowej oceny recenzowanej rozprawy doktorskiej stwierdzam, że stanowi ona bardzo wartościowy wkład do badań teoretycznych modelowania procesów katalitycznych a także projektowania nowych materiałów istotnych do produkcji ogniw paliwowych. Doktorant bardzo umiejętnie wykorzystał metodę ETS-NOCV dla wyjaśnienia procesów zachodzących w badanych układach oraz przy interpretacji danych doświadczalnych.

Podjęta tematyka badawcza jest niezwykle aktualna w świetle wkładu chemii obliczeniowej przy wyjaśnianiu procesów chemicznych oraz poszukiwaniu nowych układów molekularnych o potencjalnym znaczeniu technologicznym a przedstawione w rozprawie doktorskiej oraz w opublikowanych pracach rezultaty są nowatorskie w skali światowej.

Oceniając bardzo wysoko poziom badań naukowych przedstawionych w rozprawie doktorskiej w konkluzji stwierdzam, że przedstawiona przez Doktoranta rozprawa spełnia wszystkie warunki stawiane rozprawom doktorskim określone w *Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz naukowych stopniach naukowych i tytule w zakresie sztuki* (Dz.U. nr 65 z 14.03.2003 r., poz. 595, oraz Dz.U. nr 164 z 27.07.2005 r., poz.1365 wraz z późniejszymi zmianami) i wnoszę o dopuszczenie mgr Mateusza Brełę do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę bardzo wysoki poziom badań naukowych, szereg uzyskanych niezwykle istotnych wyników naukowych a także to, że w większości wyniki badań zostały już opublikowane w bardzo dobrych czasopismach naukowych (sumaryczny IF równy 18,323)

wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o wyróżnienie rozprawy  
doktorskiej mgr Mateusza Breli.



prof. dr hab. Zdzisław Latajka