



# Politechnika Wroclawska

Katedra Inżynierii i Modelowania Materiałów Zaawansowanych K1/W3

Wrocław, dnia 23 lipca 2015 r.

Prof. dr hab. inż. W. Andrzej Sokalski  
Wydział Chemiczny  
Politechnika Wroclawska  
Wyb. Wyspiańskiego 27  
50-370 Wrocław

## 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" wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Artura Michalaka w Zakładzie Chemii Teoretycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Postęp w rozwoju metod chemii obliczeniowej oraz stale zwiększająca się moc współczesnych maszyn cyfrowych otwiera coraz większe możliwości w zakresie modelowania właściwości dużych układów molekularnych mogących mieć praktyczne znaczenie w nanotechnologii, biotechnologii, medycynie oraz technologii chemicznej. Pierwszym etapem badań jest konstrukcja teoretycznych modeli molekularnych oraz ich weryfikacja przez dostępne dane doświadczalne. O ile takie

modele się sprawdzą finalnym etapem może być opracowanie nowych dedykowanych metod o charakterze ogólnym umożliwiających racjonalne projektowanie nowych materiałów t.j. leków, katalizatorów, sensorów itp. w myśl zasady – najpierw obliczenia, potem eksperyment. Recenzowana praca mgr Breli, poświęcona zastosowaniu nowych technik chemii obliczeniowej w analizie właściwości katalizatorów polimeryzacji etylenu oraz polimerów stosowanych w membranach ogniów paliwowych, wpisuje się głównie w pierwszy nurt.

Obiekty badań nie zostały wybrane przypadkowo, ponieważ są one przedmiotem bardzo owocnej współpracy zespołu prof. Michałaka z niemieckim centrum badawczym w Oldenburgu oraz dwoma doświadczalnymi grupami koreańskimi, w efekcie której możliwa była m.in. optymalizacji procesu produkcji polimerów w południowokoreańskiej firmie SK Energy Corp.

Rozprawa mgr Breli rozpoczyna się zwięzłym 7 stronicowym wstępem, po którym Autor przedstawił kompetentny 15 stronicowy przegląd stosowanych współcześnie metod chemii kwantowej oraz metod analizy wiązań chemicznych, w szczególności oryginalnego rozszerzenia ETS-NOCV metody Zieglera-Rauka opracowanego w zespole prof. Michałaka.

Dwudziesto stronicowy rozdział trzeci zawiera ilustrację zastosowań metody ETS-NOCV w opisie wiązań chemicznych w kompleksach metaloorganicznych. Zastosowany podział energii oddziaływań na składowe pozwolił na zidentyfikowanie składowych odpowiedzialnych za obserwowane różnice w strukturze kompleksów krzemu i germanu oraz cyny i ołowiu oraz stabilizujący wpływ grupy izopropylowej.

Ryzykowną interpretacją Autora wydaje się przypisanie dominującej roli składowej dyspersyjnej w oddziaływaniach między monomerami przy zmianie podstawników z metylowych na izopropylowe, ponieważ bezwzględne wartości zmian składowej Pauliego są w większości przypadków większe (tabele 3.4 i 3.5).

Trzydziestostronicowy rozdział czwarty rozprawy poświęcony jest analizie wpływu podstawnika na aktywność katalizatorów półtitanocenowych. W tym celu Autor wyznaczył profile energii swobodnej dla 6 wariantów reakcji propagacji i terminacji procesu polimeryzacji etylenu katalizowanych przez 5 różnych podstawników w ligandzie fenoksanowym katalizatora. Uzyskana bardzo dobra korelacja wyników teoretycznych z doświadczalnymi może świadczyć o poprawności przyjętego modelu teoretycznego.

Jedyną wątpliwość budzi fakt nieuwzględnienia w obliczeniach DFT poprawki dyspersyjnej, która ew. mogłaby mieć istotne znaczenie dla opisu oddziaływań etylenu z katalizatorem.

Analizując oddziaływania między centrum metaloorganicznym a ligandami metodą ETS-NOCV stwierdzono korzystny wpływ podstawników wyciągających elektrony z pierścienia aromatycznego. Z kolei analiza oddziaływań z anionem tetrakis(penta-fluoro-fenylo) boranowym jako przeciwjonem nie wykazała jego istotnej roli w opisie różnic aktywności związanych ze zmianą podstawnika.

