

**dr inż. Mariusz Paweł Mitoraj**

Uniwersytet Jagielloński, Kraków

Wydział Chemii

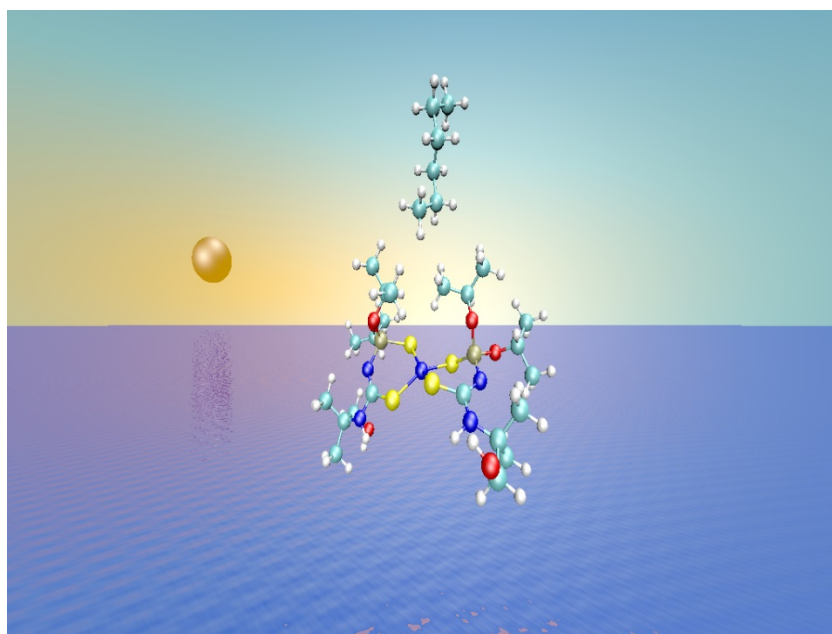
Zakład Chemii Teoretycznej im. Kazimierza Gumińskiego

Zakład Metod Obliczeniowych Chemii

Tytuł osiągnięcia naukowego:

**„Od struktury do reakcji katalitycznych – teoretyczna charakterystyka wybranych typów słabych wiązań chemicznych w oparciu o metodę podziału energii sprzężoną z orbitalami naturalnymi dla wartościowości chemicznej (ETS-NOCV)”**

w związku z wnioskiem o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego.



Kraków, 02.2016 r.

## **SPIS TREŚCI**

1. Dane osobowe	3
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe, kopia dyplomu doktora nauk chemicznych	3
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych	3
4. Dane bibliometryczne dotyczące całkowitego dorobku naukowego	5
5. Nagrody i wyróżnienia związane z działalnością naukową	6
6. Wskazanie osiągnięcia naukowego:	
6.1. Tytuł osiągnięcia naukowego	7
6.2. Lista publikacji wchodząca w skład rozprawy habilitacyjnej wraz z szczegółowym opisem wkładu własnego	8
6.3. Omówienie publikacji będących podstawą osiągnięcia naukowego:	
6.3.1 Wstęp oraz cele badawcze	13
6.3.2 Krótki Opis Metody ETS-NOCV	20
6.3.3 Orbitale Naturalne dla Odpychania Pauliego (NOPR)	23
6.3.4 Krótki opis wyników zaprezentowanych w H1-H12	24
6.3.5 Podsumowanie najważniejszych osiągnięć badawczych w cyklu prac habilitacyjnych H1-H12	41
7. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych	47
8. Pozostałe aspekty działalności naukowej:	
8.1. Udział w międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych	71
8.2. Uczestnictwo w projektach badawczych	71
8.3. Recenzowanie publikacji naukowych/grantów	71
8.4. Staże zagraniczne oraz współpraca międzynarodowa	72
8.5. Wykłady na zaproszenie	73
9. Działalność dydaktyczna i organizacyjna	75
10. Oświadczenia współautorów o ich roli w powstaniu prac będących podstawą wniosku habilitacyjnego	76

## **1. Dane osobowe.**

Imię i nazwisko: Mariusz Paweł Mitoraj

Data i miejsce urodzenia: 03.11.1979 r., Nowy Targ

Stan cywilny: żonaty, jedno dziecko (syn Maksymilian, żona Barbara)

## **2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe, kopia dyplomu doktora nauk chemicznych.**

1. Stopień naukowy doktora nauk chemicznych – 2007 r., Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Zakład Chemii Teoretycznej, promotor Prof. Artur Michalak (tytuł rozprawy: „Teoretyczny opis struktury elektronowej wybranych związków metali przejściowych w oparciu o orbitale naturalne dla wartościowości chemicznej”).

2. Stopień naukowy magistra chemii – 2003 r., Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Tytuł pracy: „Teoretyczny opis reakcji izomeryzacji obecnych w cyklu katalitycznym kopolimeryzacji etylenu oraz akrylanu metylu katalizowanym przez diiminiowe kompleksy niklu i palladu”, promotor Prof. Artur Michalak.

3. Stopień naukowy inżyniera chemii – 2006 r., Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Organicznej, tytuł pracy: „Teoretyczny opis wybranych katalizatorów Schrocka jako próba wyjaśnienia stałych szybkości rotacji grupy alkylidenowej”, promotor Prof. Jarosław Handzlik.

4. Kopia dyplomu doktora nauk chemicznych: następna strona.

## **3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.**

2007-2009 – *Asystent* w Zakładzie Chemii Teoretycznej i Metod Obliczeniowych Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Kraków.

2009-2018 – *Adiunkt* w Zakładzie Chemii Teoretycznej i Metod Obliczeniowych Chemii (Modelowanie Molekularne Procesów Katalitycznych, kierownik Prof. Artur Michalak), Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Kraków.

kopia dyplomu doktora nauk chemicznych:



ODPIS

RZECZPOSPOLITA POLSKA  
UNIwersytet Jagielloński w Krakowie

WYDZIAŁ CHEMII

.(nazwa jednostki organizacyjnej szkoły wyższej albo innej placówki naukowej)

DYPLOM

MARIUSZ MITORAJ

(imię i nazwisko)

URODZON Y DNIA 3.11.1979 R. W Nowym Targu

NA PODSTAWIE PRZEDSTAWIONEJ ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

"Opis struktury elektronowej wybranych związków metali przejściowych

w oparciu o orbitale naturalne dla wartościowości chemicznej"

ORAZ PO ZŁOŻENIU WYMAGANYCH EGZAMINÓW UZYSKAŁ ... STOPIEŃ NAUKOWY

DOKTORA

NAUK chemicznych

w zakresie chemii

(bliższe określenie nazwy stopnia)

NADANY UCHWAŁĄ RADY Wydziału Chemii

Uniwersytetu Jagiellońskiego

(nazwa rady i nazwa szkoły wyższej albo innej placówki naukowej)

Z DNIA 27 września 2007 R.

PROMOTOR W PRZEWODZIE DOKTORSKIM:

Dr hab. Artur Michałak

RECENZENCI W PRZEWODZIE DOKTORSKIM:

Prof. dr hab. Roman Malewajski - Uniwersytet Jagielloński

Prof. dr hab. Joanna Sadlej - Uniwersytet Warszawski

Kraków, 27 listopada 2007 r.

(miejscowość, data)

Za zgodność  
odpisu z oryginałem

27.11.2007  
data

podpis

/-/Prof. dr hab. Leonard M. Proniński dziekan Prof. dr hab. Karol Musioł rektor

dziekan

rektor

Nr DO-4013/2339/07



#### 4. Dane bibliometryczne dotyczące całkowitego dorobku naukowego.

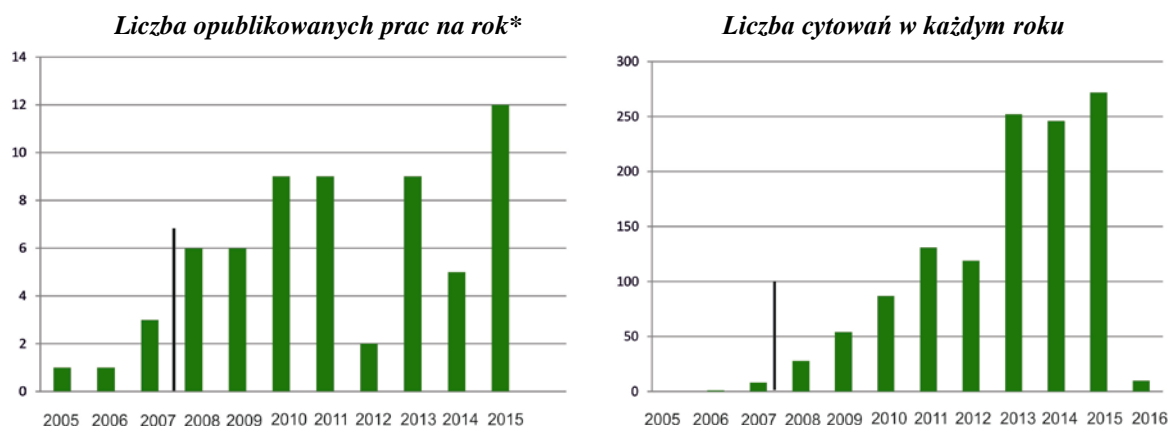
– **59** opublikowanych prac naukowych z listy filadelfijskiej, **1 popularnonaukowa** (Chemia w Szkole) oraz **1 rozdział monograficzny** w książce „*Handbook of Inorganic Chemistry Research*” (Nova Publisher), 2010. Sumaryczny współczynnik oddziaływania tych prac to **IF<sub>total</sub>~211.261**.

– **1260** cytowań,  $h_{index} = 17$ , wyłączając autocytowania **969** cytowań ( $h_{index} = 15$ ) (Scopus)

– **1208** cytowań,  $h_{index} = 16$ , wyłączając autocytowania **947** cytowań ( $h_{index} = 14$ ) (WebSci)

– **56** wystąpień konferencyjnych, w tym 27 prezentowanych osobiście (**10** wystąpień ustnych na międzynarodowych konferencjach), szczegóły w załączniku 5.

– **dynamika dorobku naukowego** (czarna pionowa linia oddziela okresy przed i po doktoracie):



\*bez opublikowanych plików typu cif (typowo drukowane na wykresach przez WebSci).

##### Przed uzyskaniem stopnia doktora (<=2007)

5 publikacji o sumarycznym IF=17.3.

##### Po uzyskaniu doktoratu(>2007)

**54** opublikowane prace naukowe z listy filadelfijskiej, **1 popularnonaukowa** (Chemia w Szkole) oraz **1 rozdział monograficzny** w książce „*Handbook of Inorganic Chemistry Research*” (Nova Publisher), 2010. Sumaryczny współczynnik oddziaływania tych prac to **IF<sub>total</sub>~193.961**.

– **887** cytowań,  $h_{index} = 14$ , wyłączając autocytowania **698** cytowań ( $h_{index} = 14$ ) (WebSci)

## **5. Nagrody i wyróżnienia związane z działalnością naukową.**

1. Laureat stypendium **Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej** dla młodych naukowców (START), rok **2010**.
2. Laureat stypendium **Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego** dla wybitnych **młodych naukowców**, rok **2010** (1 rok otrzymywania stypendium).
3. Laureat stypendium **Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego** dla wybitnych **młodych naukowców**, lata **2011-2014** (3 lata otrzymywania stypendium).
4. Nagroda **Zespołowa Rektora UJ** za szczególne osiągnięcia naukowe w roku **2015**.
5. Nagroda **Zespołowa Rektora UJ** za szczególne osiągnięcia naukowe w roku **2014**.
6. Nagroda **Indywidualna Rektora** za szczególne osiągnięcia naukowe w roku **2010**.
7. Nagroda **Indywidualna Rektora** za szczególne osiągnięcia naukowe w roku **2011**.
8. Nagroda **Zespołowa Rektora UJ** za szczególne osiągnięcia naukowe w roku **2008**.
9. Nagroda **Zespołowa Rektora UJ** za szczególne osiągnięcia naukowe w roku **2009**.
10. Wyróżnienie rozprawy doktorskiej pt. „Opis struktury elektronowej wybranych związków metali przejściowych w oparciu o orbitale naturalne dla wartościowości chemicznej”, **2007**.
11. Nagroda za prezentowany poster na XXXVII Ogólnopolskim Kolokwium Katalitycznym (marzec **2005** rok - Kraków).

**6. Wskazanie osiągnięcia naukowego:** 12 prac oznaczonych H1-H12, o całkowitym **IF=52.356**, sumaryczna liczba cytowań tych prac (WebSci/Scopus) wynosi **447/450** w tym **381** (WebSci) bez autocytowań (patrz Tabela poniżej).

**6.1. Tytuł osiągnięcia naukowego:**

*„Od struktury do reakcji katalitycznych – teoretyczna charakterystyka wybranych typów słabych wiązań chemicznych w oparciu metodę podziału energii sprzężoną z orbitalami naturalnymi dla wartościowości chemicznej (ETS-NOCV)”*

Czasopismo	Liczba publikacji	Impact Factor (IF)	Liczba cytowań (WebSci/Scopus/*)	Rok publikacji
J.Chem.Theory.Comp./H1	1	5.389	231/237/203	2009
J.Mol.Model./H2	1	1.736	1/0/1	2014
J.Phys. Chem. A/H3	1	2.693	21/21/15	2011
Chem. Eur. J. /H4	1	5.731	0/0/0	2015
J.Phys. Chem. A/H5	1	2.693	11/11/9	2011
J.Phys. Chem. A/H6	1	2.693	9/10/7	2014
Chem. Eur. J./H7	1	5.731	0/0/0	2015
J.Mol.Model./H8	1	1.736	16/14/11	2011
JACS/H9	1	12.113	89/88/84	2010
Organometallics/H10	1	4.126	6/5/5	2013
Organometallics/H11	1	4.126	59/58/43	2009
J.Comp. Chem. /H12	1	3.589	4/6/3	2013
<b>Suma</b>	<b>12</b>	<b>52.356</b>	<b>447/450/381</b>	

\*z bazy WebSci bez autocytowań.

W 9 pracach z wymienionych w powyższej tabeli jestem autorem korespondującym (H2-H8, H10, H12). W pozostałych pracach jestem pierwszym autorem (H1, H11) oraz w pracach H7 oraz H9 (eksperymentalno–teoretycznych) głównym wykonawcą części teoretycznej. W pracach H7 oraz H9 jest kilku zagranicznych współautorów, których wkład jest wyłącznie eksperymentalny. W pracy H3 jestem jedynym autorem. W pięciu z wymienionych prac (H2, H4, H8, H10, H12) współautorami są studenci, którzy wykonywali pod moją opieką badania do prac licencjackich oraz magisterskich: mgr Monika Parafiniuk (prace H2, H8 oraz H10), mgr Filip Sagan (praca H4) oraz bliscy współpracownicy nieposiadający stopnia doktora habilitowanego: dr Monika Srebro (prace H5 oraz H8), dr Piotr Kubisiak (praca H7), dr Marcin Andrzejak (praca H7), oraz mgr Łukasz Piękoś (prace H4, H9 H12). Szczegółowy opis wkładu własnego znajduje się poniżej (punkt 6.2) oraz oświadczenia współautorów prac H1-H12 załączono w punkcie 10 (strona 76).

## 6.2. Lista publikacji wchodząca w skład rozprawy habilitacyjnej wraz ze szczegółowym opisem wkładu własnego.

Cykl publikacji (H1-H12) powiązany tematycznie zgłoszony do postępowania habilitacyjnego. Dodatkowo, zamieściłem procentowy mój udział w poszczególnych pracach z rozbiem na: pomysł/koncepcja badań (P), wykonanie obliczeń/badań (W) oraz redagowanie tekstu manuskryptu (M). Autora (-ów) korespondującego(-ych) zaznaczono \*.

H1. **M. P. Mitoraj**, A. Michalak, T. Ziegler\* "A Combined Charge and Energy Decomposition Scheme for Bond Analysis" *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, 5, 962-975.

*W trakcie doktoratu (2006 rok) pod opieką Prof. A. Michalaka udałem się na trzymiesięczny staż naukowy do grupy Prof. Toma Zieglera (Uniwersytet w Calgary, Kanada). W trakcie tego stażu zajmowałem się zastosowaniem metody podziału energii oddziaływania (oznaczanej akronimem ETS), autorstwa Prof. Zieglera, do zrozumienia natury wiązań C-H, C-C oraz Metal-C (wynikiem tej pracy są publikacje 8 oraz 9 w sekcji W). Opis wiązania chemicznego w oparciu wyłącznie o orbitale naturalne dla wartościowości chemicznej (NOCV) stanowił jednocześnie przedmiot mojego doktoratu (pod opieką Prof. Artura Michalaka, lata 2003-2007). Po powrocie ze stażu z Calgary uświadomiłem sobie, że poważnym minusem podejścia opartego wyłącznie o NOCV jest brak energetycznego oszacowania poszczególnych przyczynków do wiązania ( $\sigma$ ,  $\pi$ , etc.). Z tego powodu zapoznałem się z oryginalnymi pracami Prof. Zieglera na temat jego autorskiej metody ETS i w dalszym etapie, już w trakcie mojego stażu post-doktorskiego w latach 2007-2009 w jego grupie, zaimplementowałem równania połączonej metody ETS-NOCV w pakiecie ADF. Ze względu na wspólne, bardzo istotne, dyskusje z Prof. Zieglerem n/t metody podziału energii oddziaływania ETS, orbitali NOCV i innych deskryptorów wiązań chemicznych (np.: orbitali NBO, analizy QTAIM, etc.), szacuję, że mój udział w pomysłach (P) połączenia NOCV z metodą ETS to około P=50%. Wszystkie obliczenia aplikacyjne w tej pracy zaproponowałem i wykonałem z użyciem własnego oprogramowania samodzielnie – zatem mój wkład w wykonanie obliczeń to W=100%. Swój wkład w przygotowanie finalnej wersji manuskryptu oceniam na około 70%.*

H2. M. Parafiniuk, **M. P. Mitoraj**\* "On the origin of internal rotation in ammonia borane" *J. Mol. Model.* **2014**, 20, 2272-2281.

*Praca powstała w oparciu o mój pomysł badań P=100%; wykonanie obliczeń przez studentkę Monikę Parafiniuk, która wykonywała pod moją opieką badania zarówno do swoich prac: licencjackiej i magisterskiej, jak i dalej do „Diamentowego Grantu” z użyciem tzw. orbitali NOPR (Orbitale Naturalne dla Odpychania Pauliego). Podejście to zaimplementowałem w roboczej wersji pakietu ADF. Mój wkład w bezpośrednie wykonanie obliczeń to około W=20%, natomiast studentka używała mojej wersji programu ADF w badaniach w obrębie pracy H2. Swój wkład w przygotowaniu finalnej wersji manuskryptu oceniam na około 90%.*



H3. **M. P. Mitoraj\*** “Bonding in Ammonia Borane: An Analysis Based on the Natural Orbitals for Chemical Valence and the Extended Transition State Method (ETS-NOCV) “ *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 14708-14716.

*Praca jednoautorska, P=100%, W=100% oraz M=100%.*

H4. F. Sagan, Ł. Piękoś, M. Andrzejak, **M. P. Mitoraj\*** “From Saturated BN–compounds to Isoelectronic BN/CC Counterparts – An Insight from Computational Perspective” *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 15299–15307.

*Praca powstała w oparciu o mój pomysł badań P=100%; wykonanie większości obliczeń statycznych przez studenta Filipa Sagana, który wykonywał pod moją opieką badania do swojej pracy magisterskiej, badania dynamiki molekularnej wykonane, na moją prośbę, przez studenta Łukasza Piękosia, obliczenia CCSD(T) wykonane na moją prośbę przez dr M. Andrzejaka – zatem mój wkład w wykonanie obliczeń to około W=30%. Swój wkład w interpretację wyników i przygotowanie finalnej wersji manuskryptu oceniam na 90%.*

H5. I. Cukrowski\*, K. K. Govender, **M. P. Mitoraj\***, M. Srebro “QTAIM and ETS-NOCV Analyses of Intramolecular CH···HC Interactions in Metal Complexes” *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 12746-12757.

H6. I. Cukrowski\*, J. H. de Lange, **M.P. Mitoraj\*** ” Physical Nature of Interactions in ZnII Complexes with 2,2’ -Bipyridyl: Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM), Interacting Quantum Atoms (IQA), Noncovalent Interactions (NCI), and Extended Transition State Coupled with Natural Orbitals for Chemical Valence (ETS-NOCV) Comparative Studies” *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 623-637.

*Pomysł badań prowadzący do publikacji H5 oraz H6 zrodził się na konferencji „Modeling and Design of Molecular Materials 2010”, która odbyła się we Wrocławiu (organizatorem był Prof. Andrzej Sokalski), gdzie po moim wykładzie poznałem Prof. Ignacego Cukrowskiego (University of Pretoria, Południowa Afryka), który pracował nad eksperymentalnym (elektrochemicznym) wyznaczaniem stałych trwałości kompleksów metali przejściowych. Prof. Cukrowski zwrócił się do mnie z prośbą o wyjaśnienie trendów dotyczących stabilności wybranych kompleksów cynku oraz niklu – dyskutowaliśmy wspólnie na temat możliwych czynników determinujących trwałość kompleksów metali przejściowych, dlatego szacuję, że mój wkład w pomysł i kształt całości tych badań to około 50%. W pracy H5 dr Monika Srebro wykonała (na moja prośbę) w całości obliczenia ETS-NOCV. Interpretowałem wyniki oraz napisałem tekst manuskryptu dotyczący wyników ETS-NOCV – zatem jeśli chodzi o*

redagowanie całego manuskryptu H5, uważam, że mój wkład to około 50%. Mój udział w całości pracy H6 jest podobny (tj. co najmniej 50%), z tym, że tym razem tylko ja przeprowadziłem obliczenia ETS-NOCV oraz zredukowanego gradientu gęstości elektronowej NCI. Dodam, że Prof. Ignacy Cukrowski, będąc z wykształcenia chemikiem eksperymentalnym, rozpoczął wykonywanie obliczeń metodami chemii kwantowej (analiza Badera QTAIM) w celu zrozumienia wyników eksperymentalnych – z tego powodu w obydwóch pracach H5 oraz H6, poza moim głównym wkładem na bazie metody ETS-NOCV, również częściowo nadzorowałem wykonywanie i dalej interpretację wyników topologicznej analizy Badera.

H7. D. A. Safin\*, M. G. Babashkina, K. Robeyns, **M. P. Mitoraj\***, P. Kubisiak, Y. Garcia „Influence of the Homopolar Dihydrogen Bonding C–H···H–C on the Coordination Geometry: Experimental and Theoretical Studies” *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16679-16687.

Jest to praca zawierająca wyniki teoretyczne i eksperymentalne. Mój wkład w zaplanowanie badań teoretycznych w tej pracy to 100%. Wyniki eksperymentalne pochodzą z grupy z Uniwersytetu de Louvain, Belgia (Dr D. A. Safin, Dr M. G. Babashkina, Dr K. Robeyns, Prof. Y. Garcia) z którą intensywnie (i samodzielnie) współpracuję od około 2009 roku. Dr Piotr Kubisiak wykonywał na moją prośbę obliczenia dynamiki molekularnej (CP2K) i energii wiązań (w oparciu o pakiet Gaussian09). Resztę obliczeń opartych o statyczne obliczenia DFT (program ADF) oraz analizę natury wiązań CH···HC wykonałem samodzielnie. Szacuję mój wkład w wykonanie obliczeń teoretycznych na około 70%. Dodam, że wyniki teoretyczne obejmują większą część manuskryptu (około 60%). Mój wkład w interpretację wyników i dalej w napisanie teoretycznej części manuskryptu szacuję na około 90%.

H8. **M. P. Mitoraj\***, M. Parafiniuk, M. Srebro, M. Handzlik, A. Buczek, A. Michalak „Applications of the ETS-NOCV method in descriptions of chemical reactions” *J. Mol. Model.* **2011**, *17*, 2337-2352.

Generalny pomysł zastosowań metody ETS-NOCV do analizy profili reakcji chemicznych zrodził się we wspólnych dyskusjach z Prof. Arturem Michalakiem. Zatem mój wkład w pomysł zastosowań metody ETS-NOCV do analizy profili reakcji chemicznych oceniam na około P~50%. W tym czasie byłem opiekunem studentki Moniki Parafiniuk, która pracowała ze mną nad mechanizmem reakcji odwodornienia borazanu przez homogeniczne katalizatory oparte na irydzie (w ramach pracy licencjackiej). Do tego projektu, w pełni mojego autorstwa, stosowaliśmy również metodę ETS-NOCV w celu zrozumienia czynników wpływających na stabilizację stanu przejściowego oraz substratu (kompleksu borazanu z katalizatorem) – wyniki tych badań stanowią około 25% w pracy H8 (reakcja nr IV). Resztę (ok 75%) stanowią reakcje: izomeryzacji HCN → CNH (reakcja nr I), cykloaddycji (reakcja nr

*II) oraz wstawienia etylenu do kompleksu tytanu (reakcja nr III) – reakcje te były głównymi tematami projektów licencjackich studentów (Agnieszka Buczek oraz Michał Handzlik) oraz jednym z aspektów doktoratu Moniki Srebro. Uczestniczyłem bezpośrednio nie tylko w opisie reakcji aktywacji borazanu w badaniach studentki Moniki Parafiniuk (reakcja IV w pracy H8), ale także w badaniach wszystkich reakcji (I-IV) zamieszczonych w niniejszej pracy. Ze względu na istotną rolę wyników dotyczących aktywacji wiązania B-H w borazanie, bezpośrednią ciągłość tematyczną z pracami H2-H4 oraz H9-H12, oraz mój dominujący wkład w powstanie całej pracy, zdecydowałem się również włączyć tę publikację do cyklu. Uważam, że mój wkład w interpretację wszystkich wyników i stworzenie finalnego tekstu manuskryptu wynosi około M~70%.*

H9. S.K Kim, W.S Han, T.J. Kim, T.Y. Kim, S.W. Nam, **M.P. Mitoraj**, Ł. Piękoś, A. Michalak\*, S.J. Hwang, S. O. Kang\* “Palladium Catalysts for Dehydrogenation of Ammonia Borane with Preferential B-H Activation” *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9954-9955.

*Podczas mojej dwutygodniowej wizyty naukowej w 2009 roku w Korei Południowej (Korea University, Prof. Sang Ook Kang) miałem okazję wstępnie rozmawiać z Prof. Sang Ook Kangiem na temat nowych wyników eksperymentalnych w których to zaobserwowano niezwykle aktywność katalityczną kompleksów Pd(II) w reakcjach odwodornienia borazanu. W tym czasie wspólnie próbowaliśmy dokonać analizy różnych czynników mających wpływ na tak wysoką aktywność katalityczną wspomnianych kompleksów. Wykonałem tam nawet wstępne statyczne obliczenia DFT dotyczące wiązania borazanu z centrum Pd(II). Zatem już wtedy zrodził się mój wstępny kształt/pomysł badań teoretycznych. Dalsze statyczne badania DFT kontynuowałem już w Polsce jako główny wykonawca międzynarodowego projektu we współpracy z Korea University (Prof. Sang Ook Kang) oraz KIST (Korean Institute of Science and Technology, Prof. S.J. Hwang) w grupie Prof. Artura Michalaka. W tej fazie, w zasadzie w latach 2010–2012, planowałem i wykonywałem statyczne obliczenia DFT dla szeregu alternatywnych mechanizmów odwodornienia borazanu z użyciem różnych katalizatorów – uważam, że mój wkład w zaplanowanie i wykonanie statycznych obliczeń DFT dla szeregu alternatywnych mechanizmów odwodornienia był zdecydowanie dominujący, P~70%. Statyczne obliczenia mechanistyczne wykonywałem samodzielnie, zatem W=100%. Oceniam, że mój wkład w redagowanie opisu wyników teoretycznych w publikacji H9 to około 70%.*

H10. M. Parafiniuk, **M. P. Mitoraj\*** „Origin of Binding of Ammonia–Borane to Transition-Metal-Based Catalysts: An Insight from the Charge and Energy Decomposition Method ETS-NOCV” *Organometallics* **2013**, 32, 4103-4113.

*Praca powstała w oparciu o mój pomysł badań P=100%; wykonanie zdecydowanej większości obliczeń statycznych przez studentkę Monikę Parafiniuk, która wykonywała pod moją opieką badania zarówno do swojej pracy licencjackiej, jak i magisterskiej; ja wykonywałem wstępne obliczenia, zatem mój wkład w wykonanie obliczeń to nie więcej niż W=20%. Swój wkład w interpretację wyników i dalej w napisanie finalnej wersji manuskryptu oceniam na około 90%.*

H11. **M. P. Mitoraj**, A. Michalak, T. Ziegler\* „On the Nature of the Agostic Bond between Metal Centers and  $\beta$ -Hydrogen Atoms in Alkyl Complexes. An Analysis Based on the Extended Transition State Method and the Natural Orbitals for Chemical Valence Scheme (ETS-NOCV)” *Organometallics* **2009**, 28, 3727-3733.

*W pracy H1 ilościowo oraz jakościowo scharakteryzowałem wiązanie agostyczne Ni---HC w kompleksie będącym produktem pośrednim w procesie polimeryzacji. Z tego powodu w niniejszej publikacji (H11) postanowiłem rozszerzyć badania aplikacyjne metody ETS-NOCV do opisu wiązań agostycznych różnego typu. Mój wkład w koncepcję tej pracy to około P=70%, obliczenia wykonałem samodzielnie, zatem W=100%. Swój wkład w interpretację wyników i dalej w napisanie finalnej wersji manuskryptu oceniam na około 60%.*

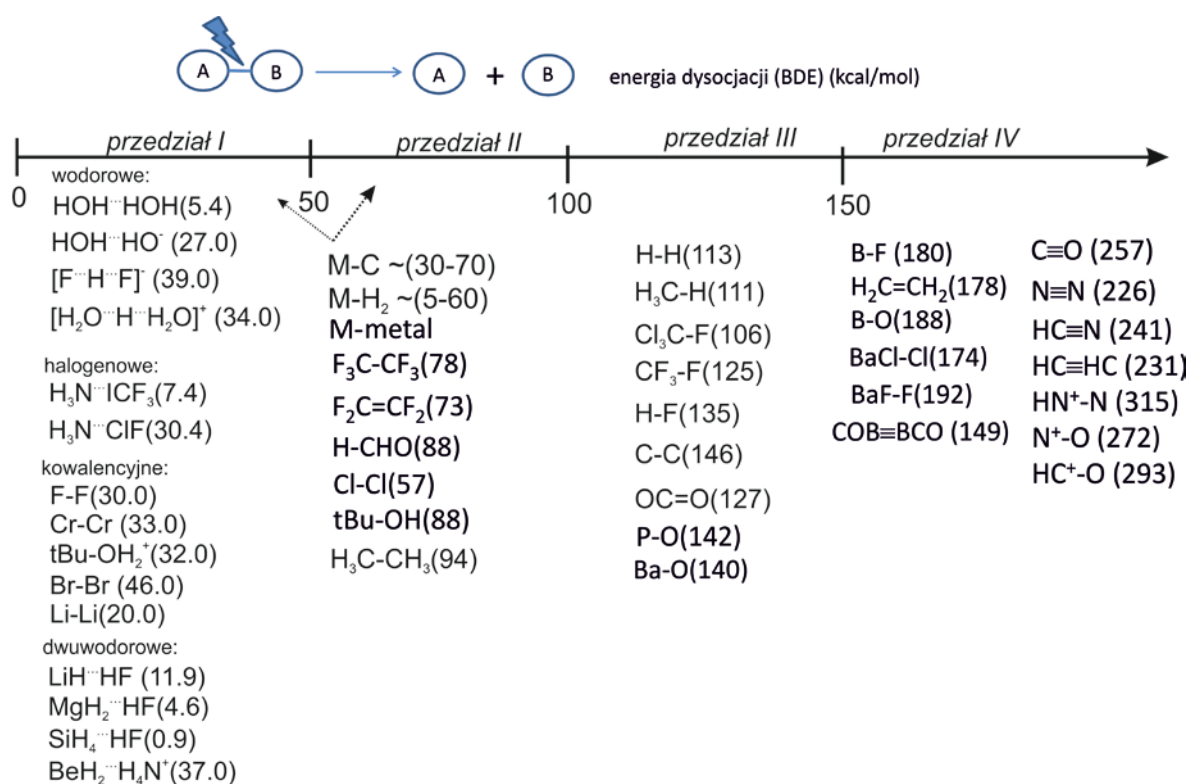
H12. Ł. Piekoś, **M.P. Mitoraj**\* „Theoretical Description of Dihydrogen/Hydride and Trihydride Molybdocene Complexes: An Insight from Static and Molecular Dynamics Simulations” *Journal of Computational Chemistry* **2013**, 34, 294-304.

*Praca powstała w oparciu o mój pomysł badań P=100%; wykonanie, na moją prośbę, zdecydowanej większości obliczeń dynamiki molekularnej programem CPMD przez studenta Łukasza Piękosia; obliczenia statyczne DFT oraz analiza ETS-NOCV wykonana przeze mnie; zatem mój wkład w wykonanie obliczeń do całości pracy to około W=50%. Swój wkład w przygotowaniu finalnej wersji manuskryptu oceniam na około 90%.*

### 6.3. Omówienie publikacji będących podstawą osiągnięcia naukowego.

#### 6.3.1 Wstęp oraz cele badawcze.

Charakterystyka sposobu wiązania się atomów oraz agregacji cząsteczek w większe układy molekularne jest istotna zarówno dla chemii eksperymentalnej, jak i teoretycznej. [1] Uzyskanie tego typu informacji pozwala nie tylko zrozumieć strukturę danego układu molekularnego oraz jego reaktywność, ale także, w wielu przypadkach, zaprojektować inne pochodne o określonych własnościach. [1-2] Jednym z istotnych parametrów opisującym „siłę” wiązania A–B pomiędzy indywiduami A oraz B (gdzie A oraz B to atomy bądź większe fragmenty molekularne) jest energia dysocjacji BDE (od ang. Bond Dissociation Energy). [1]



Rysunek 1. Energie dysocjacji BDE (w kcal/mol) wybranych cząsteczek oraz jonów. Zaprezentowano głównie obliczone wartości BDE zaczerpnięte z literatury [1, 4-5]. Dla wiązań M-C oraz M-H<sub>2</sub> (gdzie M to metal „d-elektronowy”) zaprezentowano orientacyjny przedział typowych wartości BDE.

Z Rysunku 1 wynika, że zakres zmienności wartości BDE jest bardzo szeroki, od kilku i kilkudziesięciu kcal/mol (przedział I), aż do około 100–300 kcal/mol (przedziały II, III oraz IV). Jednymi z najsilniejszych wiązań są wielokrotne wiązania natury kowalencyjnej: przykładowo cząsteczka tlenku węgla (II) C≡O posiada wartość BDE równą 257 kcal/mol,

natomiast cząsteczka azotu  $N\equiv N$  227 kcal/mol. [1] Jednakże, warto podkreślić, że wielokrotny charakter wiązania nie zawsze implikuje jego wyższą stabilność – mianowicie, formalnie sześciokrotne wiązanie w cząsteczce  $Cr_2$  jest bardzo słabe, wartość BDE to tylko 33 kcal/mol. [3]

W przedziale pierwszym (I), określonym jako obszar stosunkowo słabych wiązań chemicznych, wartości BDE wynoszą od kilku do kilkudziesięciu kcal/mol. Podobny przedział został zaprezentowany w literaturze. [5a] Najbardziej poznana grupa w tym przedziale obejmuje wiązania wodorowe  $A\cdots HY$  (gdzie A to donor wolnej pary elektronowej, zwany również akceptorem protonu, Y-dowolny atom). Wartości BDE wiązań wodorowych (cząsteczki neutralne) lokują się w obszarze do kilku kcal/mol. [5] Przykładowo BDE dla dimeru cząsteczki wody utworzonego przez wiązanie wodorowe typu  $O\cdots HO$  wynosi 5.4 kcal/mol. [5] Jednakże, są także znacznie silniejsze (jonowe) wiązania wodorowe dla których wartości BDE sięgają nawet 39 kcal/mol (np.: dla  $[F\cdots H\cdots F]^- \rightarrow HF+F^-$ ), Rysunek 1. [5] Bardzo podobna grupa należąca do przedziału I obejmuje tzw. wiązania halogenowe typu  $A\cdots X$  (gdzie A to donor wolnej pary elektronowej, X to atom z grupy 17) – jako przykłady można wymienić następujące układy:  $H_3N\cdots ICF_3$  (wartość BDE równa 7.4 kcal/mol) lub  $H_3N\cdots ClF$  (wartość BDE równa aż 30.4 kcal/mol). [6] Kolejna grupa z przedziału I to układy posiadające tzw. wiązania z przeniesieniem ładunku CS (od ang. Charge Shift Bonds) do której należą cząsteczki  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $HF$ , czy też wiązanie C–O w  $(CH_3)_3-H_2O^+$ . [7] Warto dodać, że w obrębie grupy I można wymienić szereg innych wiązań słabych (od ang. non-covalent interactions), przykładowo: anion $\cdots\pi$  [8a], kation $\cdots\pi$  [8b],  $\pi\cdots\pi$  [8c],  $CH\cdots\pi$  [8d],  $OH\cdots\pi$  [8e] czy też słabe oddziaływania w obrębie gazów szlachetnych. [8fg]

Heteropolarne wiązania dwuwodorowe typu  $X-H^{\delta+}\cdots^{\delta-}H-Y$ , gdzie  $X\neq Y$  (DHB, od ang. Dihydrogen Bonds) są prawdopodobnie najslabiej scharakteryzowane spośród wszystkich grup przedziału I. Istnienie tego typu wiązań jest bardzo istotne nie tylko z punktu widzenia stabilności i struktury układów molekularnych, ale także w kontekście potencjalnej produkcji wodoru cząsteczkowego:  $X-H^{\delta+}\cdots^{\delta-}H-Y \rightarrow H_2+XY$ . [9a] Pierwszy fakt eksperymentalny świadczący o możliwości tworzenia się wiązań DHB pojawił się w roku 1934 [9b] – w pracy tej autorzy dokonali syntezy jonowego kryształu  $[NH_4^+][H_2PO_4^-]$  dla którego zasugerowano istnienie krótkich ( $\sim 2.0\text{\AA}$ ) odległości  $H\cdots H$ . Kilkadziesiąt lat później Burg [9c], Titov [9d] i Brawn [9e] w niezależnych pracach zidentyfikowali (w oparciu o spektroskopię w podczerwieni) istnienie wiązań  $BH\cdots HN$ . Znaczący postęp dotyczący charakterystyki takich

oddziaływań nastąpił dzięki eksperymentalnym pracom Shubiny, Espstaina oraz Bakhmutova. [9g-i,10a] Crabtree oraz współpracownicy stwierdzili po raz pierwszy obecność wiązań  $BH\cdots HN$  w kryształach borazanu (AB, od ang. Ammonia Borane,  $NH_3BH_3$ ). [10b] Borazan jest aktualnie jednym z poważniejszych kandydatów do zastosowań w ogniwach paliwowych ze względu na jego stabilność w wyższych temperaturach (sięgających  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ) oraz znaczącą zawartość wagową wodoru (ok. 19.6%). [11a-c] Poza borazanem rozważane są także inne układy: borowodorki metali, np.:  $M[Zn(BH_4)_3]$ , gdzie  $M=Li, Na, K$  [11de], czy też układy hybrydowe zawierające borazan oraz borowodorki lekkich metali (z grup I oraz II), np.:  $LiBH_4/NH_3BH_3$  [11fg].

W literaturze istnieją raczej nieliczne prace teoretyczne dotyczące natury wiązań dwuwodorowych w układach o potencjalnym znaczeniu dla magazynowania wodoru. Należy tutaj wymienić trzy prace: Jonasa [12a], Popeliera [12b], oraz Merino [12c], gdzie autorzy rozważali głównie, w oparciu o topologiczną analizę Badera [13a] (QTAIM), tylko prosty dimer borazanu. Z tego powodu pierwszym celem niniejszej rozprawy była systematyczna charakterystyka natury *heteropolarnych* wiązań dwuwodorowych (DHB)  $X-H^{\delta+}\cdots^{\delta-}H-Y$  (gdzie  $X\neq Y$ ) w wybranych układach o potencjalnym znaczeniu dla magazynowania wodoru. Rozważyłem zarówno kryształy borazanu, jak i inne pochodne, np.: BN-butan  $BH_3NH_2BH_2NH_3$  i większe homologiczne oligomery (nieorganiczne, organiczne oraz mieszane). Scharakteryzowana została także po raz pierwszy struktura elektronowa tych układów oraz rola DHB (wewnątrz oraz międzymolekularnych) w aspekcie stabilności, reaktywności oraz mechanizmu produkcji wodoru cząsteczkowego. Wyniki tych badań zostały porównane z innymi bardzo ważnymi rezultatami (w oparciu o metodę QTAIM oraz perturbacyjno-wariacyjny podział energii oddziaływania) dla kilkuatomowych cząsteczek (niebędących kandydatami do zastosowań w ogniwach paliwowych). [13b, 14a-g]

W przypadku heteropolarnych wiązań dwuwodorowych  $X-H^{\delta+}\cdots^{\delta-}H-Y$  atomy X oraz Y różnią się elektroujemnością, co prowadzi do istnienia silnej składowej elektrostatycznej. Naturalnym pytaniem jest czy istnieją *homopolarne* wiązania dwuwodorowe  $X-H\cdots H-X$ , np.:  $C-H\cdots H-C$ ? Jeśli tak, to jaka jest ich natura? Aktualnie w literaturze te kwestie nie zostały jeszcze w pełni rozstrzygnięte i wciąż istnieje debata na temat natury wiązań typu  $C-H\cdots H-C$ , szczególnie w układach, gdzie są obecne wewnątrz-molekularne oddziaływania dwuwodorowe  $C-H\cdots H-C$ . [15, 16] Standardowa, podręcznikowa wiedza traktuje takie oddziaływania jako typowo odpychające (oddziaływanie steryczne), które mają wpływ na preferencje strukturalne

– jako najbardziej znane przykłady można wymienić niższą stabilność konformacji naprzeciwległej etanu względem izomeru naprzemianległego, czy też preferencję konformacji „zgiętej” cząsteczki dwufenylu (kąt dwuścienny pomiędzy pierścieniami fenyłowymi to około 21 stopni) względem konformacji płaskiej. W ostatnim czasie, jednakże, pojawia się coraz więcej obserwacji i faktów mogących świadczyć o stabilizującej roli takich oddziaływań. [15, 16] Warto podkreślić, że wiedza natury podstawowej na temat oddziaływań C-H $\cdots$ H-C w różnych układach może mieć fundamentalne znaczenie nie tylko dla wyjaśnienia preferencji strukturalnych, ale także, jak wiele innych wiązań słabych [5, 6], dla reaktywności. Z tego powodu, w obrębie cyklu prac habilitacyjnych, scharakteryzowałem także tego typu wiązania w wybranych kompleksach metali przejściowych. Rozważyłem zarówno znane kompleksy cynku (z ligandami bipyrydylowymi), jak i nowe układy zawierające nikiel uzyskane na drodze eksperymentalnej przez współpracowników z Belgii (Dr Damir Safin, Prof. Yann Garcia z Uniwersytetu Katolickiego w Belgii, de Louvain, Instytut Materii Skondensowanej i Nanomateriałów). Od 2009 roku intensywnie współpracuję z tą grupą eksperymentalną.

Istnienie stosunkowo silnych wiązań dwuwodorowych X-H $\delta^+\cdots\delta^-$ H-Y może ułatwić produkcję wodoru cząsteczkowego zgodnie z reakcją: X-H $\delta^+\cdots\delta^-$ H-Y $\rightarrow$ H<sub>2</sub>+XY. [9, 11] W reakcjach tych konieczne jest zatem zerwanie (aktywacja) silnych kowalencyjnych wiązań typu X-H oraz H-Y. Jednym z alternatywnych i bardzo ważnych sposobów aktywacji tego typu wiązań są homogeniczne reakcje (tzw. addycji oksydacyjnej lub metatezy) z kompleksami (katalizatorami) metali przejściowych prowadzące do uzyskania istotnych produktów (np.: wodór cząsteczkowy, metanol, eten, etc.). [12, 17] W reakcjach tych wiązania H-X są aktywowane dzięki istnieniu oddziaływań typu Metal $\cdots$ H-X (gdzie X to B, N, C, H). Symbol Metal $\cdots$ H-X oznacza bardziej precyzyjnie oddziaływanie pomiędzy katalizatorem (zawierającym metal) oraz daną cząsteczką/fragmentem (np.: borazan, wodór cząsteczkowy lub węglowodory), którego częścią integralną jest wiązanie H-X.

Z tego powodu kolejnym celem badawczym była charakterystyka szeregu wiązań Metal $\cdots$ H-X w wybranych produktach przejściowych (minima na powierzchni energii potencjalnej) oraz stanach przejściowych (punkty siodłowe pierwszego rzędu) w reakcjach aktywacji wiązań N-H, B-H oraz odwodornienia borazanu NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> z udziałem różnych homogenicznych katalizatorów. Chciałbym pokreślić, że dla niektórych badanych reakcji odwodornienia borazanu mechanizm zaproponowałem po raz pierwszy. Dodatkowo, opisałem także podobne wiązania: Metal $\cdots$ H-H (tzw. kompleksy Kubasa [4i]) oraz Metal $\cdots$ H-C (tzw. kompleksy agostyczne [4j]). Analiza wiązania i struktury elektronowej nie tylko w



substratach reakcji, ale także w stanach przejściowych, ułatwiła zrozumienie barier energetycznych rozważanych reakcji katalitycznych. Uzyskanie tego typu informacji jest niezbędne w celu lepszego zrozumienia mechanizmu reakcji addycji oksydacyjnych (prowadzących do produkcji wodoru cząsteczkowego, aktywacji wiązań C–H oraz H–H), co w dalszym etapie może ułatwić projektowanie nowych katalizatorów. Całkowite energie oddziaływań typu Metal $\cdots$ H–X (X=B, N, H, C) w wybranych układach w/w reakcji są zwykle rzędu od kilku do kilkudziesięciu kcal/mol, zatem zaliczyłem ten typ wiązań do grupy I (Rysunek 1).

Podsumowując, głównymi podjętymi tematami badawczymi w obrębie cyklu prac habilitacyjnych były:

- 1) charakterystyka natury *heteropolarnych* wiązań dwuwodorowych (DHB) X–H $\delta^+\cdots\delta^-$ H–Y (X $\neq$ Y) w wybranych układach o potencjalnym znaczeniu dla magazynowania wodoru (w borazanie NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> oraz innych nieorganicznych i mieszanych pochodnych), opisana została także struktura elektronowa oraz rola DHB w kontekście ich stabilności oraz reaktywności,
- 2) opis natury *homopolarnych* wiązań dwuwodorowych X–H $\cdots$ H–X oraz określenie ich roli dla stabilności wybranych kompleksów metali przejściowych (głównie opartych na metalach cynku oraz niklu),
- 3) analiza wiązań typu Metal $\cdots$ H–X (gdzie X=H, B, N, C) w produktach oraz stanach przejściowych w wybranych reakcjach addycji oksydacyjnych: odwodornienia borazanu (rozważanego w punkcie 1), aktywacji wodoru cząsteczkowego H–H oraz wiązań C–H przez wybrane katalizatory homogeniczne oparte na metalach grup przejściowych.

Do realizacji powyższych zadań stosowałem autorską metodę opisu wiązania chemicznego, rozwijaną w grupie, w której pracuje (Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Grupa Modelowania Molekularnego Procesów Katalitycznych pod kierownictwem Prof. Artura Michalaka), będącą połączeniem metody podziału energii oddziaływania Zieglera-Rauka (oznaczana akronimem ETS) [18a] z tzw. orbitalami naturalnymi dla wartościowości chemicznej (NOCV). [18b] Opis wiązania chemicznego w oparciu wyłącznie o orbitale NOCV był głównym tematem mojego doktoratu (pod opieką Prof. Artura Michalaka). NOCV dostarczały jakościowego opisu poszczególnych składowych ( $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ , etc.) wiązania chemicznego. Brak informacji ilościowych (energetycznych) stanowił jednak dość poważne ograniczenie tego podejścia. Z tego powodu zdecydowałem się uzupełnić

podejście NOCV o miary energetyczne. W tym aspekcie mogłem skorzystać z wielu alternatywnych metod podziału energii oddziaływania. Ze względu na to, że grupa w której pracuję posiada darmową deweloperską licencję na pakiet ADF (Amsterdam Density Functional) oraz na fakt, że jest tam już zaimplementowana metoda podziału energii Zieglera-Rauka (ETS), zdecydowałem się na połączenie NOCV właśnie z tą metodą. Dokładnie w tym celu udałem się na staż post-doktorski do głównego autora metody ETS, tj. Prof. Toma Zieglera (Uniwersytet w Calgary). W trakcie mojego stażu post-doktorskiego (lata 2007–2009) połączyłem orbitale NOCV ze schematem podziału energii ETS oraz zaimplementowałem nową metodę ETS-NOCV w roboczej wersji programu ADF, co dostarczyło bardzo użytecznego narzędzia do opisu jakościowego oraz ilościowego poszczególnych składowych wiązania w różnych układach molekularnych. [H1] W roku 2009 zaimplementowałem metodę ETS-NOCV już w oficjalnej wersji pakietu Amsterdam Density Functional (ADF) (<http://www.scm.com/Products/Capabilities/ETS-NOCV.html>). Metoda ta jest dostępna w pakiecie ADF od roku 2009. Praca ta została także włączona w cykl publikacji będący podstawą niniejszej rozprawy. [H1] Warto dodać, że praca ta osiągnęła w czerwcu 2015 roku status bardzo często cytowanej pracy (od ang. highly cited paper) wg bazy WebSci.

Wiązanie chemiczne nie jest obserwabłą w sensie kwantowo-mechanicznym. Podział gęstości elektronowej prowadzący do definicji atomów lub wiązań w cząsteczce jest arbitralny. [1] Z tego powodu aktualnie dostępnych jest wiele alternatywnych metod opisu wiązania chemicznego, przykładowo: analiza Badera, Hirshfelda, Poneca czy też różne typy orbitali zlokalizowanych (podejście Weinholda NBO, Boysa, Pipeka-Mezeya, itd.). [1] Z drugiej strony, istnienie wielu metod jest pożądane, ponieważ pozwala nawiązać do różnych własności wiązania oraz tradycyjnych pojęć ugruntowanych w języku chemii daleko przed pojawieniem się mechaniki kwantowej, np.: rzędów wiązań, efektów hiperkoniugacyjnych, sterycznych, struktur rezonansowych, składowych wiązania  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ , itd. Własności te zostały trafnie nazwane w literaturze „jednorożcami”, od ang. „unicorns”, jako dobrze znane wszystkim mistyczne stworzenia, których, jednakże, jeszcze nikt nie widział [1d] lub bardziej filozoficznie „noumenami”, pojęciem zaczerpniętym z prac Kanta. [1e] Podobnie, aktualnie istnieje co najmniej kilka bardzo użytecznych metod obliczania i rozkładu energii oddziaływania na przyczynki: elektrostatyczny, przeniesienia ładunku, polaryzacyjny, dyspersyjny oraz odpychania Pauliego – przykładowo: bardzo szeroko stosowana na arenie międzynarodowej metoda perturbacyjna SAPT (od ang. Symmetry Adapted Perturbation

Theory) rozwijana przez naukowców Uniwersytetu Warszawskiego (Jeziorski, Moszyński oraz Szalewicz) [18c] doskonale opisująca oddziaływania międzycząsteczkowe, zmodyfikowane perturbacyjne podejście opracowane przez Sokalskiego oraz Roszaka (Politechnika Wroclawska) [18d], czy też metoda podziału energii w przestrzeni populacyjnej Korchowca (Uniwersytet Jagielloński) [18e]. Ponadto, oprócz tych bardzo istotnych polskich osiągnięć można wymienić pionierskie podejścia Allena [18f], Pullmana [18g] oraz Morokumy [18h] z wczesnych lat siedemdziesiątych oraz w ostatnim czasie Heada-Gordona [18i], czy też Pendasę [18j]. Metoda opisu wiązania ETS-NOCV oparta jest o model orbitali molekularnych i jednocześnie nawiązuje do wielkości dostępnej z wyników eksperymentalnych, tj. różnicowej gęstości elektronowej – więcej n/t metody ETS-NOCV można znaleźć w sekcji poniżej zatytułowanej „Krótka Opis Metody ETS-NOCV”.

We wszystkich metodach podziału energii pojawia się destabilizujący czynnik „steryczny” nazywany odpychaniem Pauliego ( $\Delta E_{\text{Pauli}}$ ), co jest związane z fermionową naturą elektronów i odpychaniem elektronów o tych samych spinach. W obrębie metody ETS można dokonać wizualizacji zmian gęstości elektronowej fragmentów ( $\Delta \rho_{\text{Pauli}}$ ) w wyniku istnienia takiego oddziaływania. Czynnik ten zwany jest również deformacją Pauliego. [1f] Uzyskany obraz całkowitych zmian w obrębie  $\Delta \rho_{\text{Pauli}}$  jest bardzo często skomplikowany i nie jest możliwa identyfikacja poszczególnych obszarów fragmentów najbardziej odpowiedzialnych za zmiany energetyczne ( $\Delta E_{\text{Pauli}}$ ). [H2] Z tego powodu zdefiniowałem także wektory własne dla odpychania Pauliego (NOPR), które umożliwiły rozkład  $\Delta \rho_{\text{Pauli}}$  na poszczególne przyczynki  $\Delta \rho_{\text{Pauli}}(i)$ . Pokazałem, że pozwala to na identyfikację najistotniejszych destabilizujących przyczynków oddziaływania pomiędzy fragmentami. Udowodniłem przydatność NOPR do opisu jakościowego oraz ilościowego „odpychania sterycznego” w izomerach naprzemian- oraz naprzeciwnych w borazanie i etanie. [H2]

W następnych podrozdziałach omówione zostaną: metoda ETS-NOCV, NOPR oraz główne rezultaty osiągnięcia naukowego.