Ostatni czterdziestostronicowy rozdział dotyczy testów modeli molekularnych polimerów stosowanych w ogniwach paliwowych. Ich celem było wyjaśnienie roli przeciwjonów, chłonności wody oraz zahamowania degradacji polimerów. Autor stosując metodę dynamiki molekularnej ab initio oraz ETS-NOCV stwierdził kowalencyjny charakter oddziaływań anionu hydroksylogowego oraz fluorkowego z polimerem.

Z uwagi na istnienie szeregu innych możliwych kryteriów kowalencyjności, przedstawionych np. w pracy Grabowskiego i współpracowników w *J.Phys.Chem.B*, 110, 6444 (2006), szkoda, że wyniku Autora nie zweryfikowano stosując analizę Badera.

Ważnym wynikiem Autora jest wyjaśnienie obserwowanych różnic w chłonności wody przez separację ładunków w kompleksie z wodorowęglanem.

Wykonane niezależnie obliczenia dotyczące mechanizmu degradacji polimerów umożliwiły mgr Breli zaproponowanie

nowych, bardziej stabilnych wariantów badanych polimerów, które aktualnie są przedmiotem badań doświadczalnych.

Przechodząc do oceny recenzowanej rozprawy mgr Mateusza Breli stwierdzam, że stanowi ona bardzo wartościowy wkład w poznanie czynników determinujących strukturę związków metaloorganicznych, mechanizm wpływu podstawników na aktywność katalizatorów polimeryzacji etylenu oraz wyjaśnienie roli przeciwjonów w zmianach wodochłonności polimerów stosowanych przy konstrukcji ogniw paliwowych.

Wyniki te zostały udokumentowane w czterech publikacjach w recenzowanych czasopismach o obiegu międzynarodowym oraz zgłoszeniem w południowokoreańskim urzędzie patentowym. Autor przedstawił w rozprawie wartościowe wyniki, wykazał się umiejętnością praktycznego stosowania zaawansowanych metod chemii obliczeniowej. Na podkreślenie zasługuje przejrzysta forma rozprawy, oraz jej zwięzła lecz treściwa zawartość.

Z obowiązku recenzenta chciałbym tylko wymienić kilka drobnych usterek w tekście rozprawy:

str. 74 wiersz 1: zamiast „różnicę” powinno być „różnice”

str. 88 wiersz 4: powinno być „kwantowochemicznych”

str. 99 wiersz przedostatni: zamiast „Wyniki przeprowadzonych obliczeń NMR” powinno być „Wyniki przeprowadzonych obliczeń przesunięć chemicznych NMR”

str 130 wiersz 3: zamiast „reaktywnością katalizatorów” powinno być „aktywnością katalizatorów”

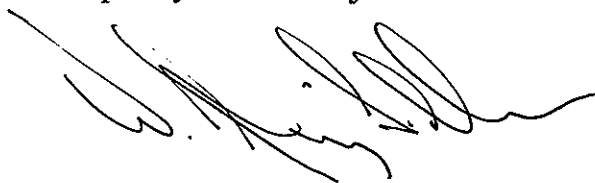
Wymienione wcześniej uwagi mają wyłącznie charakter dyskusyjny i nie podważają wysokiej merytorycznej wartości pracy, zwłaszcza, że duża część wyników została już opublikowana w renomowanych i recenzowanych czasopismach naukowych. Co ważniejsze, część z tych prac była już kilkanaście razy cytowana przez innych autorów.

Warto też docenić fakt, że aktywność naukowa mgr Mateusza Breli nie ograniczała się tylko do tematyki przedstawionej w rozprawie, ale był on również Autorem 5 innych publikacji poświęconych teoretycznym obliczeniom związanych m.in. ze spektroskopią oscylacyjną.

Ponadto chciałbym nadmienić, że wyniki mgr Breli przedstawiane na organizowanych przez Politechnikę Wrocławską międzynarodowych konferencjach Modeling & Design of Molecular Materials były dwukrotnie uhonorowane przez międzynarodowe jury nagrodą za najlepszy poster.

W konkluzji uważam, że przedstawiona praca spełnia wszystkie warunki stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 13 ust.1 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14.03.2003 r. oraz Rozporządzeniem MNiSzW z dnia 22.09.2011 rozdział 1 §6 ust. 1 pkt. 4 i wnoszę o dopuszczenie mgr Mateusza Brełę do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto z uwagi na owocne połączenie prac teoretycznych z doświadczalnymi oraz wejście już opublikowanych wyników Autora do międzynarodowego obiegu proponuję wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'M. Breli', written in a cursive style.