### 6.3.2 Krótki Opis Metody ETS-NOCV.

Jak już wspomniałem, metoda ETS-NOCV stanowi kombinację podejścia Zieglera-Rauka (ETS) [18a, 18m] z orbitalami naturalnymi dla wartościowości chemicznej (NOCV). [18b]

Orbitale NOCV są wektorami własnymi różnicowej macierzy ładunków oraz rzędów wiązań  $\Delta\mathbf{P}=\mathbf{P}-\mathbf{P}^0$ , gdzie  $\mathbf{P}$  to macierz gęstości cząsteczki, przykładowo oznaczonej jako A–B, podczas gdy  $\mathbf{P}^0$  to suma macierzy gęstości ortogonalizowanych fragmentów A oraz B:  $\mathbf{P}_A^0+\mathbf{P}_B^0$ . [18b, 18k] Nadrzędna cechą reprezentacji orbitali NOCV jest możliwość rozłożenia różnicowej gęstości elektronowej,  $\Delta\rho_{orb} = \rho_{AB} - \rho_A^0 - \rho_B^0$ , gdzie  $\rho_{AB}$  to gęstość elektronowa cząsteczki AB a  $\rho_A^0, \rho_B^0$  to odpowiednio gęstości elektronowe wybranych fragmentów A oraz B, na przyczynki diagonalne  $\Delta\rho_{orb}^k$ :

$$\Delta\rho_{orb}(r) = \sum_{k=1}^{M/2} v_k [-\psi_{-k}^2(r) + \psi_k^2(r)] = \sum_{k=1}^{M/2} \Delta\rho_{orb}^k \quad (1)$$

W powyższym równaniu  $v_k$  to wartości własne NOCV uzyskane z diagonalizacji macierzy  $\Delta\mathbf{P}$ ,  $M$ -liczba funkcji bazy. Wizualizacja przyczynków  $\Delta\rho_{orb}^k$  umożliwia zidentyfikowanie i charakterystykę poszczególnych składowych ( $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ , itd.) wiązania. [18b, 18k] W następnym paragrafie przedstawię podejście ETS i w dalszym etapie połączoną metodę ETS-NOCV.

W metodzie Zieglera-Rauka ETS całkowitą energię oddziaływania,  $\Delta E_{total}$ , pomiędzy fragmentami A oraz B rozkłada się na cztery przyczynki:

$$\Delta E_{total} = \Delta E_{dist} + \Delta E_{elstat} + \Delta E_{Pauli} + \Delta E_{orb} = \Delta E_{dist} + \Delta E_{int} \quad (2)$$

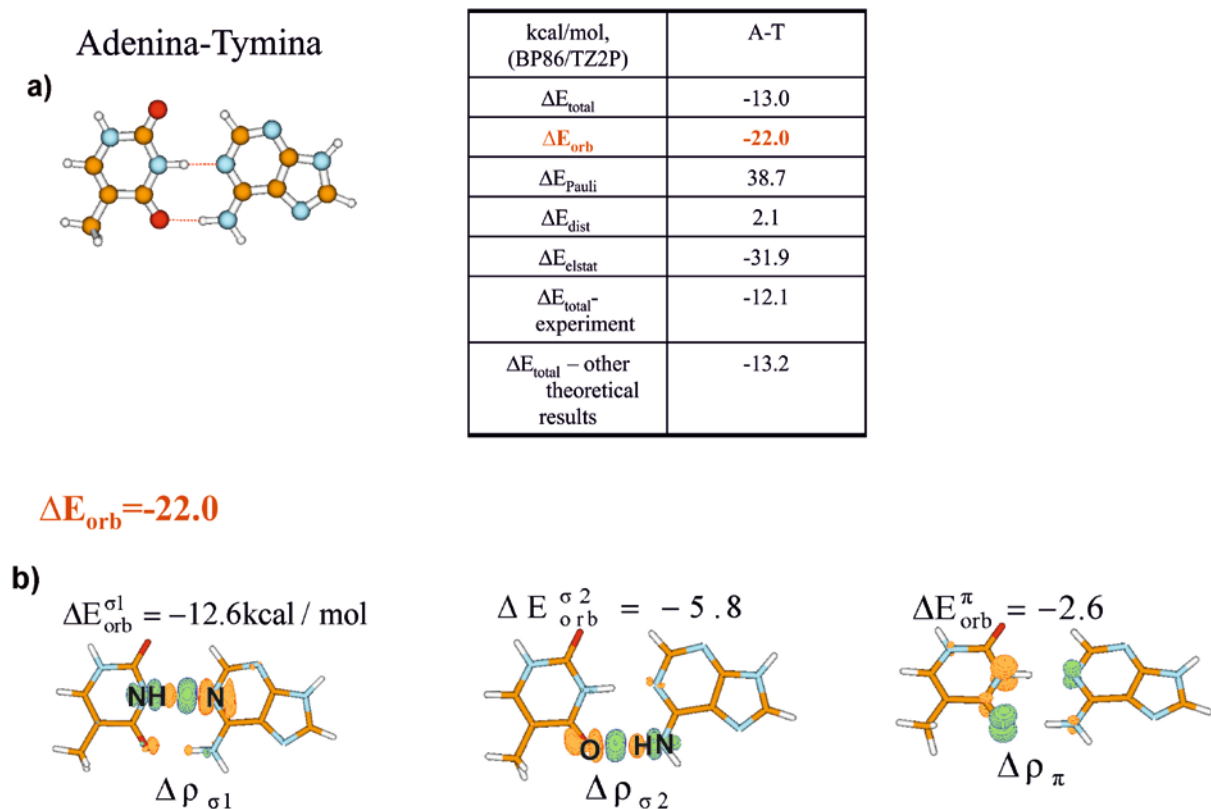
Pierwszy z nich,  $\Delta E_{dist}$ , opisuje energię jaka trzeba dostarczyć aby przekształcić strukturę równowagową fragmentów A oraz B do geometrii charakterystycznych dla utworzonej cząsteczki A–B. Drugi z nich, czynnik elektrostatyczny,  $\Delta E_{elstat}$ , opisuje energię

elektrostatycznego oddziaływania fragmentów A oraz B (geometrie jak w cząsteczce A–B). Trzeci człon, odpychanie Pauliego,  $\Delta E_{\text{Pauli}}$ , charakteryzuje energię odpychania pomiędzy elektronami o tych samych spinach fragmentów A oraz B. Jest on często utożsamiany w literaturze z odpychaniem sterycznym. [1a, 18a, 18m] Ostatni człon,  $\Delta E_{\text{orb}}$ , energia oddziaływania orbitalnego, jest związany z utworzeniem wiązania A–B i opisuje energię oddziaływania pomiędzy zajętymi orbitalami molekularnymi fragmentu A z niezajętymi orbitalami fragmentu B oraz vice-versa. Człon ten zawiera także efekty polaryzacyjne (zmiany gęstości elektronowej w obrębie fragmentów A oraz B). W sytuacjach kiedy energia dystorsji geometrii podukładów jest marginalnie mała, rozważa się tylko energię oddziaływania  $\Delta E_{\text{int}}$  (równanie 2).

W ramach połączonej metody ETS-NOCV [H1] można ocenić ilościowo energie ( $\Delta E_{\text{orb}}(k)$ ) odpowiadające poszczególnym składowym  $\Delta \rho_{\text{orb}}^k$  (równanie 1):

$$\Delta E_{\text{orb}} = \sum_k \Delta E_{\text{orb}}(k) = \sum_{k=1}^{M/2} v_k [-F_{-k,-k}^{\text{TS}} + F_{k,k}^{\text{TS}}] \quad (3)$$

Jako przykład interpretacji wyników ETS-NOCV zaprezentuje poniżej zastosowanie tej metody do opisu wiązań wodorowych w dimerze zbudowanym z adeniny oraz tyminy (A–T), Rysunek 2. Wyniki te zostały także zamieszczone w pracy H1. Jak można dostrzec z tabeli w części a Rysunku 2, czynnik elektrostatyczny  $\Delta E_{\text{elstat}}$  jest dominujący (59%) względem energii oddziaływania orbitali  $\Delta E_{\text{orb}}$  (41%). Ponadto, najsilniejszą składową jest przyczynek o symetrii  $\sigma(\text{N} \cdots \text{HN})$  opisany konturem  $\Delta \rho_{\sigma_1}$  oraz odpowiednio energią stabilizacji  $\Delta E_{\text{orb}}^{\sigma_1} = -12.6 \text{ kcal/mol}$ . Składowa  $\sigma(\text{O} \cdots \text{HN})$  wiązania A–T ( $\Delta \rho_{\sigma_2}$ ) jest znacznie słabsza  $\Delta E_{\text{orb}}^{\sigma_2} = -5.8 \text{ kcal/mol}$ . Ponadto, stabilizacja typu  $\pi(\text{A–T})$  okazała się najmniej istotna ( $\Delta E_{\text{orb}}^{\pi} = -2.8 \text{ kcal/mol}$ ). Warto podkreślić, że separacja składowych wiązań chemicznego na poszczególne przyczynki ( $\sigma$ ,  $\pi$ , polaryzacyjne, etc.) jest cechą naturalną podejścia opartego o orbitale NOCV. [18a, 18k, H1]



Rysunek 2. Podział energii oddziaływania ( $\Delta E_{total}$ ) adenina (A) – tymina (T) według metody Zieglera-Rauka (ETS), równanie 2. Dodatkowo, zamieszczono wiodące przyczynki do różnicowej gęstości elektronowej opisujące tworzenie wiązania A-T uzyskane ze schematu ETS-NOCV (równania 1 oraz 3). Kolor pomarańczowy opisuje odpływ, a zielony przyływ gęstości elektronowej w wyniku utworzenia wiązania A-T.

### 6.3.3 Orbitale Naturalne dla Odpychania Pauliego (NOPR).

Orbitale Naturalne dla Odpychania Pauliego, NOPR,  $\phi_k$ , są wektorami własnymi diagonalizującymi macierz  $\Delta \mathbf{P}^{\text{Pauli}} = \mathbf{P0} - \mathbf{P}_{\text{isolated}}$ , gdzie  $\mathbf{P}_{\text{isolated}}$  to suma macierzy gęstości nieortogonalizowanych fragmentów, natomiast  $\mathbf{P0}$  suma macierzy gęstości fragmentów poddanych ortogonalizacji. Wektory te rozkładają całkowitą różnicową gęstość elektronową  $\Delta \rho^{\text{Pauli}} = \rho_0(\text{fragmenty-ortogonalizowane}) - \rho(\text{fragmenty-nieortogonalizowane})$  na poszczególne przyczynki  $\Delta \rho_k^{\text{Pauli}}$  zgodnie z równaniem:

$$\Delta \rho^{\text{Pauli}}(r) = \sum_{k=1}^{M/2} v_k^{\text{Pauli}} [-\phi_{-k}^2(r) + \phi_k^2(r)] = \sum_{k=1}^{M/2} \Delta \rho_k^{\text{Pauli}}(r) \quad (4)$$

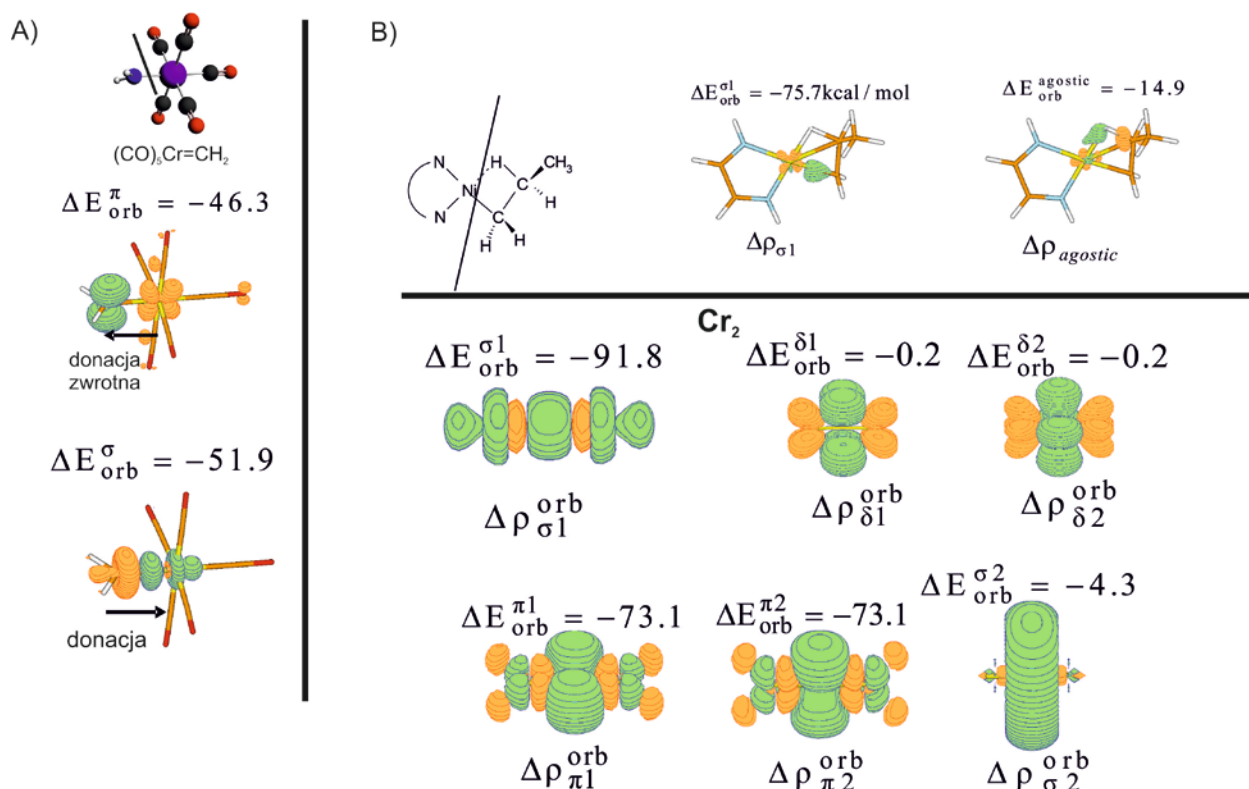
Wartości własne  $v_k^{\text{Pauli}}$  mogą stanowić ilościową miarę transferu gęstości elektronowej charakteryzującą poszczególne kanały  $\Delta \rho_k^{\text{Pauli}}$ :

$$\Delta q_k^{\text{Pauli}} = v_k^{\text{Pauli}} \quad (5)$$

Powyższe równania (4–5) zaimplementowałem w roboczej wersji pakietu obliczeniowego ADF2009. W pracy H2 pokazałem przydatność NOPR do opisu jakościowego oraz ilościowego odpychania sterycznego BH–HN (w borazanie  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ) oraz CH–HC (w etanie).

### 6.3.4 Krótki opis wyników zaprezentowanych w H1-H12.

W pracy H1 zaprezentowałem użyteczność metody ETS-NOCV do opisu rozmaitych typów wiązań chemicznych: począwszy na silnych kowalencyjnych wiązaniach pojedynczych C–C, podwójnych C=C, potrójnych C≡C, innych połączeń Ge=Ge, Ge≡Ge, wielokrotnych wiązań utworzonych pomiędzy metalami grup przejściowych: Cr<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>, W<sub>2</sub>, a skończywszy na typowych wiązaniach donorowo-akceptorowych oraz słabych wiązaniach chemicznych (np.: wodorowych oraz tzw. agostycznych).



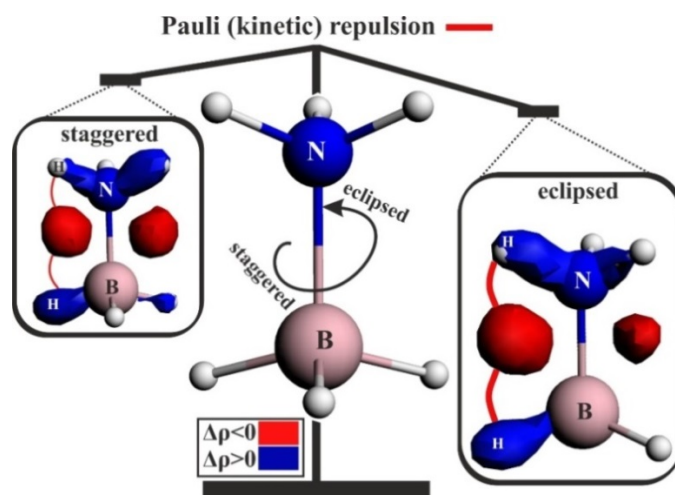
Rysunek 3. Przyczynki do różnicowej gęstości elektronowej opisujące donorowo-akceptorowe kanały transferu elektronów oraz zysk energetyczny towarzyszący tym przepływom uzyskany z metody ETS-NOCV dla wiązania  $\text{H}_2\text{C}=\text{Cr}(\text{CO})_5$  (część A). Dolna część rysunku B pokazuje odpowiednie składowe opisujące formalnie sześciokrotne wiązanie w  $\text{Cr}_2$ , natomiast górna część rysunku B przedstawia przyczynki opisujące wiązanie utworzone pomiędzy grupą propylową oraz fragmentem metaloorganicznym (pokazano składowe Ni-C oraz wiązanie agostyczne CH---Ni). Kolor pomarańczowy opisuje odpływ, natomiast zielony przyływ elektronów na skutek utworzenia wiązania. Podział układu na fragmenty (charakteryzowane wiązanie) zaznaczono pionową linią.



Na rysunku 3 przedstawiłem przykładowe wyniki ETS-NOCV charakteryzujące wiązanie donorowo-akceptorowe typu metal-ligand w  $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{CH}_2$  (część a), wiązanie agostyczne  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Ni}$  w kompleksie niklu (opisane przyczynkiem  $\Delta\rho_{\text{agostic}}$ ) oraz poszczególne składowe ( $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ ,  $\pi_1$ ,  $\pi_2$ ,  $\delta_1$  oraz  $\delta_2$ ) formalnie sześciokrotnego wiązania w cząsteczce  $\text{Cr}_2$  (część b Rysunku 3). Jak można zauważyć, reprezentacja NOCV umożliwia naturalną separację różnych składowych wiązania oraz ich dalszą kwantyfikację na poziomie energetycznym.

W dalszym etapie zastosowałem podejście ETS-NOCV do zrozumienia natury *homo* oraz *heteropolarnych*  $\text{X}-\text{H}\cdots\text{H}-\text{Y}$  ( $\text{X}\neq\text{Y}$  oraz  $\text{X}=\text{Y}$ ) wiązań dwuwodorowych (DHB) w wybranych układach o potencjalnym znaczeniu dla magazynowania wodoru (borazan  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  oraz inne nieorganiczne pochodne) i w dalszej części do analizy wiązań typu  $\text{Metal}\cdots\text{H}-\text{X}$  ( $\text{X}=\text{H}, \text{B}, \text{N}, \text{C}$ ) głównie w kontekście odwodornienia borazanu oraz aktywacji wodoru cząsteczkowego  $\text{H}-\text{H}$  przez wybrane katalizatory homogeniczne oparte na metalach grup przejściowych.

W pracy H2 dokonałem szczegółowej charakterystyki struktury geometrycznej oraz elektronowej pojedynczej cząsteczki borazanu  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ . Wykorzystałem w tej pracy zarówno metodę ETS-NOCV zaimplementowaną w oficjalnej wersji pakietu ADF, jak i wektory własne dla odpychania Pauliego, NOPR, zdefiniowane oraz zaimplementowane przeze mnie w roboczej wersji programu ADF2009.

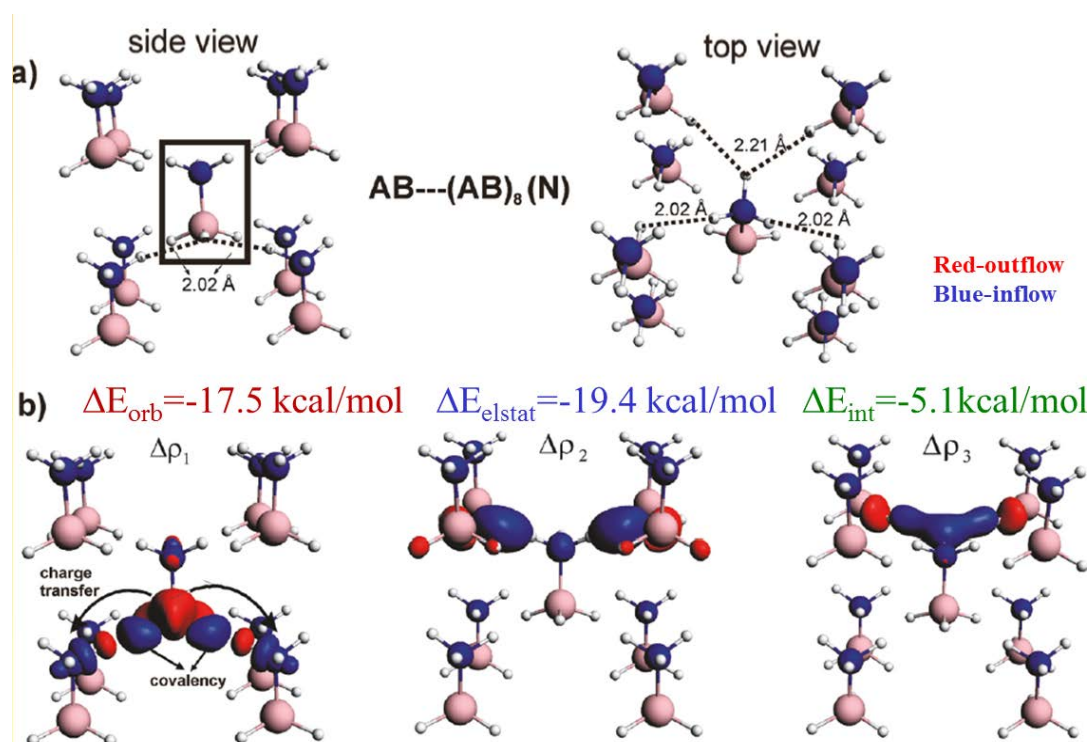


Rysunek 4. Kontury przyczynków do różnicowej gęstości elektronowej opisujące odpychanie Pauliego typu  $\text{NH}\leftrightarrow\text{BH}$  dla konformacji naprzemianległej (staggered) i naprzeciwnoleżącej (eclipsed). Przyczynki uzyskano na podstawie równania 4 (sekcja n/t NOPR). Kolor czerwony obrazuje odpływ gęstości elektronowej, natomiast kolor niebieski jego akumulację w wyniku oddziaływania Pauliego. Rysunek stanowi graficzny abstrakt pracy H2.

W pracy H2 pokazałem po raz pierwszy, za pomocą NOPR, że preferencja energetyczna konformacji naprzemianległej (od ang. staggered) borazanu względem naprzeciwległej (od ang. eclipsed) wynika głównie z efektów sterycznych (odpychanie BH/NH dominuje w konformacji eclipsed), Rysunek 4. Obliczenia ETS-NOCV prowadzą do wniosku, że efekty hiperkoniugacyjne, czyli transfer elektronów z zajętych orbitali  $\sigma(\text{BH})$  do niezajętych  $\sigma^*(\text{NH})$ , są także istotne dla wyjaśnienia w/w preferencji – stabilizacja wynikająca z efektów hiperkoniugacyjnych jest słabsza w konformacji naprzeciwległej. Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku cząsteczki etanu. Efekty steryczne scharakteryzowałem w kategoriach wzrostu energii kinetycznej w wyniku oddziaływania pomiędzy poszczególnymi obszarami cząsteczki (głównie BH/NH w  $\text{BH}_3\text{NH}_3$  oraz CH/CH w  $\text{CH}_3\text{CH}_3$ ). Uważam, że praca ta również rozstrzyga dyskusję w literaturze [181] dotyczącą wyjaśnienia dlaczego izomer naprzeciwległy jest mniej stabilny niż konformacja naprzemianległa, Rysunek 4.

Borazan (AB) jest krystalicznym ciałem stałym (wysoka zawartość wagowa wodoru, ok. 19.6%) o stosunkowo wysokiej temperaturze topnienia ( $\sim 104^\circ\text{C}$ ). W literaturze wysoką stabilność borazanu wyjaśniano jakościowo istnieniem oddziaływań dwuwodorowych typu  $\text{N-H}^{\delta+}\cdots\delta\text{-H-B}$  pomiędzy pojedynczymi jednostkami borazanu – potwierdzeniem strukturalnym stosunkowo wysokiej stabilności kryształu była obserwacja, iż długość wiązania B–N w pojedynczej cząsteczce jest znacznie dłuższa, o około  $0.1 \text{ \AA}$ , niż w strukturze krystalicznej. Jednostki AB w kryształach są zorientowane w sposób tzw. „głowa-do-ogona” (od ang. head-to-tail), a więc grupy  $\text{BH}_3$  oddziałują z podjednostkami  $\text{NH}_3$  wiązaniami dwuwodorowymi  $\text{N-H}^{\delta+}\cdots\delta\text{-H-B}$ . W pracy H3 rozważyłem różne modele klasterowe kryształu borazanu (dimerowy, trimerowy, tetramerowy, nonamerowy oraz dodekamerowy) i scharakteryzowałem po raz pierwszy ilościowo i jakościowo wiązania typu  $\text{N-H}^{\delta+}\cdots\delta\text{-H-B}$  oraz donorowo-akceptorowe połączenia B–N. W pracy H3 udowodniłem, że skrócenie wiązania B–N w kryształach (w porównaniu z pojedynczą jednostką) wynika głównie z oddziaływań dipol-dipol (elektrostatycznych) pomiędzy monomerami AB, Rysunek 5. W przypadku polarnych wiązań dwuwodorowych typu  $\text{N-H}^{\delta+}\cdots\delta\text{-H-B}$  czynnik elektrostatyczny  $\Delta E_{\text{elstat}}$  oraz elektronowy  $\Delta E_{\text{orb}}$  (opisujący głównie transfer elektronów typu  $\sigma(\text{B-H}) \rightarrow \sigma^*(\text{N-H})$ ) są podobnie ważne dla całkowitej energii stabilizacji ( $\Delta E_{\text{int}}$ ) pojedynczego monomeru w kryształach. Energia dyspersji jest dla tych połączeń najmniej istotna. Symulacje dynamiki molekularnej ab initio (CPMD), rozważając temperaturę  $\sim 100$  stopni Celsjusza, sugerują, że etap „topnienia” borazanu również jest kontrolowany przez wiązania  $\text{N-H}^{\delta+}\cdots\delta\text{-H-B}$  – tj. w trakcie symulacji można zaobserwować względne zmiany orientacji monomerów, ale zawsze

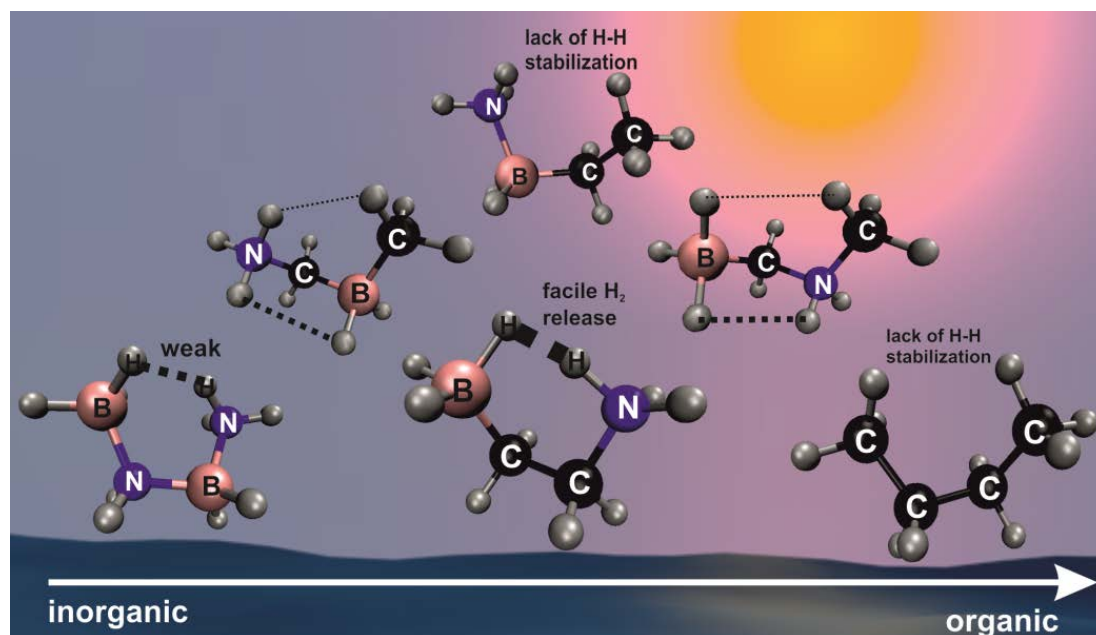
orientacja „głowa(BH<sub>3</sub>)-do-ogona(NH<sub>3</sub>)” jest zachowana. Wyniki eksperymentalne, głównie z grupy Shora oraz McGradięgo, również potwierdzają, że ten typ wiązań ułatwia proces termolitycznego odwodornienia borazanu. [9a, 9j, 9m] Aktualnie prowadzę dalsze badania teoretyczne mające na celu zrozumienie mechanizmu odwodornienia innych nasyconych układów „BN” oraz określenie roli DHB w poszczególnych fazach mechanizmu odwodornienia.



Rysunek 5. Przyczynki do różnicowej gęstości elektronowej opisujące wiązania  $N-H^{\delta+} \cdots \delta H-B$  w modelu nonamerowym borazanu (część b) Dodatkowo, zamieściłem całkowitą energię stabilizacji ( $\Delta E_{int}$ ) monomeru „środkowego” z podziałem na czynniki elektrostatyczny: ( $\Delta E_{elstat}$ ) oraz elektronowy ( $\Delta E_{orb}$ ). W części a pokazano model nonameru oraz długości wiązań dwuwodorowych  $H^{\delta+} \cdots \delta H$ .

Borazan jest izoelektronowym nieorganicznym analogiem etanu o drastycznie różnych własnościach elektronowych – powoduje to także odmienne zachowanie na poziomie reaktywności molekularnej. [9] Podobnie, nienasycone układy organiczne zawierające układ sprzężonych wiązań C=C, np.: grafen, są bardzo dobrymi przewodnikami, podczas gdy BN-analog grafenu oparty na azotku boru jest już izolatorem. [9] Wbudowanie jednostek BN do organicznych nienasyconych płaskich struktur grafenu daje potencjalną szansę racjonalnego

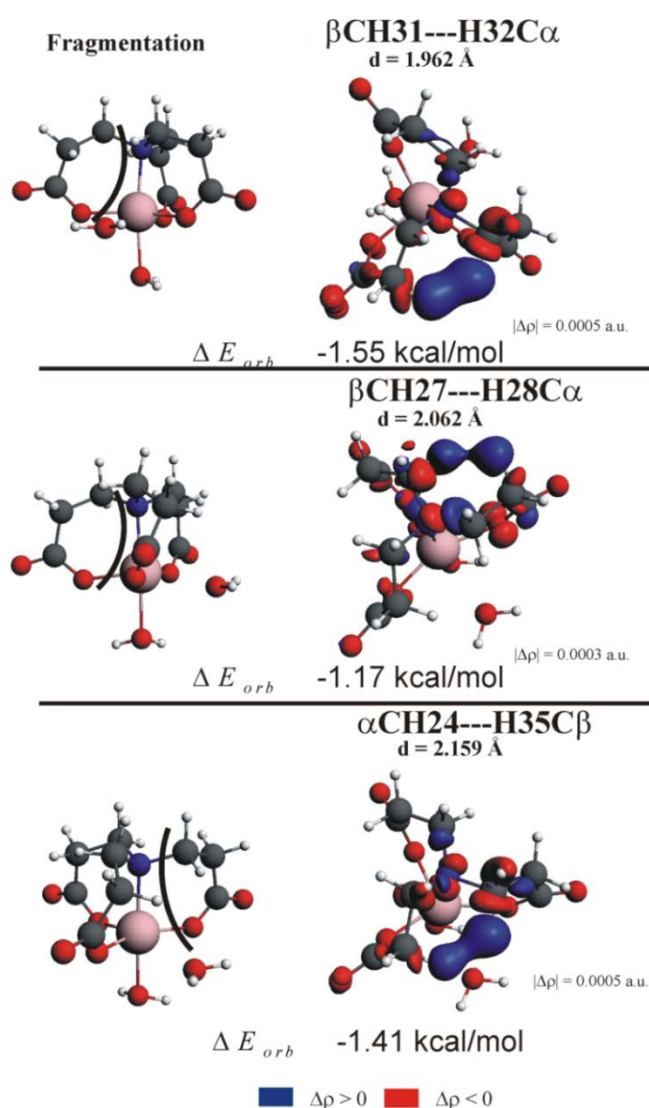
kontrolowania przewodnictwa oraz lepszego wykorzystania nienasyconych układów BN/CC w mikroelektronice.



Rys. 6 Izomery gauche BN/CC butanu rozważane w pracy H4. Zaznaczono także wewnątrzcząsteczkowe wiązania dwuwodorowe. Dodatkowo zaprezentowano BN-butan oraz CC-butan. Rysunek umieszczony jako graficzny abstrakt w pracy H4.

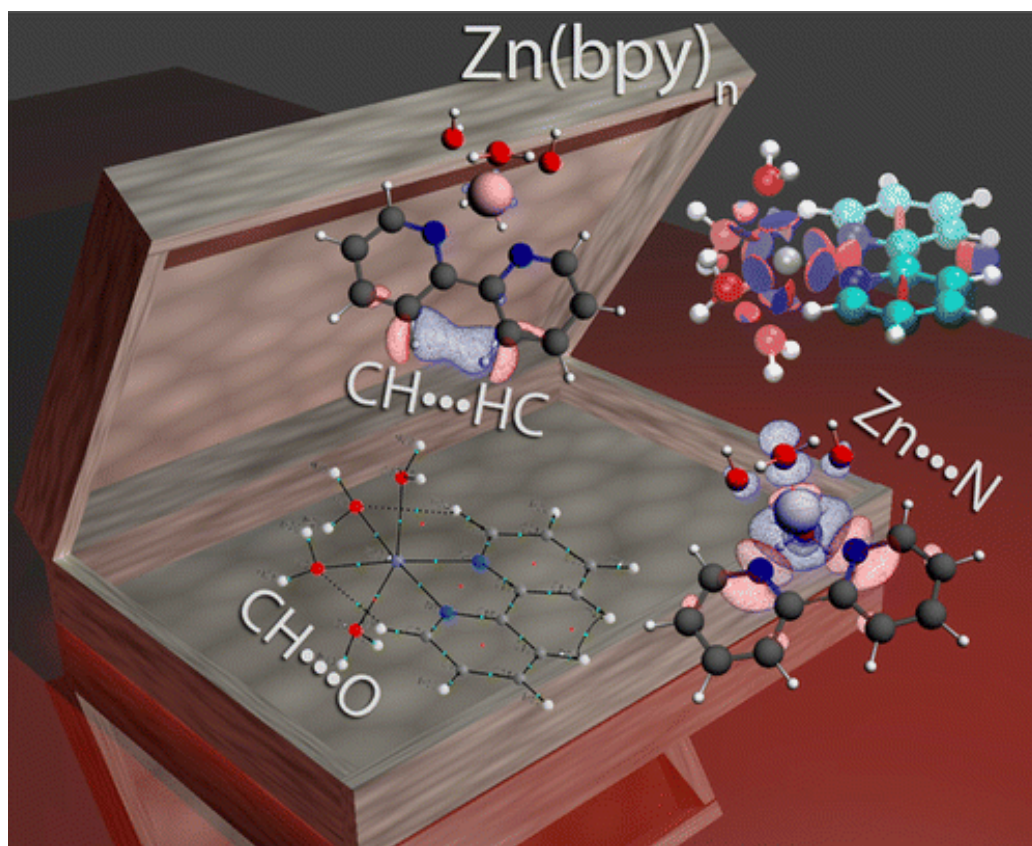
Z powyższych względów, w dalszej fazie badań (publikacja H4) dokonałem pionierskiej teoretycznej charakterystyki nieorganicznego BN-butanu ( $\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_2\text{NH}_3$ ), większych nasyconych BN-homologów oraz mieszanych „organiczno-nieorganicznych” oligomerów typu BN/CC:  $\text{H}_3\text{N}(\text{NH}_2\text{BH}_2)_{3-m}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_m\text{BH}_3$  (dla  $m=0, 1, 2, 3$ ) oraz  $\text{H}_3\text{N}(\text{NH}_2\text{BH}_2)_{2-m}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_m\text{BH}_3$  (dla  $m=0, 1, 2$ ). Dodatkowo, określiłem jak zmieniają się własności układów BN przy rozważeniu mieszanych, izoelektronowych BN/CC pochodnych butanu:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{BH}_2\text{NH}_3$ ,  $\text{BH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_3$  and  $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{BH}_2\text{CH}_3$ , Rysunek 6. Wyniki porównałem z typowymi organicznymi cząsteczkami. Aktualnie nieorganiczny BN-butan został otrzymany na drodze eksperymentalnej. [9j] Uzyskane wyniki statycznych obliczeń DFT, dynamiki molekularnej Car-Parrinello *ab initio* (CPMD) oraz CCSD(T) pokazują, że mieszane BN/CC cząsteczki butanu (w konformacjach gauche oraz trans) są także stabilne, zatem możliwe jest ich uzyskanie na drodze eksperymentalnej. Wewnątrzcząsteczkowe wiązania dwuwodorowe różnych typów:  $\text{N-H}\cdots\text{H-B}$ ,  $\text{N-H}\cdots\text{H-C}$  oraz  $\text{B-H}\cdots\text{H-C}$  (Rysunek 6) są bardzo istotne dla stabilności tych nowych cząsteczek oraz dla barier energetycznych

rotacji gauche  $\leftrightarrow$  trans. W przypadku  $\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_2\text{NH}_3$  oraz  $\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{BH}_3$  izomery gauche okazały się bardziej stabilne niż struktury trans z powodu istnienia oddziaływań dwuwodorowych pomiędzy terminalnymi grupami  $\text{XH}_3$  ( $\text{X}=\text{B}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{C}$ ), Rysunek 6. Warto dodać, że w przypadku pochodnej gauche- $\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{BH}_3$  wiązanie typu  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{H}-\text{B}$  jest tak silne ( $\sim 30$  kcal/mol), że prowadzi to do spontanicznego uwolnienia cząsteczki wodoru w obrazie wynikającym z dynamiki molekularnej ( $T=298\text{K}$ ) i uzyskania BN/CC cyklobutanu jako finalnego produktu. Na podkreślenie zasługuje również fakt, że w pracy H4 zaproponowaliśmy także prosty schemat syntezy pochodnej  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{BH}_2\text{NH}_3$  startując z  $\text{BH}_3$ ,  $\text{NH}_3$  oraz etylenu jako substratów.



Rysunek 7. Wybrane przyczynki do różnicowej gęstości opisujące homopolarne wiązania  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{H}-\text{C}$  w kompleksie  $\text{ZnNTPA}$  oraz odpowiadające im energie uzyskane z metody  $\text{ETS-NOCV}$ . Czerwony kolor funkcji  $\Delta\rho$  opisuje odpływ a niebieski akumulację gęstości elektronowej.

W klasycznych polarnych wiązaniach dwuwodorowych  $X-H\cdots H-Y$  atomy X oraz Y różnią się elektroujemnością. W pracach H5, H6 oraz H7 pokazałem po raz pierwszy, że także homopolarne wiązania dwuwodorowe  $C-H\cdots H-C$  mogą być stabilizujące w wybranych kompleksach metali przejściowych. Bardziej precyzyjnie, w pracy H5 wyjaśniłem, że wyższa stabilność kompleksu cynku z ligandem opartym na kwasie nitrylotrioctowym (ZnNTA) względem podobnego kompleksu cynku ZnNTPA (gdzie ligand NTPA to pochodna kwasu 3-nitrylo-propionowego) wynika z istnienia większych naprężeń sterycznych w kompleksie ZnNTPA; ponadto w tym samym układzie zanotowano trzy stabilizujące bardzo słabe (około 1-2 kcal/mol) oddziaływania  $C-H\cdots H-C$ , Rysunek 7. Są to bardzo interesujące i wartościowe wyniki, jako, że w literaturze niższą stabilność kompleksu ZnNTPA w porównaniu z ZnNTA tłumaczono do tej pory wyłącznie istnieniem odpychających oddziaływań typu  $C-H\cdots H-C$ .

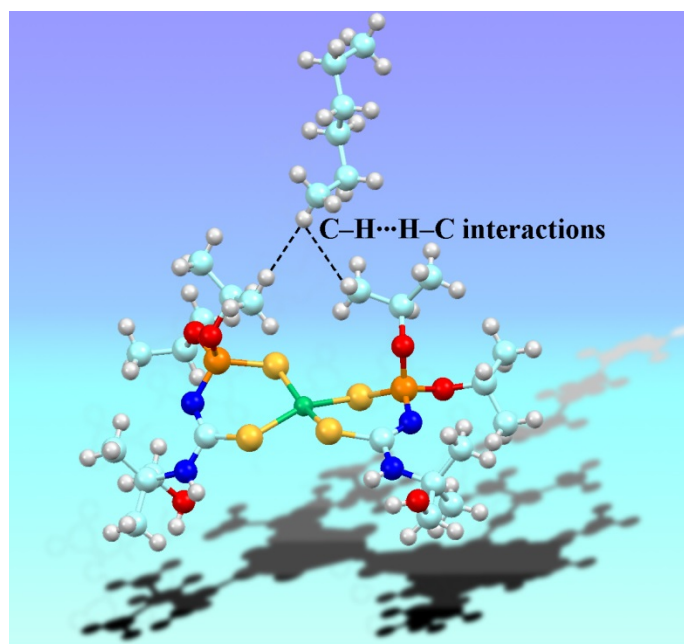


Rysunek 8. Wiązania Zn-N oraz  $CH\cdots HC$  z perspektywy ETS-NOCV w  $ZnL$ , punkty krytyczne QTAIM oraz reprezentacja 3D zredukowanego gradientu gęstości elektronicznej (z metody NCI). Rysunek umieszczony jako graficzny abstrakt w pracy H6.

W pracy H6 kontynuowałem badania mające na celu zrozumienie trwałości kompleksów metali przejściowych w kontekście istnienia oddziaływań dwuwodorowych oraz innych wiązań słabych – mianowicie, rozważyłem tym razem kompleksy cynku ze znanymi ligandami bipyrydyłowymi  $L=BPY$  (2,2'-bipirydyna). Takie układy mogą być częścią integralną dużych makroczołeczek, tzw. sieci metaliczno-organicznych (od. ang. Metal Organic Frameworks), które posiadają własności adsorpcji wodoru cząsteczkowego.[91] W pracy H6 odtworzyłem w oparciu o obliczenia DFT eksperymentalny trend stałych trwałości kompleksów:  $ZnL < ZnL_2 < ZnL_3$ . Ponadto, ustaliłem, w oparciu o szereg odmiennych metod [ETS-NOCV, analizę topologiczną QTAIM, zredukowany gradient gęstości elektronowej NCI, schemat podziału energii oddziaływania w rozdzielczości atomowej Pendasa IQA oraz stałych sprzężeń spinowo-spinowych  $^1J(C-H)$ ], że względna stabilność rozważanych kompleksów cynku może być związana nie tylko z rosnącą liczbą oddziaływań słabych typu:  $CH\cdots O$  and  $CH\cdots N$ ,  $CH\cdots O$  oraz  $CH\cdots HC$ , ale także coraz większą ich „siłą” w sekwencji  $ZnL_3 > ZnL_2 > ZnL$ , pomimo systematycznego osłabienia wiązania koordynacyjnego Zn-N. Na Rysunku 8 przedstawiłem wybrane wiązania  $CH\cdots O$ ,  $CH\cdots HC$  oraz Zn-N w kompleksie  $ZnL$  uzyskane z różnych metod opisu wiązania (ETS-NOCV, QTAIM oraz NCI). Poza powyższymi oddziaływaniami tłumaczącymi względną stabilność rozważanych układów, zanotowałem także istotną rolę stabilizacji typu  $\pi$ , która jest najbardziej znacząca w najstabilniejszym kompleksie  $ZnL_3$ .

Publikacja H7 jest pracą zawierającą wyniki teoretyczne oraz eksperymentalne, która udowadnia (w oparciu o obliczenia statyczne DFT, dynamikę molekularną Born-Oppenheimera oraz analizę ETS-NOCV) stabilizującą rolę oddziaływań  $CH\cdots HC$  w nowym kompleksie quasi-tetraedrycznym  $cis-NiL_2$  (gdzie L to ligand oparty o tiomocznik) z heksanem, Rysunek 9. Głównym czynnikiem stabilizującym międzymolekularne (heksan-kompleks) połączenia  $CH\cdots HC$  jest energia dyspersji, natomiast całkowite obliczone energie oddziaływań  $CH\cdots HC$  są pomiędzy 2 kcal/mol a 10 kcal/mol (zależnie od zastosowanego funkcjonału korelacyjno-wymiennego zawierającego poprawki dyspersyjne). Eksperymentalnie uzyskano także izomer  $trans-NiL_2$ , który jest zupełnie płaski i nie zawiera heksanu w strukturze krystalicznej. Obliczenia DFT wskazały kompleks  $cis$  jako bardziej stabilny niż  $trans$ . W pracy H7 udowodniłem, że przyjęcie tetraedrycznej konformacji przez  $cis-NiL_2$  jest bezpośrednio związane z istnieniem szeregu wewnątrz-molekularnych kooperatywnych wiązań słabych typu:  $CH\cdots HC$ ,  $CH\cdots S$  oraz  $CH\cdots Ni$ . Z kolei jest to spowodowane dużymi grupami izopropylowymi  $iPr$  będącymi w bliskim sąsiedztwie w

konformacji cis. Zastąpienie jednostek iPr przez mniejsze grupy metylowe Me powoduje nie tylko przyjęcie przez kompleks konfiguracji płaskiej, ale tym razem to izomer trans jest bardziej stabilny niż konformacja cis. Jest to piękny i ważny przykład pokazujący jak stosunkowo duże grupy molekularne będące blisko siebie, klasycznie w literaturze utożsamiane ze sterycznym odpychaniem, tak naprawdę są nie tylko źródłem stabilizacji całego kompleksu, ale także powodują bezpośredni wpływ na jego finalną geometrię.



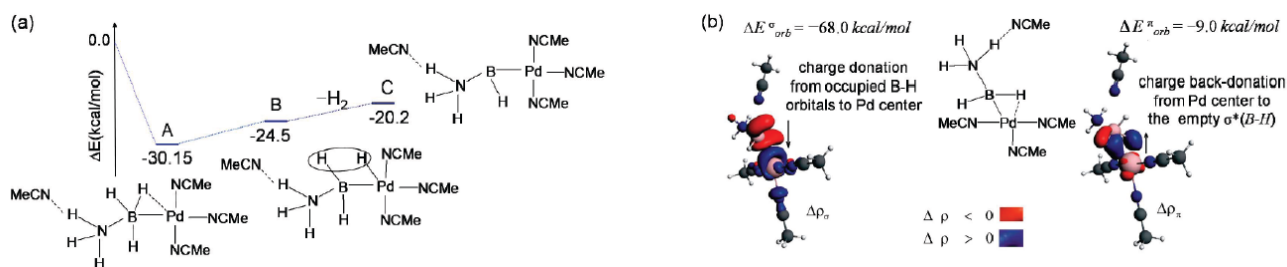
Rysunek 9. Struktura kompleksu cis-NiL<sub>2</sub> (L=pochodna tiomocznika) z n-heksanem.

Ze względu na tak interesujące wyniki dotyczące „stabilizującej roli odpychania sterycznego” aktualnie kontynuuje badania aplikacyjne z wielu obszarów chemii organicznej i nieorganicznej, gdzie koncepcje odpychania sterycznego są szeroko stosowane do jakościowej dyskusji stabilności układów molekularnych oraz ich reaktywności.

Jak już wcześniej wspomniałem, istnienie silnych wiązań dwuwodorowych może ułatwić produkcję wodoru cząsteczkowego zgodnie z reakcją:  $X-H\cdots H-Y \rightarrow H_2 + XY$ . W przypadku kryształu borazanu termolityczne odwodornienie wymaga jednak dość drastycznych warunków (tj. nawet do kilkuset stopni Celsjusza). Z tego powodu, w celu otrzymania wodoru cząsteczkowego rozważane są reakcje borazanu z homogenicznymi katalizatorami. W pracy H8 (reakcja numer IV) dokonałem po raz pierwszy szczegółowej teoretycznej charakterystyki aktywacji wiązania B-H borazanu przez katalizator oparty na



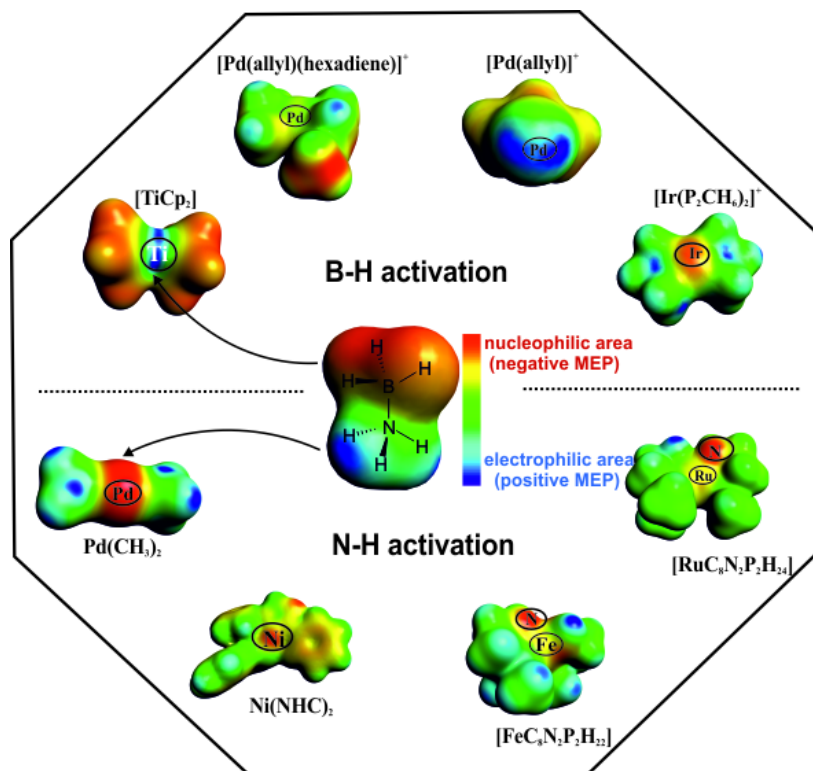
irydzie. Ustaliłem, że w pierwszej fazie reakcji następuje utworzenie słabo związanego (energia oddziaływania około -12 kcal/mol) adduktu borazanu z katalizatorem poprzez wiązanie  $\alpha$ -agostyczne typu  $\text{Ir}^{\cdots}\text{H}-\text{B}$ . Istnienie takiego połączenia powoduje wydłużenie wiązania B-H i dalej jego zerwanie tworząc kompleks wodorkowy typu  $\text{H}-\text{Ir}-\text{BH}_2\text{NH}_3$ . Pokazałem, że niska bariera aktywacji (około 3.8 kcal/mol) jest głównie związana z bardzo silną stabilizacją elektrostatyczną stanu przejściowego. W pracy tej, w oparciu o analizę ETS-NOCV przeprowadzoną zarówno dla substratu, jak i stanu przejściowego, rozłożyłem barierę energetyczną na sumę addytywną od: energii elektrostatycznej stabilizacji (-95.7 kcal/mol), odpychania sterycznego-Pauliego (+122.3 kcal/mol), energii oddziaływania orbitalnego (-41.1 kcal/mol) oraz dystorsji geometrii (16.3 kcal/mol). Wyniki pozwoliły także wysunąć bardziej ogólny wniosek – mianowicie, zastosowanie silnie elektrofilowych centrów katalitycznych powinno ułatwić aktywację wiązań B-H borazanu.



Rysunek 10. Mechanizm odwodornienia borazanu przez kompleks Pd(II) (część a) oraz wyniki ETS-NOCV opisujące oddziaływanie borazanu z centrum Pd(II).

W tym samym czasie prowadziłem badania mechanistyczne odwodornienia borazanu przez silnie elektrofilowe kompleksy Pd(II), np.:  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$  we współpracy z grupą eksperymentalną (Prof. Sang Ook Kang, Korea University), Koreańskim Instytutem Technologicznym (KIST, Dr Nam) oraz Instytutem Technologii w Kalifornii (Prof. Hwang). Przeprowadzone badania teoretyczne pozwoliły zaproponować po raz pierwszy mechanizm przedstawiony na Rysunku 10a. W pierwszej fazie następuje utworzenie kompleksu  $\alpha$ -agostycznego ( $\text{Pd}^{\cdots}\text{H}-\text{B}$ ) borazanu z centrum metalu (struktura A). W strukturze tej wiązania B-H są silnie wydłużone (o około 0.1 Å) w porównaniu z niezwiązaną cząsteczką borazanu – za pomocą metody ETS-NOCV pokazałem, że wynika to z silnych efektów donacji z wiązań typu B-H do metalu ( $\sigma(\text{BH}) \rightarrow \text{Pd}$ ) oraz donacji zwrotnej ( $\text{Pd} \rightarrow \sigma^*(\text{BH})$ ), część b Rysunku 10. Tłumaczy to praktycznie bezbarierowe (w sensie kinetycznym) odwodornienie wyłącznie z

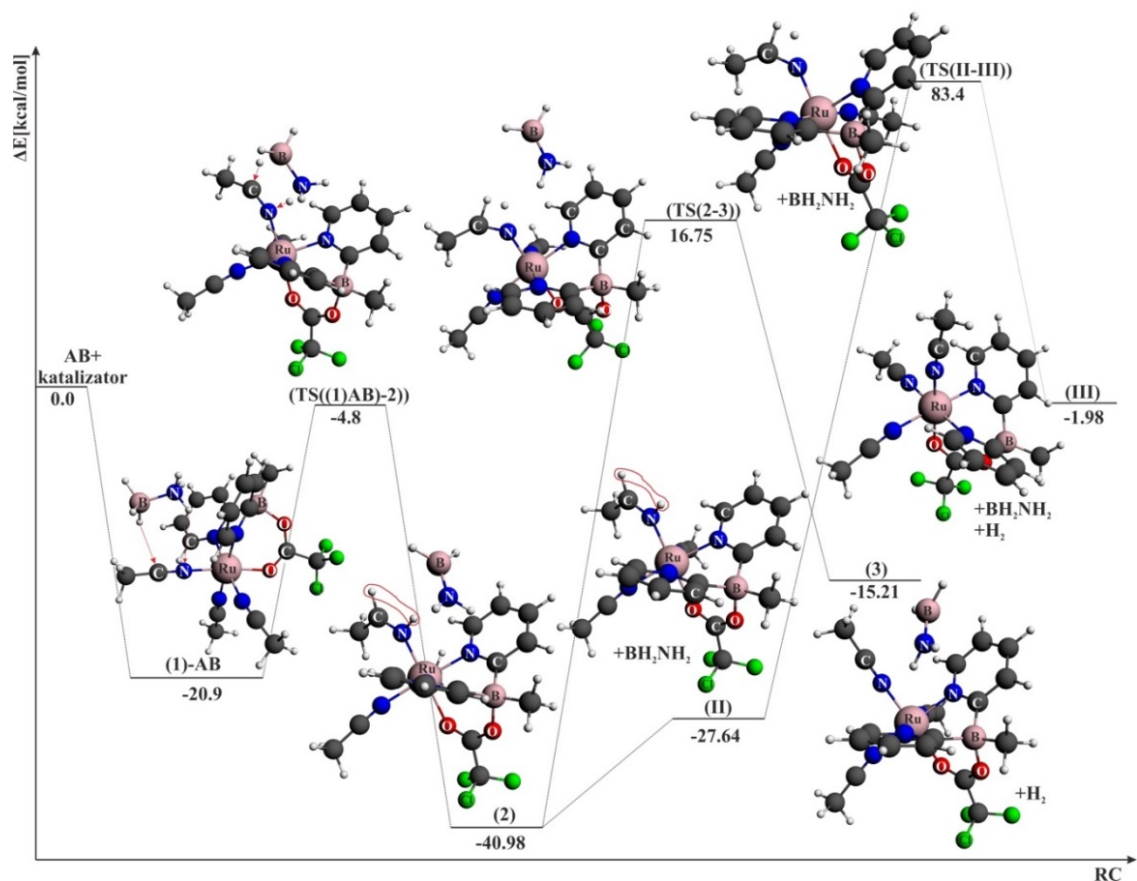
atomu boru ( $A \rightarrow B \rightarrow C + H_2$ ), Rysunek 10a. Istnienie tak silnych efektów donacji jest z kolei związane z silnie elektrofilowym centrum palladu, który działa jak atraktor gęstości elektronowej powodując osłabienie wiązań B-H i w konsekwencji łatwe odwodornienie. Wyniki tych obliczeń zostały opublikowane we wspólnej eksperymentalno-teoretycznej pracy H9. Wyniki eksperymentalne są jakościowo spójne z mechanizmem zaproponowanym na Rysunku 10 w sensie takim, że finalny produkt odwodornienia borazanu nie zawiera atomów wodoru przyłączonych do atomu boru (utworzenie polimeru typu  $BNH_x$ ).



Rysunek 11. Molekularny potencjał elektrostatyczny dla borazanu (środkowa część) oraz dla wybranych katalizatorów opartych na metalach grup przejściowych (w narożach ośmiokąta). Rysunek umieszczony jako graficzny abstrakt w pracy H10.

W pracy H10 kontynuowałem studium dotyczące mechanizmu aktywacji borazanu (oznaczonego w dalszej dyskusji skrótem AB) z zastosowaniem licznych aktualnie znanych katalizatorów homogenicznych oraz innych kompleksów zawierających różne metale przejściowe. Jest to pierwsza praca identyfikująca alternatywne mechanizmy aktywacji borazanu w zależności od zastosowanego katalizatora. Wyniki obliczeń pozwoliły określić, że zależnie od typu metalu obserwuje się odmienne mechanizmy aktywacji – mianowicie: zastosowanie elektrofilowych centrów katalitycznych, w tym także metali początku grupy  $d$

(np.: tytan), prowadzi głównie do aktywacji wiązań B–H poprzez mechanizm donacji  $\sigma(\text{BH}) \rightarrow \text{Metal}$  (utworzenie tzw. kompleksów  $\alpha$ -agostycznych B–H $\cdots$ Metal), podczas gdy zastosowanie katalizatorów zawierających metale z wypełnioną powłoką  $d$  prowadzi do aktywacji tylko wiązań N–H (kompleksy  $\alpha$ -agostyczne N–H $\cdots$ Metal) poprzez głównie mechanizm transferu elektronów typu  $\text{metal} \rightarrow \sigma^*(\text{NH})$ . Dla katalizatorów z metalami z częściowo wypełnioną powłoką  $d$  w zasadzie możliwa jest aktywacja zarówno wiązań B–H, jak i N–H. Na Rysunku 11 umieściłem molekularne potencjały elektrostatyczne dla borazanu oraz wybranych katalizatorów – tłumaczą one jakościowo wspomniane preferencje. Poza wymienionymi mechanizmami należy także podkreślić inne, bardzo istotne słabe wiązania chemiczne typu: wodorowe (AB)N–H $\cdots$ N(katalizator), (katalizator) $\pi \cdots$ HB(AB) oraz dwuwodorowe (katalizator)CH $\cdots$ HB(AB) – istnienie tego typu oddziaływań implikuje w wielu przypadkach dalszy proces odwodornienia borazanu, Rysunek 12.



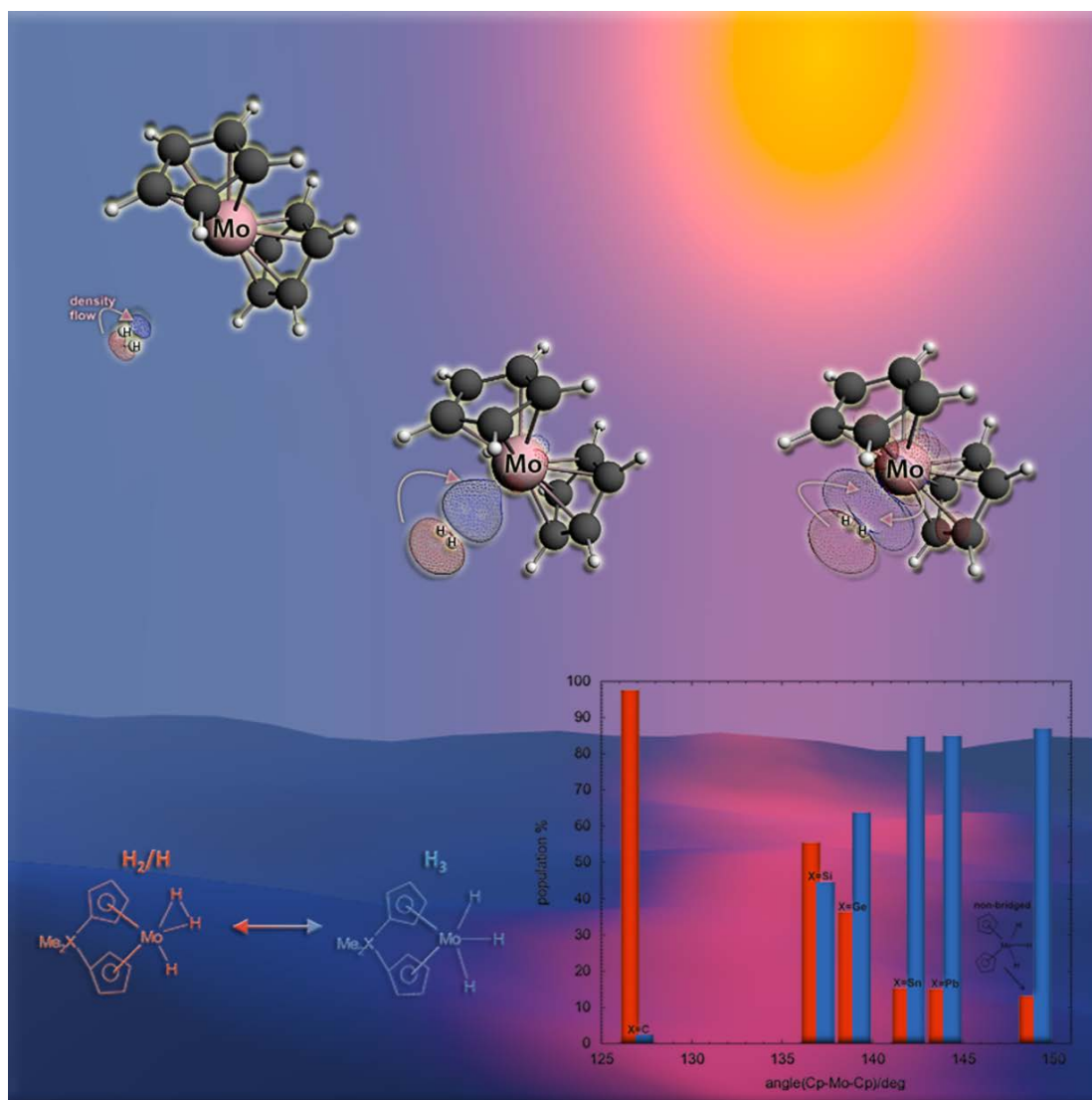
Rysunek 12. Profil energetyczny opisujący mechanizm odwodornienia borazanu (AB) za pomocą katalizatora opartego na rutenie (ADF/DFT/BLYP-D3/TZP).

Jako przykład podam mechanizm odwodornienia borazanu przez katalizator oparty na rutenie zaproponowany przez Conleya [11c] – obliczenia mechanistyczne wykonane przez studentkę Monikę Parafiniuk sugerują, że pierwszym etapem odwodornienia borazanu jest jego wiązanie z ligandami acetonitrylowymi (NCMe) poprzez słabe wiązania dwuwodorowe (NCMe)CH $\cdots$ HB(AB) oraz (AB)NH $\cdots$  $\pi$ (NCMe), struktura **(1)-AB** na Rysunku 12. [H10] W dalszej fazie w sposób synchroniczny następuje transfer atomów wodoru (po jednym z atomów azotu i boru) na odpowiednio atomy węgla i azotu grupy NCMe, krok **(1)-AB**  $\rightarrow$  **(2)**; dalsze etapy to bezpośrednie odwodornienie i uwolnienie BH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, **(2)** $\rightarrow$ **TS(2-3)** $\rightarrow$ **(III)**, Rysunek 12.

W pracy H11 rozszerzyłem swoje badania na aktywację wiązań C–H poprzez wewnątrzcząsteczkowe, tzw.  $\beta$ -agostyczne słabe wiązania typu C–H $\cdots$ Metal. Rozważyłem wiązania utworzone pomiędzy grupami: etylową, propylową oraz butylową, a różnymi katalizatorami o odmiennych stopniach utlenienia metalu. Po raz pierwszy dokonałem nie tylko bezpośredniej kwantyfikacji oddziaływań agostycznych C–H $\cdots$ Metal w oparciu o metodę ETS-NOCV, ale także scharakteryzowałem jakościowo (w oparciu o przyczynki do różnicowej gęstości) mechanizm tworzenia takich wiązań. Ustaliłem, że wiązania tego typu mają charakter polaryzacyjny/hiperkoniugacyjny w obrębie jednostek C–H [transfer typu  $\sigma$ (C–H) $\rightarrow$   $\sigma^*$ (CH)] oraz C–C [transfer typu  $\sigma$ (C–C) $\rightarrow$   $\sigma^*$ (CC)], wywołany oddziaływaniem elektrostatycznym z metalem – im bardziej elektrofilowe centrum tym większa polaryzacja wiązania C–H i silniejszy przyczynek stabilizujący. Uzyskane energie stabilizacji agostycznych C–H $\cdots$ Metal wahają się od około 11-13 kcal/mol (dla neutralnych katalizatorów), aż do 18 kcal/mol (dla wybranych układów kationowych). Przykładowy przyczynek opisujący  $\beta$ -agostyczne wiązanie C–H $\cdots$ Ni jest zaprezentowany na Rysunku 3 (górną część panelu B).

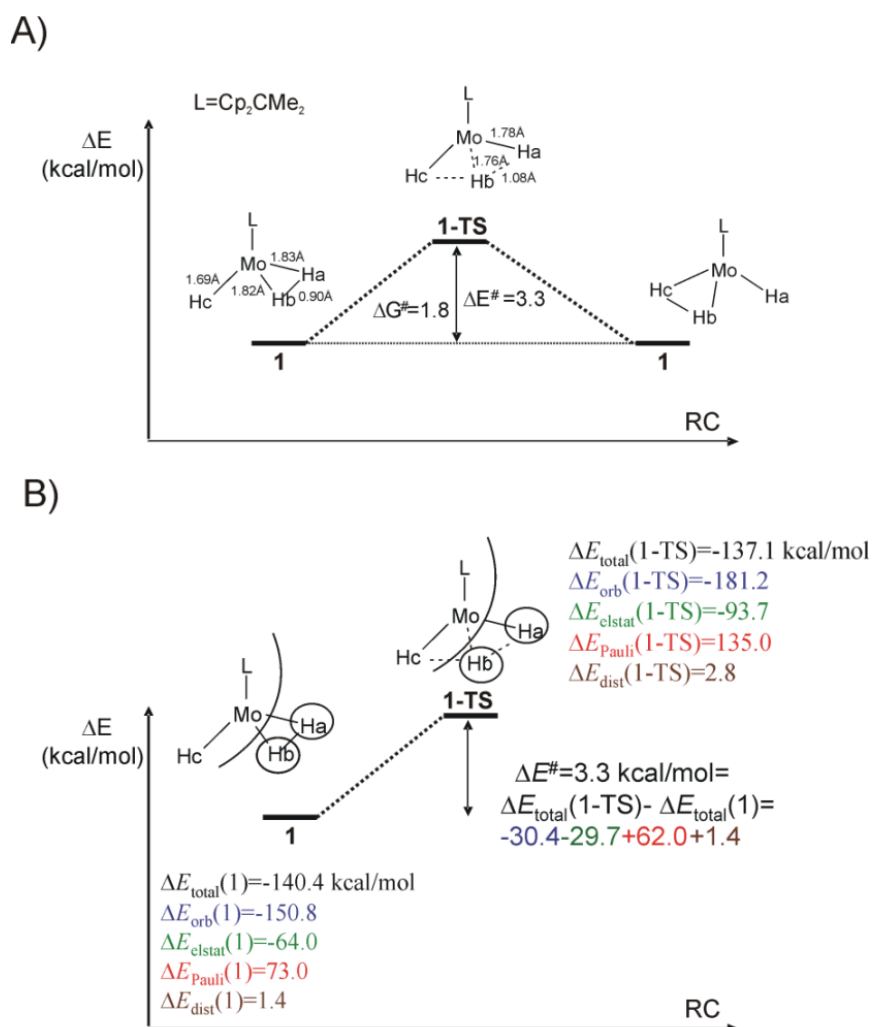
W ostatniej pracy cyklu habilitacyjnego H12 przeprowadziłem pionierską teoretyczną charakterystykę (w oparciu o statyczne obliczenia DFT oraz dynamikę molekularną ab initio) grupy kompleksów opartych na molibdenie będących potencjalnymi prekatalizatorami odwodornienia borazanu. [9k] Kompleksy te są bardzo interesujące strukturalnie, jako, że mogą istnieć w dwóch różnych konformacjach: wodorowo-wodorkowych (H<sub>2</sub>/H) oraz trójwodorkowych (H<sub>3</sub>), Rysunek 13 (dolna lewa część). W strukturze H<sub>2</sub>/H cząsteczka wodoru jest słabo związana (BDE równe  $\sim$ 27 kcal/mol) z centrum metalu (tzw. kompleks Kubasa[4i]), podczas gdy w strukturze typu H<sub>3</sub> mamy do czynienia z trzema wiązaniami Mo–

H (wiązanie  $H_2$  jest zerwane). W zależności od rodzaju atomu X łączącego dwa pierścienie cyklopentadienylowe (Cp) obserwuje się zmiany w równowadze  $(H_2/H) \leftrightarrow H_3$ , histogram na Rysunku 13. Zmiany takie są jakościowo dyskutowane w literaturze w kategoriach stabilizującego słabego oddziaływania (od ang. cis interaction) pomiędzy wodorem (grupy Metal-H) a cząsteczką  $H_2$  (przyłączoną do metalu). Uzyskane wyniki obliczeń teoretycznych pokazują, że dla  $X=C$  dominuje forma wodorowo-wodorkowa ( $H_2/H$ ), podczas gdy dla  $X=Si$  obecne są dwie formy: zarówno wodorowo-wodorkowa ( $H_2/H$ ), jak i trójwodorkowa ( $H_3$ ).

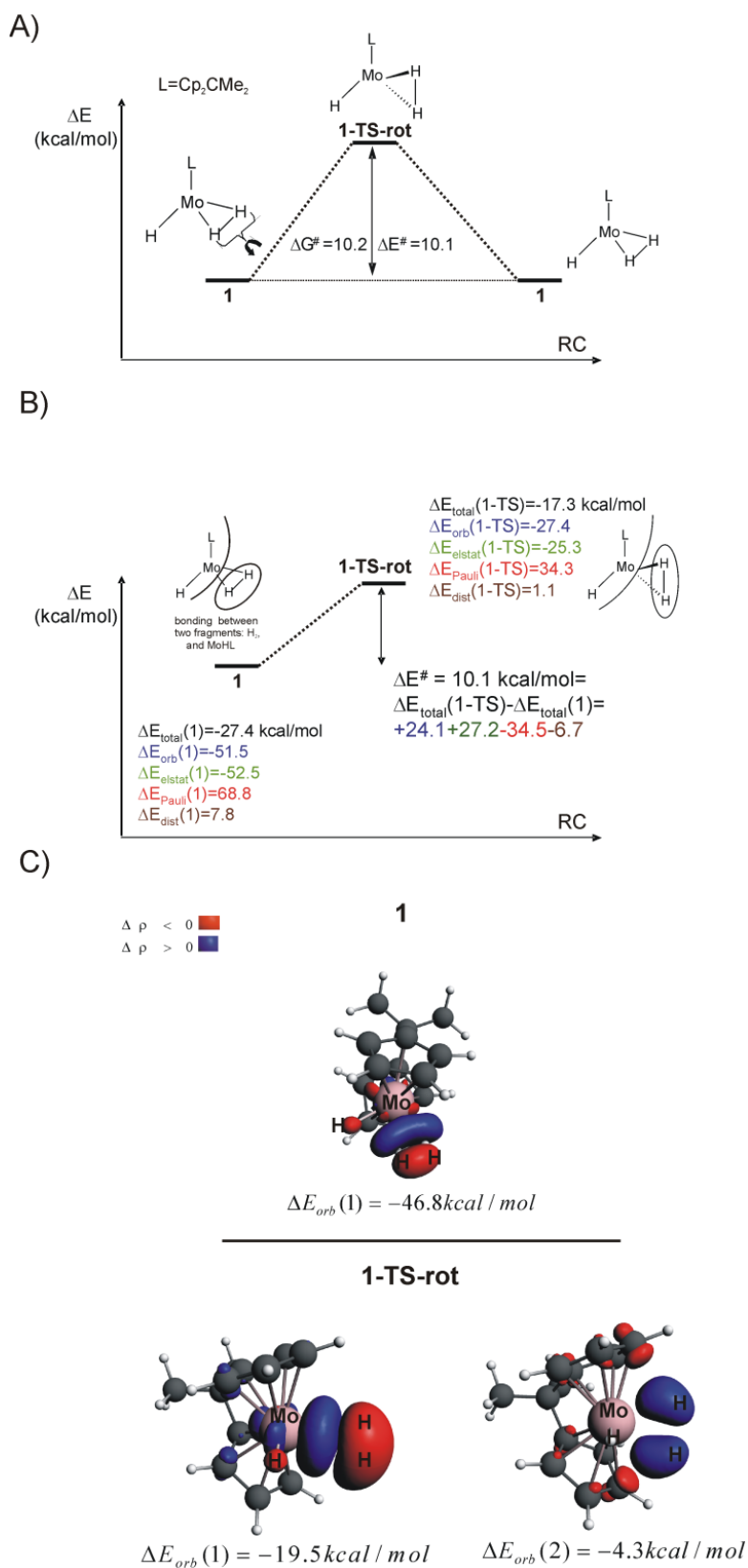


Rysunek 13. Zależność równowagowa  $(H_2/H) \leftrightarrow H_3$  dla kompleksów molibdenu w oparciu o obliczenia dynamiki molekularnej CPMD (dolna część rysunku). Kolor niebieski oznacza preferencję formy trójwodorkowej  $H_3$ , natomiast czerwony preferencję  $H_2/H$ . W części górnej zaprezentowano (w sekwencji od lewej do prawej strony), w oparciu o różnicową gęstość elektronową, mechanizm aktywacji wiązania  $H_2$  i utworzenie kompleksu trójwodorkowego  $H_3$ . Rysunek ten został wybrany na okładkę (inside cover) czasopisma *Journal of Computational Chemistry* (wolumin 34, wydanie 4).

Dla cięższych X oraz dla układu bez mostka łączącego pierścienie cyklopentadienylowe dominuje izomer trójwodorkowy  $H_3$ . Uzyskane wyniki teoretyczne dotyczące tych preferencji bardzo dobrze korelują z dostępnymi danymi eksperymentalnymi. W pracy H12 ustaliłem, że preferencja ta jest związana z kątem Cp–Mo–Cp, tzn. im większa wartość tego kąta, tym większa preferencja formy trójwodorkowej, Rysunek 13. Wyjaśniłem dalej w oparciu o metodę ETS-NOCV, że zmiana kąta powoduje bezpośrednią modyfikację efektów donacji  $\sigma(H-H) \rightarrow Mo$  oraz donacji wstecznej  $Mo \rightarrow \sigma^*(H-H)$ , tj. im większa wartość kąta Cp–Mo–Cp, tym wspomniane efekty są silniejsze, co prowadzi do zerwania wiązania  $H_2$  i w konsekwencji utworzenia kompleksu trójwodorkowego, Rysunek 13 (górna część pokazująca sekwencyjnie proces aktywacji wiązania  $H_2$ ). Jest to z kolei związane z bardziej efektywnym przeniesieniem ładunku/elektronów z fragmentów Cp do metalu.



Rysunek 14. Profil energetyczny reakcji wymiany  $H_aH_b/H_c \leftrightarrow H_a/H_cH_b$  w kompleksie  $MoL(H_2/H)$  (część A), w części B pokazano rozkład bariery energetycznej ( $\Delta E^\ddagger$ ) na przyczynki według metody ETS-NOCV.



Rysunek 15. Profil energetyczny reakcji rotacji  $H_2$  w kompleksie  $MoL(H_2/H)$  (część A), w części B pokazano rozkład bariery energetycznej ( $\Delta E^{\ddagger}$ ) na przyczynki według metody ETS-NOCV. W części C znajdują się wiodące przyczynki do różnicowej gęstości z metody ETS-NOCV opisujące substrat **1** oraz stan przejściowy **1-TS-rot** w reakcji rotacji  $H_2$ .

W kompleksach wodorowo/wodorkowych posiadających ugrupowanie  $H_aH_b/H_c$  (Rysunek 14) zanotowano także na gruncie eksperymentalnym (w oparciu o badania NMR) bardzo dynamiczną izomeryzację typu  $H_aH_b/H_c \leftrightarrow H_a/H_cH_b$ . Obliczenia w pracy H12 potwierdziły istnienie bardzo niskiej bariery energetycznej, tj. 3.3 kcal/mol, Rysunek 14A. Istnienie tak niskiej bariery energetycznej jest związane z tworzeniem (w stanie przejściowym) trzech kowalencyjnych wiązań wodorkowych Mo–H (co skutkuje silnie stabilizującymi zmianami na poziomie elektronowym oraz elektrostatycznym), Rysunek 14B. Innym bardzo ciekawym zachowaniem (obserwacje w oparciu o NMR) kompleksów wodorowo( $H_2$ )/wodorkowych(H) jest bardzo wolna rotacja cząsteczki  $H_2$  (w stosunku do izomeryzacji  $H_aH_b/H_c \leftrightarrow H_a/H_cH_b$ ) dzięki istnieniu stosunkowo słabego (BDE równe 27.7 kcal/mol) wiązania donorowo-akceptorowego z metalem. Obliczenia DFT istotnie wskazały znaczącą barierę energetyczną rotacji  $\sim 10$  kcal/mol, Rysunek 15A. W pracy H12 pokazałem w oparciu o ETS-NOCV, że bariera ta wynika z niekorzystnych zmian elektronowych oraz elektrostatycznych podczas rotacji (spowodowanych „usunięciem” donacji zwrotnej  $Mo \rightarrow \sigma^*(H-H)$  na skutek niewłaściwej symetrii orbitali  $Mo-d/\sigma^*(H-H)$  do ich efektywnego nakładania), Rysunek 15BC. Aktualnie prowadzę dalsze badania dotyczące mechanizmu odwodornienia borazanu i innych homologów BN przez tego typu kompleksy oraz inne katalizatory różniące się stopniem utlenienia metali.



### 6.3.5. Podsumowanie najważniejszych osiągnięć badawczych w cyklu prac habilitacyjnych H1-H12.

Jednym z podstawowych osiągnięć w cyklu prac H1-H12 było zaproponowanie oraz implementacja w oficjalnej wersji pakietu ADF nowej metody ETS-NOCV służącej do opisu wiązań chemicznych. Jest ona połączeniem podejścia opartego o orbitale naturalne dla wartościowości chemicznej (NOCV) z metodą podziału energii oddziaływania Zieglera-Rauka (ETS). Zademonstrowałem jej użyteczność w opisie jakościowym oraz ilościowym różnych typów wiązań (od silnych kowalencyjnych poprzez donorowo-akceptorowe, aż do słabych wiązań chemicznych np.: wodorowych, halogenowych, agostycznych, etc.).

W dalszej fazie badań zdefiniowałem oraz zaimplementowałem w roboczej wersji pakietu ADF tzw. orbitale naturalne dla odpychania Pauliego (NOPR), które okazały się użyteczne w jakościowym oraz ilościowym opisie odpychania sterycznego w izomerach naprzemian- oraz naprzeciwnych w borazanie  $\text{BH}_3\text{NH}_3$  i etanie – ustaliłem, że wyższa energia izomeru naprzeciwnego borazanu względem konformacji naprzemianległej wynika zarówno z odpychania sterycznego w obrębie BH/NH (lub CH/CH w etanie), jak i efektów hiperkoniugacyjnych (transfer elektronów z zajętych orbitali  $\sigma(\text{BH})$  do niezajętych  $\sigma^*(\text{NH})$ ).

Dalsze bardzo istotne osiągnięcia natury poznawczej (wymienione w punktach 1–3 poniżej) są związane z zastosowaniem metody ETS-NOCV do charakterystyki wybranych typów słabych wiązań chemicznych: dwuwodorowych  $\text{X-H}\cdots\text{H-Y}$ , gdzie  $\text{X}=\text{Y}$  i  $\text{X}\neq\text{Y}$  oraz  $\text{Metal}\cdots\text{X-H}$  gdzie  $\text{X}=\text{B, N, H, C}$ , ich roli dla struktury, stabilności oraz reaktywności układów molekularnych o potencjalnym znaczeniu dla magazynowania wodoru. Przeprowadzone badania pozwoliły na:

1) pionierską charakterystykę jakościową oraz ilościową przyczynków determinujących naturę *heteropolarnych* wiązań dwuwodorowych (DHB)  $\text{X-H}^{\delta+}\cdots\delta\text{-H-Y}$  (gdzie  $\text{X}\neq\text{Y}$ ) oraz wiązań donorowo-akceptorowych B–N w kryształach borazanu  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  i w innych podobnych układach (np.: BN-butan  $\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_2\text{NH}_3$ , większe BN-oligomery i inne organiczno-nieorganiczne pochodne BN/CC) w kontekście ich stabilności oraz potencjalnej produkcji wodoru cząsteczkowego;

2) opis natury *homopolarnych* wiązań dwuwodorowych C-H $\cdots$ H-C i określenie ich roli dla struktury oraz stabilności wybranych kompleksów metali przejściowych – za najbardziej kluczowe osiągnięcie uważam tutaj uzyskanie nowej wiedzy natury podstawowej według której *homopolarne* oddziaływania dwuwodorowe C-H $\cdots$ H-C, klasycznie utożsamiane w literaturze i podręcznikach ze sterycznym odpychaniem, mogą nie tylko być stabilizujące, ale także wpływać na finalną geometrię układów molekularnych; w przypadku tych oddziaływań to energia dyspersji jest głównym czynnikiem stabilizującym, podczas gdy dla heteropolarnych wiązań dwuwodorowych to przyczynki: energia oddziaływania orbitali oraz elektrostatyczny są dominujące;

3) scharakteryzowanie natury wiązań typu Metal $\cdots$ H-X (X= B, N, H, C) w *produktach oraz stanach przejściowych* w wybranych reakcjach addycji oksydacyjnych: głównie odwodornienia borazanu (rozważanego w punkcie 1), a także aktywacji wodoru cząsteczkowego H-H oraz wiązań C-H przez wybrane katalizatory homogeniczne oparte na metalach grup przejściowych. Za bardzo istotne osiągnięcie uważam w tym przypadku nie tylko kwantyfikację i porównawczy opis poszczególnych wiązań Metal $\cdots$ H-X (głównie  $\alpha$ - oraz  $\beta$ -agostycznych, gdzie X= B, N, H, C), ale także bezpośredni rozkład bariery energetycznej rozważanych reakcji addycji oksydacyjnych na przyczynki w obrębie metody ETS-NOCV: elektronowe (składowe  $\sigma$ ,  $\pi$ , etc), steryczne, elektrostatyczne oraz reorganizacji geometrii – pozwoliło to na pełne zrozumienie termodynamiki oraz kinetyki rozważanych reakcji katalitycznych w kontekście istniejących danych eksperymentalnych. Za bardzo ważne osiągnięcie uważam także zaproponowanie po raz pierwszy na gruncie teoretycznym mechanizmu odwodornienia borazanu na pomocą katalizatorów opartych na palladzie. [H9] Również dla katalizatora rutenowego początkowy etap mechanizmu odwodornienia, tj. wiązanie borazanu przez ligand acetonitrylowy za pomocą słabych wiązań (typu CH $\cdots$ HB oraz NH $\cdots$  $\pi$ ) zaproponowałem po raz pierwszy. [H10]

**Spis Literatury (wyluczając prace z cyklu habilitacyjnego).** Przyjąłem format grupowania cytowań ponieważ nie tylko oszczędza miejsce, ale także pozwala to na utworzenie spójnych tematycznie odnośników. Całkowita liczba wszystkich odnośników poniżej to 108 prac – po grupowaniu tematycznym jest ich 18.

1. (a) G. Frenking, N. Fröhlich *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717 (b) The Chemical Bond. Fundamental Aspects of Chemical Bonding. G. Frenking and S. Shaik (Eds), Wiley-VCH, Weinheim, **2014** (c) The Chemical Bond. Chemical Bonding Across the Periodic Table. G. Frenking and S. Shaik (Eds), Wiley-VCH, Weinheim, **2014** (d) G. Frenking, A. Krapp *J Comput Chem* **2007**, *28*, 15 (e) R. G. Parr, P.W. Ayers, R.F. Nalewajski *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109* (17), 3957 (f) L. Piela „Idee chemii kwantowej”, PWN, 2011.
2. M. Torrent, M. Sola`, G. Frenking *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 439-493.
3. (a) E.J. Thomas III, J.S. Murray, C.J. O'Connor, P. Politzer *Journal of Molecular Structure (Theochem)* **1999**, *487*, 177 (b) F. Ruipérez, F. Aquilante, J. M. Ugalde, I. Infante *J. Chem. Theory Comput.*, **2011**, *7*, 1640.
4. (a) S.J. Blanksby, G. B. Ellison *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 255 (b) The National Standard Reference Data System <http://www.nist.gov/srd/nsrds.cfm> (c) R. Kalescky, E. Kraka, D. Cremer *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 8981 (d) D. F. McMillen, D. M. Golden *Annual Review of Physical Chemistry* **1982**, *33*, 493 (e) *Handbook of Chemistry and Physics*, 84th ed.; Lide, D. R., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, **2004** (e) Gronert, S. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1209 (f) Mitoraj, M.; Zhu, H.; Michalak, A.; Ziegler, T. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9208-9211 (g) M. Mitoraj, H. Zhu, A. Michalak, T. Ziegler *Organometallics* **2007**, *26*, 1627 (h) Crabtree, R. H. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 245 (i) G.J. Kubas *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4152 (j) Clot, E.; Eisenstein, O. *Struct. Bonding* (Berlin) **2004**, *113*, 1.
5. (a) P. A. Hunt, C. R. Ashworth, R. P. Matthews *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 1257 (b) S. J. Grabowski *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2597 (c) M. Meot-Ner *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 213 (d) Hydrogen Bonding - New Insights; Grabowski, S. J., Ed. In Series Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics; Leszczynski, J., Ed.; Springer: New York, **2006** (e) Desiraju, G. R. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 565 (f) Hobza, P.; Havlas, Z. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4253 (and references cited therein) (g) B. Jeziorski, R. Moszynski, and K. Szalewicz *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1887.

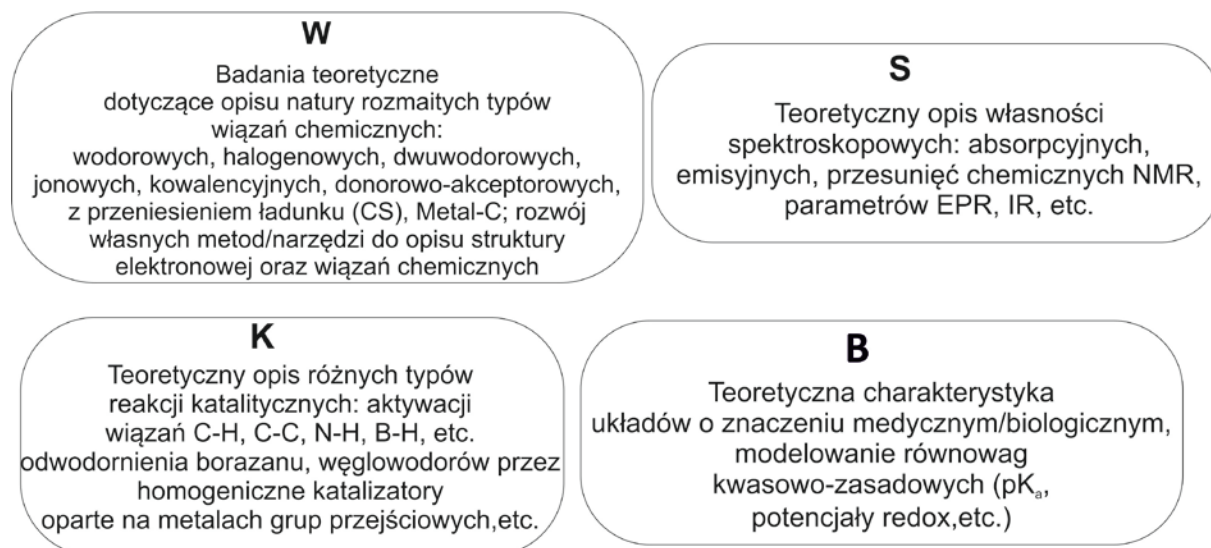
6. (a) Clark T, Hennemann M, Murray JS, Politzer P *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 291(b) Politzer P, Murray JS, Clark T *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 7748 (c) Metrangolo P, Meyer F, Pilati T, Resnati G, Terraneo G *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6114 (d) Bertania R, Sgarbossaa P, Venzob A, Lelj F, Amatic M, Resnatid G, Pilati T, Metrangolod P, Terraneod G *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 677 (e) M. P. Mitoraj, A. Michalak *J. Mol. Model.* **2013**, *19*, 4681 (f) P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 11178 (g) A. Legon *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 7736.
7. (a) P. C. Hiberty, R. Ramozzi, L. Song, W. Wub, S. Shaik *Faraday Discuss.*, **2007**, *135*, 261 (b) S. Shaik, D. Danovich, W. Wu, P. C. Hiberty *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 443 (c) S. Shaik, D. Danovich, B. Silvi, D. L. Lauvergnat, P. C. Hiberty *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6358 (d) P. Anderson, A. Petit, J. Ho, M. P. Mitoraj, M.L. Coote, D. Danovich, S. Shaik, B. Braïda, D. H. Ess *J. Org. Chem.*, **2014**, *79*, 9998.
8. (a) H. T. Chifotides, K.R. Dunbar *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 894 (b) A. S. Mahadevi, G. Narahari Sastry *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 2100 (c) C. R. Martinez, B. L. Iverson *Chem. Sci.*, **2012**, *3*, 2191 (d) S. Tsuzuki *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.* **2012**, *108*, 69 (e) M. P. Mitoraj, Goran V. Janjić, V. B. Medaković, D. Ž. Veljković, A. Michalak, S.D. Zarić, M. K. Milčić *J. Comp. Chem.* **2014**, *36*, 171 (f) D. Cremer, G. Frenking, K. Hilpert *Noble Gas and High Temperature Chemistry: 73 (Structure and Bonding)* **2013**, Springer, Berlin-Verlag; 1st ed. 1990 edition ISBN-10: 3662150492, the chapter: "The chemistry of Noble Gas elements Helium, Neon and Argon – Experimental facts and Theoretical predictions" by G. Frenking and D. Cremer (g) Moszynski, R., Heijmen, T.G.A., Jeziorski, B. *Mol. Phys.* **1996**, *88*, 741.
9. (a) R. Custelcean, J. E. Jackson, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1963 (b) W. H. Zachariasen, R. C. L. Mooney, *J. Chem. Phys.* **1934**, *2*, 34 (c) a) A. B. Burg, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1325 d) L. V. Titov, M. D. Makarova, V. Y. Rosolovskii, *Dokl. Akad. Nauk* **1968**, *180*, 381 e) M. P. Brown, R. W. Heseltine, *Chem. Commun.* **1968**, 1551–1552 g) E. S. Shubina, N. V. Belkova, E. V. Bakhmutova, L. N. Saitkulova, A. V. Ionidis, L. M. Epstein, *Russ. Chem. Bull.* **1998**, *47*, 817 h) N. V. Belkova, E. S. Shubina, L. M. Epstein, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 624 i) O. A. Filippov, N. V. Belkova, L. M. Epstein, E. S. Shubina, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *747*, 30 j) X. Chen, J. C. Zhao, S.G. Shore *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *46*, 2666 k) Joshua A. Buss, Guy A. Edouard, Christine Cheng, Jade Shi, and Theodor Agapie *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11272 (l) H. W. Langmia, J. Rena, B. Northa, M. Mathea, D. Bessarabov *Electrochimica*

- Acta* **2014**, 128, 368 (m) D. J. Wolstenholme, K. T. Trambouze, Y. Hua, L. A. Calhoun, G. Sean McGrady *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 2597.
10. (a) V. I. Bakhmutov *Dihydrogen Bonds: Principles, Experiments and Applications*, Wiley-Interscience, New-Jersey, **2008**, ISBN 978-0-470-18096-9 (b) T. B. Richardson, S. de Gala, R. H. Crabtree, P. E. M. Siegbahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12875.
11. (a) C. W. Hamilton, R. T. Baker, A. Staubitz, I. Manners, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 279 (b) A. Staubitz, A. P. M. Robertson, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4079 (c) B. L. Conley, D. Guess, T. J. Williams *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 14212 (d) T. Jaroń, P.A. Orłowski, W. Wegner, K. J. Fijałkowski, P. J. Leszczyński, W. Grochala *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 1236 (e) W. Grochala, P. P. Edwards, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1283 (f) I. Dovgaliuk, C. S. Le Duff, K. Robeyns, M. Devillers, Y. Filinchuk *Chem. Mater.* **2015**, 27, 768 (g) S. Orimo, Y. Nakamori, J. R. Eliseo, A. Züttel, C. M. Jensen *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4111.
12. a) V. Jonas, G. Frenking, M. T. Reetz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8741–8753. b) P. L. A. Popelier, *J. Phys. Chem. A.* **1998**, 102, 1873–1878. c) G. Merino, V. I. Bakhmutov, A. Vela, *J. Phys. Chem. A.* **2002**, 106, 8491–8494.
13. (a) R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, UK, **1990** (b) Sokalski, W. A.; Roszak, S.; Pecul, K. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 153, 153. (c) Sokalski, W. A.; Roszak, S. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1991**, 234, 387. (d) Gora, R. W.; Bartkowiak, W.; Roszak, S.; Leszczyński J. *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 1031. (e) Gora, R. W.; Bartkowiak, W.; Roszak, S.; Leszczyński J. *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 2802.
14. (a) S. J. Grabowski, W. A. Sokalski, J. Leszczyński *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 4331 (b) S. J. Grabowski *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 5551 (c) S. J. Grabowski, T. L. Robinson, J. Leszczyński *Chemical Physics Letters* **2004**, 386, 44 (d) I. Alkorta, J. Elguero, S.J. Grabowski *J. Phys. Chem. A*, **2008**, 112, 2721 (e) A. Krapp, G. Frenking, E. Uggerud, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 4028 (f) H. Cybulski, E. Tyimińska, J. Sadlej *ChemPhysChem* **2006**, 7, 629 (g) Zierkiewicz W, Hobza P. *PhysChemChemPhys* **2004**, 6, 5288.
15. (a) C. F. Matta, J. Hernández-Trujillo, T. H. Tang, R. F. W. Bader, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 1940 (b) J. Poater, M. Solà, F. M. Bickelhaupt, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2889 (c) R. F. W. Bader, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2896 (b) J. Hernández-Trujillo, C. F. Matta,

- Struct. Chem.* **2007**, *18*, 849 d) K. Eskandari, C. Van Alsenoy, *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 1883 b) N. K. V. Monteiro, C. L. Firme, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 1730 e) S. Grimme, C. Mück-Lichtenfeld, G. Erker, G. Kehr, H. Wang, H. Beckers, H. Willner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2592 f) H. Jacobsen, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5426 g) R. D. Hancock, I. V. Nikolayenko, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 8572 h) F. Weinhold, P. R. Schleyer, W. C. McKee, *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 1499 i) A. M. Pendás, E. Francisco, M. A. Blanco, C. Gatti, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9362 j) C.F. Matta, S.A. Sadjadi, D.A. Braden, G. Frenking *J. Comput. Chem.* **2016**, *37*, 143.
16. (a) J. Echeverría, G. Aullón, D. Danovich, S. Shaik, S. Alvarez, *Nature Chem.* **2011**, *3*, 323 b) D. Danovich, S. Shaik, F. Neese, J. Echeverría, G. Aullón, S. Alvarez, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 1977.
17. (a) Hartwig, J.F. *Organotransition Metal Chemistry, From Bonding To Catalysis* (2010), University Science Books, Mill Valley, California (b) Crabtree, R.H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 5<sup>th</sup> ed. (2009), Wiley-VCH, New-Yersey (c) Elschenbroich, C. *Organometallics*, 3<sup>rd</sup> ed. (2006), Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim.
18. (a) Ziegler, T.; Rauk, A. *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1 (b) Mitoraj, M.; Michalak, A. *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 347 (c) Jeziorski, B.; Moszynski, R.; Szalewicz, K. *Chem. Rev* **1994**, *94*, 1887 (d) W. A. Sokalski, S. Roszak, P. C. Hariharan, J.J. Kaufman *Int. J. Quant. Chem.* **2004**, *23*, 847 (e) Korchowiec, J.; Uchimaru, T. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 1623 (f) P. A. Kollman and L. C. Allen, *Theor. Chim. Acta* **1970**, *18*, 399 (g) M. Dreyfus, A. Pullman, *Theor. Chim. Acta* **1970**, *19*, 20 (h) K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1237 (i) Chen, W.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14316 (j) M. A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 1096 (k) Michalak A., Mitoraj M., Ziegler T. *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 1933 (l) Y. Mo, Y. Gao *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 113 (m) Bickelhaupt, F.M.; Baerends, E.J. *Kohn-Sham Density Functional Theory: Predicting and Understanding Chemistry. Reviews in Computational Chemistry* **2000**, *15*, 1.

## 7. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych.

Moje zainteresowania można opisać w postaci czterech ogólnych obszarów naukowo-badawczych oznaczonych, dla późniejszego ułatwienia opisu, następującymi literami **W**(wiązania), **S**(spektroskopia), **K**(kataliza), **B**(układy o znaczeniu biomedycznym). Pozostały dorobek można umownie pogrupować w wymienione obszary, Rysunek 16.



Rysunek 16. Obszary moich zainteresowań za pomocą których można orientacyjnie pogrupować dorobek naukowy.

Całkowity „pozostały” dorobek, wyłączając prace cyklu H1-H12, to 47 prac z listy filadelfijskiej, jedna praca popularnonaukowa (pozycja 28 listy **W**) oraz jeden rozdział monograficzny (pozycja 39 sekcji **K**). Całkowity współczynnik oddziaływania dla tych prac to **IF~162**. Całkowita liczba cytowań tych prac wynosi **748 (Scopus)/711 (WoS)**. Szczegółowa tabela znajduje się na następnej stronie.

Istotna część tych prac to publikacje, gdzie są zamieszczone wyniki zarówno eksperymentalne, jak i teoretyczne. W sposób ciągły współpracuje bezpośrednio z trzema grupami eksperymentalnymi: (1) Prof. Yann Garcia oraz Dr. Damir Safin z Uniwersytetu de Louvain w Belgii (Laboratorium Nanomateriałów) (2) Prof. Jerzy Datka (Wydział Chemii, UJ, spektroskopia IR) (3) Prof. P. Kościelniak, Dr Michał Woźniekiewicz, mgr P. Nowak oraz (Wydział Chemii UJ, Zakład Chemii Analitycznej).

Wynikiem współpracy z grupą z Belgii jest szereg wspólnych publikacji 1–8 z sekcji **W** oraz 41–45 z sekcji **S**. Kolejne prace są w przygotowaniu. Współpraca z grupą (2) zaowocowała publikacjami 30–32, 36–40 z sekcji **K**.

<i>Czasopismo</i>	Liczba publikacji	Impact Factor (IF)	Łączny IF
Chemistry – A European Journal	1	5.382	5.382
Inorg.Chem.	2	4.657	9.314
Physical Chemistry Chemical Physic	1	4.116	4.116
J.Chem.Theory Comp.	1	4.804	4.804
Dalton Transaction	6	4.081	24.486
Macromolecules	1	4.539	4.539
J.Org.Chem.	2	4.219	8.438
Cyst.Eng.Comm.	3	4.006	12.018
Cat. Today	1	3.526	3.526
Organometallics	3	4.204	12.612
J.Phys.Chem. A	3	2.899	8.697
J.Phys.Chem. C	2	4.224	8.448
J.Mol.Model.	7	2.336	16.352
Catalysis Letters	1	2.021	2.021
Can.J.Chem.	1	1.423	1.423
Structural Chemistry	1	1.727	1.727
Polish Journal of Chemistry	1	0.523	0.523
International Journal of Quantum Chemistry	1	1.315	1.315
Studies in Surface Science and Catalysis	1	0.565	0.565
Rozdział w “Handbook of Inorganic Chemistry Research”	1	----	----
Chemia w szkole	1	-----	-----
Journal Computational Chemistry	1	3.835	3.835
EurJInorChem	2	3.12	6.24
RCS Advances	2	3.840	7.680
Journal of Chromatography A	1	4.169	4.169
Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis	1	1	2.867
Chem. Commun	1	6.834	6.834
<b>liczba prac</b>	<b>49</b>	<b>IF<sub>total</sub>~161.931</b>	



W ostatnich kilku miesiącach rozpocząłem współpracę z Prof. Pawłem Kościelniakiem, Dr Michałem Woźnakiwiczem oraz mgr Pawłem Nowakiem (Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Chemii, UJ), czego dotychczasowym efektem są cztery wspólne publikacje 46–49 dotyczące równowag kwasowo-zasadowych w układach biologicznych (grupa **B**). Kolejne prace są w przygotowaniu. W każdej z wymienionych prac z grupami eksperymentalnymi w całości i samodzielnie zaplanowałem badania dotyczące części teoretycznej (niejednokrotnie, na moją prośbę, w wykonaniu obliczeń pomagali i pomagają mi studenci oraz inni współpracownicy).

Prace z sekcji **W** dotyczą głównie teoretycznego opisu różnorodnych typów wiązań chemicznych praktycznie z całego obszaru z Rysunku 1, przykładowo: wiązań z przeniesieniem ładunku (od ang. Charge Shift Bonds, praca we współpracy z grupami: Prof. Sason Shaik, Hebrew University, Izrael oraz Prof. Daniel Ess, Brigham Young University, USA) – pozycja 24, wiązań halogenowych (tzw.  $\sigma$ -hole bonding) – pozycje 21-22, oddziaływania typu OH- $\pi$  (pozycja 25),  $\pi$ - $\pi$  (pozycja 23), wiązań wodorowych (pozycje 16-18), kowalencyjnych typu C-H, C-C, C=C, B=B, B $\equiv$ B (pozycje 8, 9, 11, 19) oraz typowych donorowo-akceptorowych (10, 12-15, 17, 20).

Szczegółowy opis mojego wkładu indywidualnego w poszczególne prace pogrupowane tematycznie **W**(wiązania), **S**(spektroskopia), **K**(kataliza), **B**(układy o znaczeniu biomedycznym) jest oszacowany na poniższej liście (*P*–pomysł badań, *W*–wykonanie obliczeń, *M*–redagowanie tekstu manuskryptu, **prace z lat  $\leq$  2007 (5 publikacji) dotyczą okresu przez uzyskaniem doktoratu**). W pracach, gdzie zamieszczone są wyniki zarówno eksperymentalne, jak i teoretyczne oceniam swój wkład indywidualny wyłącznie w powstanie wyników dotyczących części teoretycznej.

**Obszar W:**

1. Maria G. Babashkina\*, Damir A. Safin, Michael Bolte, Monika Srebro, **Mariusz Mitoraj**, Andrée Uthe, Axel Klein\* and Martin K ockerling „Intramolecular hydrogen bonding controls 1,3-N,S- vs. 1,5-S,S'-coordination in Ni(II) complexes of N-thiophosphorylated thioureas RNHC(S)NHP(S)(OiPr)<sub>2</sub>” **Dalton Trans.** 2011, 40, 3142, *liczba cytowań Scopus/WoS, 16/15.*

*Jest to praca w kt orej są zamieszczone wyniki zarówno eksperymentalne, jak i teoretyczne. Wyniki eksperymentalne pochodzą z grupy z Uniwersytetu de Louvain w Belgii (laboratorium nanomaterial w, Prof. Y. Garcia). Całość badań teoretycznych została zaplanowana przeze mnie, zatem P=100%. Obliczenia teoretyczne dotyczyły opisu natury wewn trzmolekularnych wiązań wodorowych NH S oraz ich roli dla stabilności izomerów 1,3-N,S vs 1,5-S,S' w nowych kompleksach Ni(II) z ligandami tiomocznikowymi. Na moja pro b  obliczenia w większości wykonała dr Monika Srebro, zatem mój bezpośredni wkład w wykonanie obliczeń to ~30%. G wnie ja interpretowałem wyniki oraz redagowałem tekst manuskryptu dotyczący opisu wyników teoretycznych, zatem M~90%.*

2. Maria G. Babashkina\*, Damir A. Safin, Monika Srebro, Piotr Kubisiak, **Mariusz P. Mitoraj\***, Michael Bolte and Yann Garcia “Solvent-induced 1,3-N,S- vs. 1,5-S,S'-coordination in the NiII complex [Ni{p-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHC(S)NP(S)(OiPr)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]”, **Cryst. Eng. Comm.** 2011, 13, 5321, *liczba cytowań Scopus/WoS, 11/11.*

*Jest to praca w kt orej są zamieszczone wyniki zarówno eksperymentalne, jak i teoretyczne. Wyniki eksperymentalne pochodzą z grupy z Uniwersytetu de Louvain w Belgii (laboratorium nanomaterial w, Prof. Y. Garcia). Całość badań teoretycznych została zaplanowana przeze mnie, zatem P=100%. Badania teoretyczne dotyczyły opisu natury wiązań NH S oraz NH O oraz ich roli dla stabilności oraz własności absorpcyjnych nowych układów opartych na niklu. Na moja pro b  badania wykonali także dr Monika Srebro oraz dr Piotr Kubisiak. Mój bezpośredni wkład w wykonanie obliczeń to około 40%. G wnie ja interpretowałem wyniki oraz redagowałem tekst manuskryptu dotyczący opisu wyników teoretycznych, zatem M~90%.*

3. Maria G. Babashkina, Damir A. Safin\*, Monika Srebro, Piotr Kubisiak, **Mariusz P. Mitoraj**, Michael Bolte and Yann Garcia "Influence of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> for the structure stabilization of the NiII complex [Ni{MeO(O)CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHC(S)NP(S)(OiPr)<sub>2</sub>- 1,5-S,S<sub>0</sub>}<sub>2</sub>]\*CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>" **Cryst. Eng. Comm.** 2011, 14, 370-373 *liczba cytowań Scopus/WoS, 4/4.*

*Jest to praca w której są zamieszczone wyniki zarówno eksperymentalne, jak i teoretyczne. Wyniki eksperymentalne pochodzą z grupy z Uniwersytetu de Louvain w Belgii (laboratorium nanomateriałów, Prof. Y. Garcia). Całość badań teoretycznych została zaplanowana przeze mnie, zatem P=100%. Badania teoretyczne dotyczyły opisu struktury elektronowej, stabilności oraz własności absorpcyjnych nowych kompleksów opartych na niklu; dokonałem także opisu natury oraz roli międzymolekularnych wiązań słabych utworzonych pomiędzy kompleksem niklu oraz rozpuszczalnikiem (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Na moja prośbę badania wykonała dr Monika Srebro oraz dr Piotr Kubisiak. Mój bezpośredni wkład w wykonanie obliczeń to ~20%. Głównie ja interpretowałem wyniki oraz redagowałem tekst manuskryptu dotyczący opisu wyników teoretycznych, zatem M~90%.*

4. Maria G. Babashkina\*, Damir A. Safin, Monika Srebro, Piotr Kubisiak, **Mariusz P. Mitoraj\***, Michael Bolte, Yann Garcia\* "Crucial Influence of the Intramolecular Hydrogen Bond on the Coordination Mode of RC(S)NHP(S)(OiPr)<sub>2</sub> in Homoleptic Complexes with NiII" **Eur. J. Inorg. Chem.** 2013, 545–555, *liczba cytowań Scopus/WoS, 4/5.*

*Jest to praca w której są zamieszczone wyniki zarówno eksperymentalne, jak i teoretyczne. Wyniki eksperymentalne pochodzą z grupy z Uniwersytetu de Louvain w Belgii (laboratorium nanomateriałów, Prof. Y. Garcia). Całość badań teoretycznych została zaplanowana przeze mnie, zatem P=100%. Obliczenia dotyczyły głównie opisu natury wiązań wodorowych typu NH...rozwpuszczalnik oraz ich roli dla stabilności izomerów: 1,3-N,S vs 1,5-S,S' w nowych kompleksach Ni(II) z ligandami opartymi o tiomocznik. Dodatkowo przeprowadziłem modelowanie własności absorpcyjnych z użyciem metody TD-DFT. Na moja prośbę badania wykonali także dr Monika Srebro oraz dr Piotr Kubisiak. Mój bezpośredni wkład w wykonanie obliczeń to około 40%.*

*Głównie ja interpretowałem wyniki oraz redagowałem tekst manuskryptu dotyczący opisu wyników teoretycznych, zatem M~90%.*

5. Damir A. Safin, Maria G. Babashkina\*, Piotr Kubisiak, **Mariusz P. Mitoraj\***, Koen Robeyns, Etienne Goovaerts, Yann Garcia „Complexation properties of N-thiophosphorylated thiourea 2 PyNHC(S)NHP(S)(OiPr)<sub>2</sub> towards NiII” **Dalton Trans.** 2013, 42, 5252–5257, **liczba cytowań Scopus/WoS, 3/3.**

*Jest to praca w której są zamieszczone wyniki zarówno eksperymentalne, jak i teoretyczne. Wyniki eksperymentalne pochodzą z grupy z Uniwersytetu de Louvain w Belgii (laboratorium nanomateriałów, Prof. Y. Garcia). Całość badań teoretycznych została zaplanowana przeze mnie, zatem P=100%. Badania teoretyczne dotyczyły opisu struktury elektronowej, stabilności, własności absorpcyjnych oraz natury wiązań Ni-O oraz Ni-S w nowych kompleksach paramagnetycznych opartych na niklu; wykonałem także obliczenia tensoru g (EPR). Na moja prośbę badania wykonał także dr Piotr Kubisiak. Mój wkład w wykonanie obliczeń to około 60%. Głównie ja interpretowałem wyniki oraz redagowałem tekst manuskryptu dotyczący opisu wyników teoretycznych, zatem M~90%.*

6. Damir A. Safin\*, Maria G. Babashkina, Piotr Kubisiak, **Mariusz P. Mitoraj\***, Cécile S. Le Duff, Koen Robeyns, Yann Garcia\* „Supramolecular Coordination Complexes of the N-Thiophosphorylated 2,5-Dithiobiurea [NHC(S)NHP(S)-(OiPr)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> with ZnII and CdII Ions – Cation-Induced Dinuclear Mesocate Structure versus Tetranuclear Nanoscaled Aggregate” **Eur. J. Inorg. Chem.** 2014, 5522–5529, **liczba cytowań Scopus/WoS, 1/1.**

*Jest to praca w której są zamieszczone wyniki zarówno eksperymentalne, jak i teoretyczne. Wyniki eksperymentalne pochodzą z grupy z Uniwersytetu de Louvain w Belgii (laboratorium nanomateriałów, Prof. Y. Garcia). Całość badań teoretycznych została zaplanowana przeze mnie, zatem P=100%. Badania teoretyczne dotyczyły opisu natury wiązań słabych typu: NH<sup>+</sup>S, CH<sup>+</sup>S, CH<sup>+</sup>HC, S<sup>+</sup>S oraz ich roli dla stabilności oraz własności absorpcyjnych nowych agregatów opartych cynku oraz kadmie. Na moja prośbę badania wykonał także dr Piotr Kubisiak – mój bezpośredni wkład w wykonanie obliczeń to około 50%. Głównie ja interpretowałem wyniki oraz*

*redagowałem tekst manuskryptu dotyczący opisu wyników teoretycznych, zatem M~90%.*

7. Damir A. Safin\*, Maria G. Babashkina, a Michael Bolte, **Mariusz P. Mitoraj\*** and Axel Klein\* “Metal ion influences distortion of the ligand in the structure of  $[M\{2\text{-MeO(O)CC}_6\text{H}_4\text{NHC(S)NP(S)-(OiPr)}_2\}_2]$  (M = ZnII, CdII) complexes: a driving force for intermolecular aggregation” **Dalton Trans.** 2015, 44, 14101, *liczba cytowań Scopus/WoS, 0/0.*

*Jest to praca w której są zamieszczone wyniki zarówno eksperymentalne, jak i teoretyczne. Wyniki eksperymentalne pochodzą z grupy z Uniwersytetu Köln w Niemczech (Prof. Axel Klein). Całość badań teoretycznych została zaplanowana przeze mnie, zatem P=100%. Badania teoretyczne dotyczyły opisu natury wiązań słabych typu  $\pi\cdots\pi$  (od ang. stacking) oraz ich roli dla stabilności nowych kompleksów opartych cynku oraz kadmie. Ja także wykonałem całość obliczeń W=100%. Samodzielnie interpretowałem wyniki oraz redagowałem tekst manuskryptu dotyczący opisu wyników teoretycznych, zatem M=100%.*

8. **Mariusz Mitoraj**, H. Zhu, A. Michalak i T. Ziegler\* “1,3 Geminal Interactions as the Possible Trend Setting Factor for C-H and C-C Bond Energies in Alkanes. Support from a Density Functional Theory based Bond Energy Decomposition Study.” **Journal of Organic Chemistry** 2006, 71, 9208, *liczba cytowań Scopus/WoS, 35/33.*

*Był to projekt zaproponowany przez Prof. Zieglera, zatem P=0%. Badania teoretyczne dotyczyły opisu natury wiązań C-H oraz C-C w alkanach. Ja wykonałem całość obliczeń, W=100%. Mój wkład w napisanie manuskryptu oceniam na około 40%.*

9. **Mariusz Mitoraj**, H. Zhu, A. Michalak i T. Ziegler\* “Relating the Radical Stabilization Energy and Steric Bulk of a Hydrocarbyl Group to the Strength of its Bonds with Metals and Hydrogen. A Theoretical Study” **Organometallics** 2007, 26, 1627-1634, *liczba cytowań Scopus/WoS, 19/18.*

*Był to projekt zaproponowany wspólnie z Prof. Zieglerem, mój wkład w koncepcję badań oceniam na około 50%. Badania teoretyczne dotyczyły opisu natury wiązań Metal–C oraz C–C. Ja wykonałem całość obliczeń, W=100% Mój wkład w napisanie manuskryptu oceniam na około 50%.*

10. **Mitoraj Mariusz**, Michalak A\* „Donor-Acceptor Properties of Ligands from the Natural Orbitals for Chemical Valence” **Organometallics** 2007, 26, 6576-6580, **liczba cytowań Scopus/WoS , 81/79.**

*Mój wkład w pomysł rozważenia różnego typu ligandów popularnych w chemii metaloorganicznej do analizy NOCV oceniam na około 40%. Obliczenia wykonałem w całości samodzielnie, zatem W=100%. Mój wkład w redagowanie manuskryptu oceniam na około 40 %.*

11. **M. Mitoraj**, A. Michalak\* “Applications of Natural Orbitals for Chemical Valence in a Description of Bonding in Conjugated Molecules” **Journal of Molecular Modeling** 2008, 14, 681-687, **liczba cytowań Scopus/WoS, 59/53.**

*Mój wkład w pomysł zastosowania NOCV do charakterystyki wiązań podwójnych typu C=C oceniam na około 40 %. Obliczenia wykonałem samodzielnie, zatem W=100%. Mój wkład w redagowanie manuskryptu oceniam na około 40%.*

12. Monika Srebro, **Mariusz Mitoraj\*** „The role of ancillary ligands in a description of the copper(I) – bis(trimethylsilyl)acetylene bonding . A theoretical study” **Organometallics** 2009, 28 (13), 3650–3655, **liczba cytowań Scopus/WoS, 26/26.**

*Jest to praca w całości zaplanowana przeze mnie, zatem P=100%. Badania teoretyczne dotyczyły opisu natury wiązań Metal–C w wybranych kompleksach opartych na miedzi(I). Obliczenia na moją prośbę wykonała głównie dr Monika Srebro, zatem mój wkład to około W~10%. Mój wkład w redagowanie manuskryptu oceniam na około 90%.*

13. **Mitoraj Mariusz**, Hongjuan Zhu, Artur Michalak and Tom Ziegler\* „On the Origin of the trans – influence in Square Planar  $d^8$  -complexes. A Theoretical Study” **International Journal of Quantum Chemistry** 2009, 109, 3379-3386, *liczba cytowań Scopus/WoS, 37/41*.

*Mój wkład w pomysł zastosowania NOCV do analizy wpływu trans oceniam na około 50%. Badania teoretyczne dotyczyły wyjaśnienia wpływu trans w wybranych kompleksach płasko-kwadratowych. Obliczenia wykonałem samodzielnie, zatem  $W=100\%$ . Mój wkład w redagowanie manuskryptu oceniam na około 50 %.*

14. **Mariusz Mitoraj**, Artur Michalak \* „ $\sigma$ -Donor and  $\pi$ -Acceptor Properties of Phosphorus Ligands: An Insight from the Natural Orbitals for Chemical Valence” **Inorg. Chem.** 2010, 49, 578-582, *liczba cytowań Scopus/WoS, 10/9*.

*Mój wkład w pomysł rozważenia ligandów fosfinowych oceniam na około  $P\sim 50\%$ . Badania teoretyczne dotyczyły opisu własności donorowo/akceptorowych ligandów fosfinowych. Obliczenia wykonałem samodzielnie, zatem mój wkład  $W=100\%$ . Mój wkład w redagowanie manuskryptu oceniam na około 50%.*

15. Srebro M., **Mitoraj Mariusz.**, Michalak A.\* „Binding of polar monomers in the complexes with organometallic ethylene polymerization catalysts: Natural Orbitals for Chemical Valence and Energy Decomposition Analysis” **Canadian Journal of Chemistry** 2009, 87, 1, *liczba cytowań Scopus/WoS, 5/5*.

*Jest to praca w której uczestniczyłem częściowo,  $P=10\%$ ,  $W=10\%$ ,  $M=20\%$ . Głównie nadzorowałem i uczyłem dr Monikę Srebro wykonywać obliczenia NOCV.*

16. Rafał Kurczab, **Mariusz Mitoraj\***, Artur Michalak, Tom Ziegler „Theoretical Analysis of the Resonance Assisted Hydrogen Bond Based on the Combined Extended Transition State Method and Natural Orbitals for Chemical Valence Scheme” **J. Phys. Chem. A** 2010, 114 (33), 8581–8590, *liczba cytowań Scopus/WoS, 46/50*.

*Mój wkład w pomysł zastosowania NOCV do analizy wiązań wodorowych oceniam na około 50%. Badania teoretyczne dotyczyły opisu natury wiązań wodorowych różnego typu: OH...O, NH...N oraz OH...N w oparciu o metodę ETS-NOCV. Obliczenia wykonał pod moim nadzorem student Rafał Kurczab, zatem mój wkład W~20%. Mój wkład w redagowanie manuskryptu oceniam na około 60 %.*

17. **Mariusz Mitoraj**, A. Michalak\* "Theoretical Description of Bonding in cis-W(CO)<sub>4</sub>(piperidine)<sub>2</sub> and its Dimer " **Journal of Molecular Modeling** 2010, 16, 337-342, *liczba cytowań Scopus/WoS, 0/0.*

*Mój wkład w pomysł zastosowania NOCV do analizy wiązań donorowo-akceptorowych w modelowych kompleksach wolframu oceniam na około 60%. Obliczenia wykonałem samodzielnie, zatem W=100%. Mój wkład w redagowanie manuskryptu oceniam na około 40%.*

18. **Mariusz Mitoraj**, Rafał Kurczab, Marek Boczar, Artur Michalak\* „Theoretical description of hydrogen bonding in oxalic acid dimer and trimer based on the combined extended-transition-state energy decomposition analysis and natural orbitals for chemical valence (ETS-NOCV)” **Journal of Molecular Modeling** 2010, 16, 1789-1795, *liczba cytowań Scopus/WoS, 9/9.*

*Mój wkład w pomysł zastosowania NOCV do analizy natury wiązań wodorowych w kwasie szczawiowym oceniam na 0%. Pomysł studenta Rafała Kurczaba. Obliczenia wykonał pod moim nadzorem Rafał Kurczab, zatem W~20%. Mój wkład w redagowanie manuskryptu oceniam na około 70 %.*



19. **Mariusz P. Mitoraj\***, Artur Michalak „Multiple Boron–Boron Bonds in Neutral Molecules: An Insight from the Extended Transition State Method and the Natural Orbitals for Chemical Valence Scheme” **Inorg. Chem.** 2011, 50 (6), 2168. *liczba cytowań Scopus/WoS, 25/25.*

*Jest to praca w całości zaplanowana przeze mnie, zatem P=100%. Badania teoretyczne dotyczyły opisu natury egzotycznych wiązań B=B oraz B≡B w oparciu o metodę ETS-NOCV. Obliczenia wykonałem samodzielnie, zatem mój wkład W=100%. Mój wkład w redagowanie manuskryptu oceniam na około 70%.*

20. **Mariusz P. Mitoraj**, Artur Michalak\* „On the Asymmetry in Molybdenum-Oxygen Bonding in the MoO<sub>3</sub> structure : ETS-NOCV Analysis”, **Structural Chemistry** 2011, 23, 1369-1375, *liczba cytowań Scopus/WoS, 3/4.*

*Mój wkład w pomysł zastosowania NOCV do analizy natury wiązań Mo-O w modelach krystalicznych MoO<sub>3</sub> oceniam na 0%. Pomysł Prof. A. Michalaka. Obliczenia wykonałem sam, zatem W=100%. Mój wkład w redagowanie manuskryptu oceniam na około 60 %.*

21. **Mariusz P. Mitoraj\***, Artur Michalak „Theoretical description of halogen bonding – an insight based on the natural orbitals for chemical valence combined with the extended-transition-state method (ETS-NOCV)” **J. Mol. Model.** 2013, 19, 4681–4688, *liczba cytowań Scopus/WoS, 4/3.*

*Mój wkład w pomysł zastosowania metody ETS–NOCV do analizy natury wiązań halogenowych oceniam na około 50%. Obliczenia wykonałem sam, zatem W=100%. Mój wkład w redagowanie manuskryptu oceniam na około 80 %.*

22. Karol Dyduch, **Mariusz P. Mitoraj**, Artur Michalak\* „ETS-NOCV description of  $\sigma$ -hole bonding” **J. Mol. Model.** 2013, 19, 2747–2758, *liczba cytowań Scopus/WoS, 12/12.*

*Mój wkład w pomysł zastosowania metody ETS-NOCV do analizy różnych typów wiązań halogenowych oceniam na około 30%. Obliczenia pod moim nadzorem wykonał student Karol Dyduch, zatem W~20%. Mój wkład w redagowanie manuskryptu oceniam na około 30%.*

23. Yevgen P. Yurenko, Jan Novotný, **Mariusz P. Mitoraj**, Vladimir Sklenář, Artur Michalak, Radek Marek\* “Nucleic Acid Quadruplexes Based on 8-Halo-9-deazaxanthines: Energetics and Noncovalent Interactions in Quadruplex Stems” **J. Chem. Theory Comput.** 2014, *10*, 5353–5365, *liczba cytowań Scopus/WoS, 1/1.*

*Mój wkład w pomysł zastosowania metody ETS-NOCV do analizy wybranych typów wiązań słabych (jonowych,  $\pi$ - $\pi$  oraz wodorowych) w modelowych układach opartych o kwas DNA oceniam na 0%. Prof. Radek Marek zwrócił się do nas z prośbą o analizę ETS-NOCV. Obliczenia wykonane przez jego pracowników, zatem W~20%. Ja nadzorowałem i uczyłem jego studentów wykonywać obliczenia ETS-NOCV. Mój wkład w redagowanie całego manuskryptu oceniam na około 30%.*

24. Peter Anderson, Alban Petit, Junming Ho, **Mariusz Paweł Mitoraj**, Michelle L. Coote, David Danovich, Sason Shaik, Benoît Braïda, Daniel H. Ess\* “Protonated Alcohols Are Examples of Complete Charge-Shift Bonds” **J. Org. Chem.** 2014, *79*, 9998–10001, *liczba cytowań Scopus/WoS, 0/0.*

*Mój wkład w pomysł zastosowania metody ETS-NOCV do analizy wiązań z przeniesieniem ładunku (od ang. Charge Shift bonds) w tej pracy oceniam na 0%. Zostałem poproszony przez autorów (Prof. Daniel Ess oraz Prof. Sason Shaik) o wykonanie analizy ETS-NOCV dla sprotonowanych alkoholi. Obliczenia ETS-NOCV pomogły zrozumieć naturę wiązań CS w sprotonowanych alkoholach, zatem mój wkład w wykonanie obliczeń w tej pracy szacuję na W~10%. Mój wkład w redagowanie manuskryptu oceniam na około 20%.*

25. **Mariusz P. Mitoraj**, Goran V. Janjić, Vesna B. Medaković, Dušan Z. Veljković, Artur Michalak, Snežana D. Zarić\*, and Miloš K. Milčić "Nature of the Water/Aromatic Parallel Alignment Interactions" **Journal of Computational Chemistry** 2015, 36, 171, *liczba cytowań Scopus/WoS, 1/1*.

*Mój wkład w pomysł zastosowania ETS-NOCV do analizy natury wiązań OH- $\pi$  w tej pracy oceniam na 0%. Prof. Zarić (University of Belgrad) zwróciła się do nas z prośbą o analizę ETS-NOCV. Obliczenia ETS-NOCV pomogły zrozumieć naturę wiązań OH- $\pi$ . Mój wkład w wykonanie obliczeń w tej pracy szacuję na W~50%. Mój wkład w interpretację wyników oraz redagowanie manuskryptu szacuję na około 60%.*

26. **Mariusz Mitoraj**, A. Michalak\* "Natural Orbitals for Chemical Valence as a Descriptors of Chemical Bonding in Transition Metal Complexes" **Journal of Molecular Modeling** 2007, 13, 347-355, *liczba cytowań Scopus/WoS, 108/104*.

*Swój wkład w pomysł uzyskania NOCV z macierzy  $\Delta P$  wyrażonej w rozdzielczości większych fragmentów molekularnych szacuję na około P~60%. Sam pomysł diagonalizacji macierzy  $\Delta P$  w celu uzyskania orbitali pochodził w całości od prof. A. Michalaka. Obliczenia NOCV i implementacja wykonane były przeze mnie, zatem W~60%. Tutaj podkreślę, że w trakcie doktoratu korzystałem z obszernej wiedzy i wstępnej wersji kodu ADF stworzonego przez Prof. Michalaka – ja dopisałem swoje procedury implementujące NOCV z macierzy  $\Delta P$  wyrażonej w rozdzielczości większych fragmentów molekularnych. Mój wkład w interpretację wyników oraz redagowanie manuskryptu oceniam na około 40%.*

27. Michalak A\*, **Mitoraj Mariusz**, Ziegler T "Bond Orbitals from Chemical Valence Theory" **Journal of Physical Chemistry A** 2008, 112(9), 1933-1939, *liczba cytowań Scopus/WoS, 101/104*.

*Pomysł definicji orbitali z teorii wartościowości Nalewajskiego-Mrozka w całości pochodził od Prof. Michalaka, zatem mój wkład to P=0%. Obliczenia NOCV wykonane przeze mnie, a obliczenia orbitali LOBO wykonane przez prof. A. Michalaka. Szacuję zatem mój wkład w wykonanie całości obliczeń z tej pracy na około 40%. Mój wkład w interpretację wyników oraz redagowanie manuskryptu oceniam na około 30%.*

**28. Mitoraj M.** „Natura wiązania chemicznego”, **Chemia w Szkole**, 2008, Nr 1, styczeń-luty, strony 6-10, Wydawnictwo Raabe, Sp. Zoo Warszawa.

*Jest to praca czysto popularnonaukowa skierowana do audytorium szkół średnich oraz nauczycieli chemii poziomu podstawowego/średniego – P=100%, W=100%, M=100%.*

**Obszar K:**

29. Mariusz Mitoraj, A.Michalak\* “DFT Studies on Isomerization Reactions in the Copolymerization of Ethylene and Methyl Acrylate Catalyzed by Ni- and Pd-Diimine Complexes” **Journal of Molecular Modeling** 2005, 11, 341, **liczba cytowań Scopus/WoS, 17/12.**

*Pomysł Prof. Michalaka, zatem P=0% (był to mój projekt magisterski). Obliczenia dotyczące mechanizmu izomeryzacji wybranych produktów przejściowych obecnych w procesie kopolimeryzacji etylenu oraz akrylanu metalu w całości wykonane przeze mnie, zatem W=100%. Mój wkład w redagowanie manuskryptu oceniam na około 20%.*

30. P. Kozyra, J. Załucka, **Mariusz Mitoraj**, E. Broclawik\* and J. Datka „From Electron Density Flow Towards Activation: Benzene Interacting with Cu(I) and Ag(I) Sites in ZSM-5. DFT Modeling” **Catalysis Letters** 2008, 126, 241-246, **liczba cytowań Scopus/WoS, 9/brak.**

*Mój wkład w pomysł zastosowania NOCV do analizy aktywacji benzenu oceniam na 0%. Prof. Ewa Bocławik oraz Prof. Jerzy Datka (Wydział Chemii, UJ, Spektroskopia Zeolitów) zwrócili się do mnie z prośbą o analizę NOCV. Obliczenia w tej pracy wykonane zostały głównie przeze mnie, zatem W~60%. Mój wkład w interpretację wyników oraz redagowanie manuskryptu oceniam na około 30%.*

31. Załucka J, Kozyra P, **Mitoraj Mariusz**, Broclawik\* E, Datka J „Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup> cationic sites in ZSM-5 interacting with benzene: DFT modeling” **Polish Journal of Chemistry** 2008, 82, 1801-1808, **liczba cytowań Scopus/WoS, 1/1.**

*Mój wkład w pomysł zastosowania NOCV do analizy aktywacji benzenu oceniam na 0%. Prof. Ewa Bocławik oraz Prof. Jerzy Datka zwrócili się do mnie z prośbą o analizę NOCV. Obliczenia wykonane głównie przeze mnie, zatem W~60%. Mój wkład w interpretację wyników oraz redagowanie manuskryptu oceniam na około 30%.*

32. Joanna Zalucka, Paweł Kozyra, **Mariusz Mitoraj**, Ewa Broclawik\*, Jerzy Datka „Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup> Cationic Sites in ZSM-5 Interacting with Benzene: DFT Modeling” **Studies in Surface Science and Catalysis** 2008, 174, 709-712, **liczba cytowań Scopus/WoS, 3/3.**

*Mój wkład w pomysł zastosowania NOCV do analizy aktywacji benzenu oceniam na 0%. Prof. Ewa Broclawik oraz Prof. Jerzy Datka zwrócili się do mnie z prośbą o analizę NOCV. Obliczenia głównie wykonane przeze mnie, zatem W~60%. Mój wkład w interpretację wyników oraz redagowanie manuskryptu oceniam na około 30%.*

33. Tae-Jin Kim, Sung-Kwan Kim, Beom-Jun Kim, Jong Sok Hahn, Myung-Ahn Ok, Jong Hee Song, Dae-Ho Shin, Jaejung Ko, Minserk Cheong, Jin Kim, Hoshik Won, **Mariusz Mitoraj**, Monika Srebro, Artur Michalak\* and Sang Ook Kang\* “Half-Metallocene Titanium(IV) Phenyl Phenoxide for High Temperature Olefin Polymerization: Ortho-Substituent Effect at Ancillary o-Phenoxy Ligand for Enhanced Catalytic Performance” **Macromolecules** 2009, 42 (18), 6932–6943, **liczba cytowań Scopus/WoS, 14/15.**

*Mój wkład w pomysł oceniam na 0%. Jest to praca teoretyczno-eksperymentalna, gdzie zaproponowano model teoretyczny wyjaśniający eksperymentalnie obserwowaną aktywność katalityczną kompleksów tytanu. Byłem jednym z wykonawców projektu pod opieką Prof. Michalaka. Uczestniczyłem w projekcie w jego początkowej fazie wykonując wstępne badania struktury elektronowej katalizatorów. Mój wkład w wykonanie obliczeń oceniam na W~10%. Mój wkład w redagowanie manuskryptu oceniam na około 10%.*

34. Tae-Jin Kim, Sung-Kwan Kim, Beom-Jun Kim, Ho-Jin Son, Jong Sok Hahn, Minserk Cheong, **Mariusz Mitoraj**, Monika Srebro, Łukasz Piękoś, Artur Michalak\*, and Sang Ook Kang\* “Sterically Less Hindered Half-Titanocene(IV) Phenoxides: Ancillary Ligand Effect on Mono-, Bis-, and Tris-(2-Alkyl/Aryl-Phenoxy) Titanium(IV) Chlorides” **Chemistry – A European Journal** 2010, 16, 5630–5644, **liczba cytowań Scopus/WoS, 7/8.**

*Mój wkład w pomysł oceniam na 0%. Jest to praca teoretyczno-eksperymentalna, gdzie zaproponowano model teoretyczny wyjaśniający rolę wielkości ligandów na aktywność katalityczną kompleksów tytanu. Byłem wykonawcą projektu pod kierownictwem Prof. Michalaka. Uczestniczyłem w początkowej fazie projektu wykonując wstępne badania katalizatorów. Mój wkład w wykonanie obliczeń oceniam na W~10%. Mój wkład w redagowanie manuskryptu oceniam około 10%.*

35. Zdenk Futera, Tom Koval, Jerzy Leszczynski, Jiande Gu, **Mariusz Mitoraj**, Monika Srebro, and Jaroslav V. Burda\* „Exploring a Reaction Mechanism for Acetato Ligand Replacement in Paddlewheel Tetrakisacetatodirrhodium (II,II) Complex by Ammonia: Computational Density Functional Theory Study” **J. Phys. Chem. A** 2011, *115* (5), 784–794, **liczba cytowań Scopus/WoS, 2/2.**

*Mój wkład w pomysł zastosowania NOCV do opisu wybranych reakcji kompleksów rutenowych oceniam na 0%. Zostałem poproszony przez Prof. Burdę (Charles University, Praga) z prośbą o analizę ETS-NOCV. Obliczenia ETS-NOCV wykonane, na moja prośbę, głównie przez dr Monikę Srebro, mój wkład szacuję na W~30%. Mój wkład w interpretację wyników oraz redagowanie manuskryptu oceniam na około 40%.*

36. Broclawik\*, Ewa , Załucka, J., Kozyra, P., **Mitoraj, M.**, Datka, J. “Formaldehyde activation by Cu(I) and Ag(I) sites in ZSM-5: ETS-NOCV analysis of charge transfer processes” **Catalysis Today** 2011, *169*, 45-51, **liczba cytowań Scopus/WoS, 7/brak.**

*Mój wkład w pomysł zastosowania metody ETS-NOCV do analizy aktywacji formaldehydu oceniam na 0%. Prof. Ewa Bocławik oraz Prof. Jerzy Datka zwrócili się do mnie z prośbą o analizę ETS-NOCV. Obliczenia ETS-NOCV wykonane zostały pod moim nadzorem w ich grupie, zatem W~10%. Mój wkład w redagowanie manuskryptu oceniam na około 30%.*

37. Paweł Kozyra\*, Ewa Broclawik, **Mariusz Paweł Mitoraj**, Jerzy Datka „C≡C, C=C, and C=O Bond Activation by Coinage Metal Cations in ZSM-5 Zeolites: Quantitative Charge Transfer Resolution” **J. Phys. Chem. C** 2013, *117*, 7511–7518, **liczba cytowań Scopus/WoS, 5/5**.

*Mój wkład w pomysł zastosowania ETS-NOCV do analizy aktywacji wiązań C≡C, C=C oceniam na 0%. Prof. Ewa Broclawik oraz Prof. Jerzy Datka zwrócili się do mnie z prośbą o analizę ETS-NOCV. Obliczenia ETS-NOCV wykonane zostały pod moim nadzorem w ich grupie, zatem W~10%. Mój wkład w redagowanie manuskryptu oceniam na około 30%.*

38. Paweł Rejmak\*, **Mariusz Mitoraj**, Ewa Broclawik „Electronic view on ethene adsorption in Cu(I) exchanged zeolites” **Physical Chemistry Chemical Physics** 2010, *12*, 2321–2330, **liczba cytowań Scopus/WoS, 14/13**.

*Mój wkład w pomysł zastosowania ETS-NOCV do analizy aktywacji etenu na centrach zeolitów typu MFI oceniam na 0%. Prof. Ewa Broclawik oraz dr Paweł Rejmak zwrócili się do mnie z prośbą o analizę ETS-NOCV. Obliczenia ETS-NOCV wykonane w całości przeze mnie, szacuję mój udział w obliczeniach na W~50%. Mój wkład w interpretację wyników oraz redagowanie opisu manuskryptu oceniam na około 30%.*

39. Ewa Broclawik\*, **Mariusz Mitoraj**, Paweł Rejmak, Artur Michalak, rozdział monograficzny pt.: „From electron density flow towards activation: metal sites in zeolites from the combined extended transition state (ETS) and natural orbitals for chemical valence (NOCV) perspective” w książce pt.: "Handbook of Inorganic Chemistry Research", edited by Frank Columbus, ISBN: 978-1-61668-010-7, 2010, 361-383, Nova Publisher, **liczba cytowań Scopus/WoS, 0/3**.

*Mój wkład w pomysł powstania rozdziału monograficznego n/t zastosowań metody ETS-NOCV do badań zeolitów oceniam na P=0%. Prof. Ewa Broclawik (Instytut Katalizy PAN, Kraków) zaproponowała nam udział w tej pracy. Wyniki obliczeń ETS-NOCV tam zamieszczone zostały częściowo wykonane przeze mnie, W=30%. Mój wkład w redagowanie manuskryptu oceniam na około 30%.*



40. E. Broclawik\*, J. Załucka, P. Kozyra, **M. Mitoraj** and J. Datka „New Insights into Charge Flow Processes and Their Impact on the Activation of Ethene and Ethyne by Cu(I) and Ag(I) Sites in MFI” **J. Phys. Chem. C** 2010, 114, 9808, *liczba cytowań Scopus/WoS, 12/brak danych.*

*Mój wkład w pomysł zastosowania ETS-NOCV do analizy aktywacji etenu oraz etynu przez centra metali w zeolitach typu MFI oceniam na 0%. Prof. Ewa Broclawik oraz Prof. Jerzy Datka zwrócili się do mnie z prośbą o analizę ETS-NOCV. Obliczenia ETS-NOCV wykonane zostały pod moim nadzorem w ich grupie, zatem W~10%. Mój wkład w interpretację wyników oraz redagowanie manuskryptu oceniam na około 20%.*

**Obszar S:**

41. Subarna Guha, Sisir Lohar, Animesh Sahana, Arnab Banerjee, Damir A. Safin\*, Maria G. Babashkina, **Mariusz P. Mitoraj\***, Michael Bolte\*, Yann Garcia, Subhra Kanti Mukhopadhyay, Debasis Das\* “A coumarin-based “turn-on” fluorescent sensor for the determination of Al<sup>3+</sup>: single crystal X-ray structure and cell staining properties”, **Dalton Trans.** 2013, 42, 10198–10207, **liczba cytowań Scopus/WoS, 27/24.**

*Jest to praca w której są zamieszczone wyniki zarówno eksperymentalne, jak i teoretyczne. Wyniki eksperymentalne pochodzą z grup: z Uniwersytetu de Louvain w Belgii (laboratorium nanomateriałów, Prof. Y. Garcia) oraz z Burdwan University (India, Bengal Zachodni, Prof. Debasis Das). Całość badań teoretycznych została zaplanowana przeze mnie, P=100%. Wyniki teoretyczne dotyczą modelowania własności fluorescencyjnych w kontekście istnienia wiązań donorowo-akceptorowych pomiędzy sensorem a jonami Al<sup>3+</sup>. Ja także wykonałem obliczenia, zatem mój bezpośredni wkład w wykonanie obliczeń to 100%. Samodzielnie interpretowałem wyniki oraz redagowałem tekst manuskryptu dotyczący opisu wyników teoretycznych, zatem M=100%.*

42. Sisir Lohar, Damir A. Safin, Archya Sengupta, Ansuman Chattopadhyay, Jesu’s Sanmarti’n Matalobos, Maria G. Babashkina\*, Koen Robeyns, **Mariusz P. Mitoraj\***, Piotr Kubisiak, Yann Garcia, Debasis Das\* “Ratiometric sensing of lysine through the formation of the pyrene excimer: experimental and computational studies” **Chem. Commun.** 2015, 51, 8536, **liczba cytowań Scopus/WoS, 0/0.**

*Jest to praca w której są zamieszczone wyniki zarówno eksperymentalne, jak i teoretyczne. Wyniki eksperymentalne pochodzą z grup: z Uniwersytetu de Louvain w Belgii (laboratorium nanomateriałów, Prof. Y. Garcia) oraz z Burdwan University (India, Bengal Zachodni, Prof. Debasis Das). Całość badań teoretycznych została zaplanowana przeze mnie, P=100%. Wyniki teoretyczne dotyczą modelowania zmian własności spektroskopowych nowego układu opartego o pyren w wyniku oddziaływania z lizyną w kontekście istnienia słabych wiązań chemicznych (wodorowych oraz  $\pi$ - $\pi$ ). Ja także głównie wykonałem obliczenia, zatem mój bezpośredni wkład w wykonanie obliczeń to 80%. Dr Piotr Kubisiak (na moja prośbę)*

wykonał optymalizację stanu wzbudzonego  $S_1$  dla monomeru. Głównie ja interpretowałem wyniki oraz redagowałem tekst manuskryptu dotyczący opisu wyników teoretycznych, zatem  $M \sim 80\%$ .

43. Damir A. Safin\*, **Mariusz P. Mitoraj\***, Koen Robeyns, Yaroslav Filinchuk and Christophe M. L. Vande Velde\* “Luminescent mononuclear mixed ligand complexes of copper(I) with 5-phenyl-2,2'-bipyridine and triphenylphosphine” **Dalton Trans.** 2015, 44, 16824, *liczba cytowań Scopus/WoS, 0/0*.

*Jest to praca w której są zamieszczone wyniki zarówno eksperymentalne, jak i teoretyczne. Wyniki eksperymentalne pochodzą z grupy z Uniwersytetu de Louvain w Belgii (laboratorium nanomateriałów, Prof. Y. Garcia). Całość badań teoretycznych została zaplanowana przeze mnie,  $P=100\%$ . Wyniki teoretyczne dotyczą modelowania własności spektroskopowych nowych kompleksów opartych na miedzi. Dodatkowo opisałem rolę oraz naturę wiązań dwuwodorowych  $H \cdots H$  oraz  $I \cdots H$  w wybranych modelach krystalicznych. Ja także wykonałem obliczenia, zatem mój bezpośredni wkład w wykonanie obliczeń to 100%. Samodzielnie interpretowałem wyniki oraz redagowałem tekst manuskryptu dotyczący opisu wyników teoretycznych, zatem  $M=100\%$ .*

44. Damir A. Safin\*, Maria G. Babashkina, Koen Robeyns, **Mariusz P. Mitoraj\***, Piotr Kubisiak, Mateusz Brela, Yann Garcia „Experimental and theoretical investigations of the NiII complex with N-phosphorylated thiourea  $iPrNHC(S)NHP(O)(OPh)_2$ ” **CrystEngComm** 2013, 15, 7845–7851, *liczba cytowań Scopus/WoS, 3/3*.

*Jest to praca w której są zamieszczone wyniki zarówno eksperymentalne, jak i teoretyczne. Wyniki eksperymentalne pochodzą z grupy z Uniwersytetu de Louvain w Belgii (laboratorium nanomateriałów, Prof. Y. Garcia). Całość badań teoretycznych została zaplanowana przeze mnie, zatem  $P=100\%$ . Wyniki teoretyczne dotyczą modelowania własności spektroskopowych nowych kompleksów niklu w kontekście istnienia wiązań wodorowych typu  $CH \cdots S$  oraz  $NH \cdots O$ . Ja także wykonałem część obliczeń, mój wkład w wykonanie obliczeń to  $\sim 50\%$ . Na moją prośbę również dr Kubisiak oraz dr Brela byli zaangażowani w ten projekt. Głównie ja interpretowałem*

wyniki oraz redagowałem tekst manuskryptu dotyczący opisu wyników teoretycznych, zatem  $M \sim 80\%$ .

45. Sandip Mandal, Arnab Banerjee, Debasree Ghosh, Dipak Kumar Mandal, Damir A. Safin, Maria G. Babashkina, Koen Robeyns, **Mariusz P. Mitoraj\***, Piotr Kubisiak, Yann Garcia and Debasis Das “An anion induced multisignaling probe for  $Hg^{2+}$  and its application for fish kidney and liver tissue imaging studies” **Dalton Trans.** 2015,44, 13186-13195, *liczba cytowań Scopus/WoS, 0/0*.

*Jest to praca w której są zamieszczone wyniki zarówno eksperymentalne, jak i teoretyczne. Wyniki eksperymentalne pochodzą z grup: z Uniwersytetu de Louvain w Belgii (laboratorium nanomaterialów, Prof. Y. Garcia) oraz z Burdwan University (India, Bengal Zachodni, Prof. Debasis Das). Całość badań teoretycznych została zaplanowana przeze mnie,  $P=100\%$ . Wyniki teoretyczne dotyczą modelowania zmian własności spektroskopowych nowego układu („sensora”) w wyniku oddziaływania z  $Hg^{2+}$  w kontekście istnienia wiązań donorowo-akceptorowych ( $Hg-O$ ). Ja także wykonałem część obliczeń, mój wkład w wykonanie obliczeń to  $\sim 50\%$ . Na moja prośbę również dr Kubisiak był zaangażowany w ten projekt. Głównie ja interpretowałem wyniki oraz redagowałem tekst manuskryptu dotyczący opisu wyników teoretycznych, zatem  $M \sim 80\%$ .*

**Obszar B:**

46. Paweł Nowak, Magdalena Garnysz, **Mariusz Paweł Mitoraj**, Filip Sagan, Michał Woźniakiewicz\*, Paweł Kościelniak „Analytical aspects of achiral and cyclodextrin-mediated capillary electrophoresis of warfarin and its two main derivatives assisted by theoretical modeling” **Journal of Chromatography A** 2015, 1377, 106–113, **liczba cytowań Scopus/WoS, 3/3.**

*Jest to praca w której są zamieszczone wyniki zarówno eksperymentalne, jak i teoretyczne. Wyniki eksperymentalne pochodzą z grupy Prof. Pawła Kościelniaka (Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński). Całość badań teoretycznych została zaplanowana przeze mnie, P=100%. Wyniki teoretyczne dotyczą modelowania własności kwasowych (wartości  $pK_a$ ) pochodnych warfaryn (układy o aktywności przeciwzakrzepowej). Na moja prośbę badania częściowo wykonał student Filip Sagan wykonujący pod moja opieką badania do pracy magisterskiej (mój bezpośredni wkład w wykonanie obliczeń to ~50%). Głównie ja interpretowałem wyniki oraz redagowałem tekst manuskryptu dotyczący opisu wyników teoretycznych, zatem M~90%.*

47. Paweł Nowak, Paulina Olechowska, Mariusz Mitoraj, Michał Woźniakiewicz\*, Paweł Kościelniak “Determination of acid dissociation constants of warfarin and hydroxywarfarins by capillary electrophoresis “ **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis** 2015, 112, 89–97, **liczba cytowań Scopus/WoS, 2/2.**

*Jest to praca w której są zamieszczone wyniki zarówno eksperymentalne, jak i teoretyczne. Wyniki eksperymentalne pochodzą z grupy Prof. Pawła Kościelniaka (Dr Michał Woźniakiewicz oraz mgr Paweł Nowak, Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński). Całość badań teoretycznych została zaplanowana przeze mnie, P=100%. Wyniki teoretyczne dotyczą modelowania własności kwasowych (wartości  $pK_a$ ) pochodnych warfaryn (układy o aktywności przeciwzakrzepowej). Ja wykonałem obliczenia, zatem mój bezpośredni wkład w wykonanie obliczeń to 100%. Samodzielnie interpretowałem wyniki oraz redagowałem tekst manuskryptu dotyczący opisu wyników teoretycznych, zatem M=100%.*

48. Paweł Mateusz Nowak, Michał Woźniakiewicz\*, **Mariusz Paweł Mitoraj\***, Filip Sagan and Paweł Kościelniak „Enthalpy–entropy relations in the acid–base equilibrium of warfarin and 10-hydroxywarfarin; joint experimental and theoretical studies” **RSC Adv.** 2015, 5, 74562, **liczba cytowań Scopus/WoS, 1/1.**

*Jest to praca w której są zamieszczone wyniki zarówno eksperymentalne, jak i teoretyczne. Wyniki eksperymentalne pochodzą z grupy Prof. Pawła Kościelniaka (Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński). Całość badań teoretycznych została zaplanowana przeze mnie, P=100%. Wyniki teoretyczne dotyczą teoretycznego wyznaczenia entalpii oraz entropii deprotonacji szeregu pochodnych warfaryn. Na moja prośbę badania częściowo wykonał student Filip Sagan wykonujący pod moją opieką badania do swojej pracy magisterskiej; mój bezpośredni wkład w wykonanie obliczeń to ~50%. Głównie ja interpretowałem wyniki oraz redagowałem tekst manuskryptu dotyczący opisu wyników teoretycznych, zatem M~90%.*

49. Paweł M. Nowak, Michał Woźniakiewicz\*, **Mariusz P. Mitoraj**, Magdalena Garnysz and Paweł Kościelniak „ Modulation of pKa by cyclodextrins; subtle structural changes induce spectacularly different behaviors” **RSC Adv.** 2015, 5, 77545, **liczba cytowań Scopus/WoS, 0/0.**

*Jest to praca w której znajdują się również, poza wynikami eksperymentalnymi, hipotezy tłumaczące wyniki eksperymentalne dotyczące zmian wartości pK<sub>a</sub> rodziny warfaryn w wyniku ich oddziaływania z cyklodekstrynami. Mój wkład w powstanie tych hipotez prowadzących do wyjaśnienia wyników eksperymentalnych oceniam jako dominujący, P~70%. Obliczenia były wykonywane, ale nie znalazły się bezpośrednio w manuskrypcie – pomogły one zrozumieć wyniki eksperymentalne oraz postawić hipotezy tłumaczące dane eksperymentalne, zatem W~10%. W znaczącym stopniu redagowałem tekst manuskryptu M~40%.*

## 8. Pozostałe aspekty działalności naukowej.

### 8.1. Udział w międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych.

56 wystąpień konferencyjnych, w tym 27 prezentowanych osobiście (11 wystąpień ustnych na międzynarodowych konferencjach), szczegółowy wykaz w załączniku5.

### 8.2. Uczestnictwo w projektach badawczych.

1. 2005-2006, główny wykonawca projektu grantowego MNiI, nr 3 T09A 114 28 (1130/T09/2005/28).
2. 2008-2009, wykonawca projektu grantowego MNiI, nr 2275-B-H03-2008-34.
3. 2006-2007, kontrakt badawczy z SK Energy Corp. (Korea Pd.) (1 rok, wykonawca projektu).
4. 2007-2008, kontrakt badawczy z SK Energy Corp. (Korea Pd.) (1 rok, wykonawca projektu).
5. 2008-2009, kontrakt badawczy z SK Energy Corp. (Korea Pd.) (1 rok, wykonawca projektu).
6. 2010-2011, kontrakt badawczy z KIST (Korea Pd., Korean Institute of Science and Technology, 1 rok, główny wykonawca), KIST-2010/2011.
7. 2011-2012, kontrakt badawczy z KIST (Korea Pd., Korean Institute of Science and Technology, 1 rok, główny wykonawca), KIST-2011/2012.
8. 2012-2013, kontrakt badawczy z KIST (Korea Pd., Korean Institute of Science and Technology, 1 rok, główny wykonawca), KIST-2012/2013.
9. 2011-2012, główny wykonawca projektu grantowego NCN, N N204 198040.
10. 2013-2014, jeden z wykonawców projektu grantowego FP7/KORANET.
11. 2012-2013, jeden z wykonawców projektu we współpracy z SK Innovation Co. Ltd. (Republika Południowej Korei).

### 8.3. Recenzowanie publikacji naukowych/grantów.

59 recenzji publikacji oraz 1 recenzja grantu:

- *Journal of the American Chemical Society, JACS* – 2 prace
- *Angewandte Chemie International Edition* – 1 praca
- recenzja międzynarodowa grantu dla *German Research Foundation (GRF)*, 2012 rok, „*Quantum Chemical Studies on the Reactivity of Donor-Substituted Ditetrelynes LEEL (E =Si Sn) with Small Substrates*”.
- *Computational and Theoretical Chemistry* – 10 prac
- *Journal of Computational Chemistry* – 5 prac
- *PCCP* – 4 prace
- *Journal of Physical Chemistry A*, 4 prace,
- *Inorganic Chemistry* – 1 praca,
- *Organometallics* – 4 prace,
- *Chemical Physics*, 2 prace.

- *Journal of Molecular Modeling* 11 prac
- *Materials Science in Semiconductor Processing* – 5 prac
- *Chem Phys. Lett.* – 2 prace
- *Journal of Organic Chemistry* – 1 praca
- *Journal of Molecular Structure* – 1 praca
- *Polyhedron* – 1 praca
- *Journal of Molecular Graphics* – 1 praca
- *New Journal of Chemistry* – 1 praca
- *Arabian Journal of Chemistry* – 1 praca.
- *Structural Chemistry* – 1 praca.
- *Reports in Theoretical Chemistry* – 1 praca.

#### **8.4. Staże zagraniczne oraz współpraca międzynarodowa.**

- **University of Calgary**, grupa prof. Toma Zieglera, od 29 czerwca 2006 do 1 października 2006 roku.
- **University of Calgary**, grupa prof. Toma Zieglera, od 10 marca 2008 roku, 30 lutego 2009 roku.
- **Vrije University, SCM, Amsterdam**, 2009, współpraca z ośrodkiem rozwijającym program **ADF** (Amsterdam Density Functional) oparty na teorii funkcjonałów gęstości elektronowej (DFT). Z tego powodu grupa nasza posiada darmową, tzw. *developerską* licencję. Zaimplementowana przeze mnie nowa metoda opisu wiązania chemicznego, **ETS-NOCV**, jest dostępna w oficjalnej wersji programu **ADF** od roku 2009 (<http://www.scm.com/Products/Overview/etsnocv.html>).
- **Korea University, Chochiwon**, 15 września – 10 październik, dwutygodniowa wizyta w celu naukowej współpracy wielokierunkowej z grupą *eksperymentalną* pod kierownictwem **Prof. Sang Ook, Kanga** (*Electronic Materials Laboratory*).
- **Czech Academy of Science**, 21-27 listopad, 2011, kilkudniowa wizyta dotycząca współpracy naukowej n/t opisu wiązania chemicznego z **Prof. Robertem Poncem**.
- **University of Pretoria**, współpraca dotycząca opisu wiązania chemicznego z **Prof. Ignacym Cukrowskim**.
- **Charles University**, Praga, współpraca dotycząca opisu struktury elektronowej układów istotnych dla terapii antyrakowej, **prof. Jaroslav Burda**.
- Institute of Condensed Matter and Nanosciences, MOST – Inorganic Chemistry, **Universite Catholique de Louvain**, Place L. Pasteur 1, 1348 Louvain-la-Neuve, **Belgium**. Intensywna współpraca z grupą eksperymentalną (Prof. Damir Safin oraz Prof. Yann Garcia).



### 8.5 Wykłady na zaproszenie.

1. 9.11.2007 r. Wykład na zaproszenie – **Uniwersytet Warszawski**, Wydział Chemii (prof. Joanna Sadlej). Temat seminarium: „Opis struktury elektronowej wybranych związków metali przejściowych w oparciu o orbitale naturalne dla operatora wartościowości chemicznej”.
2. 2.06.2006 r. Wygłoszenie seminarium w Zakładzie Chemii Nieorganicznej, **Uniwersytetu Jagiellońskiego**, pt.: „Zastosowanie orbitali naturalnych dla wartościowości chemicznej w opisie struktury elektronowej związków metali przejściowych”.
3. 7.11.2007 r. Wygłoszenie seminarium w Zakładzie Krystalochemii i Krystalografii, Uniwersytetu Jagiellońskiego, pt.: „Zastosowanie orbitali naturalnych dla wartościowości chemicznej w opisie struktury elektronowej związków metali przejściowych”.
4. Wygłoszenie trzech seminariów w **University of Calgary**:
  - 29, marzec, 2008, „Bond Orbitals from Chemical Valence Theory”.
  - 29, maj, 2008, „Bond Orbitals from Chemical Valence Theory”.
  - 26, luty, 2009, “A combined charge and energy decomposition scheme for bond Analysis”.
5. 8 czerwiec, 2009, **Vrije University, Amsterdam** “A Combined Charge and Energy Decomposition Scheme for Bond Analysis”.
6. 7 październik, 2009 wygłoszenie seminarium w **Korea University, Chochiwon**, (Energy Materials Laboratory):

“Chemical bond description on the basis of combined charge and energy decomposition scheme (ETS-NOCV)”.
7. Prestiżowy wykład poświęcony pamięci Richarda Badera: **Richard Bader Memorial Lecture - MIRCE Academy, UK**, 3rd June, 2014:

“Fragment in Molecules as Complementary Approach to Quantum Theory Atoms in Molecules”
8. Prezentacja webinarium dla **SCM, Vrije, Amsterdam (ADF)**, 2014, „Applications of ETS-NOCV method in a description of various types of chemical bonds”, prezentacja jest dostępna online na stronie internetowej: <https://www.scm.com/Videos/Webinars/ETS-NOCV.webm>.
9. Wykład na zaproszenie 23.06.2015-26.06-2015, **Niemcy, Marburg, Prof. Gernot Frenking, Dr Ralf Tonner** „ From Organometallic Compounds to Weakly Interacting Systems – Bonding Description Based on the Combined Charge and Energy Decomposition Scheme (ETS-NOCV)”.

10. Wykład na zaproszenie “Bonding Analysis Workshop 2015”, 18.05.-22.05., **Niemcy, Marburg, Prof. Gernot Frenking, Dr Ralf Tonner** „, A Chemical Bond From the Natural Orbitals for Chemical Valence (NOCV) Perspective”. Dodatkowo, prowadzenie ćwiczeń praktycznych n/t opisu wiązania w oparciu o ETS-NOCV ([http://www.uni-marburg.de/fb15/ag-frenking/workshop\\_bonding\\_analysis](http://www.uni-marburg.de/fb15/ag-frenking/workshop_bonding_analysis)).

11. Wykład na zaproszenie „Zastosowanie pakietu ADF w opisie struktury elektronowej układów molekularnych oraz modelowaniu procesów chemicznych”, **Cyfronet AGH, Kraków,** 23 listopada 2015 ([http://www.cyfronet.krakow.pl/13202,artykul,dzien\\_otwarty.html](http://www.cyfronet.krakow.pl/13202,artykul,dzien_otwarty.html)).

## 9. Działalność dydaktyczna i organizacyjna.

### Bezpośrednia opieka nad studentami oraz zajęcia dydaktyczne

1. Monika Parafiniuk, licencjat (2010) oraz magisterium (2012) (laureatka programu „*Diamantowy Grant*” pod moja opieką).
2. Filip Sagan, licencjat (2013), magisterium (2015).
3. Radosław Filas: licencjat (2014).
4. Prowadzone zajęcia dydaktyczne: konwersatorium chemii kwantowej, modelowanie molekularne metodami chemii kwantowej (w języku polskim i angielskim), informatyka (MS Office, programowanie w językach: Fortran, R, Python).
5. Prowadzenie zajęć n/t opisu wiązania chemicznego na konferencji: „Bonding Analysis Workshop 2015 (18.05.-22.05.)”, Marburg University, Niemcy, zaproszenie od Prof. Gernota Frenkinga oraz Dr Ralfa Tonnera ([http://www.uni-marburg.de/fb15/ag-frenking/workshop\\_bonding\\_analysis](http://www.uni-marburg.de/fb15/ag-frenking/workshop_bonding_analysis)).
6. Nagroda Indywidualna Rektora UJ za pracę dydaktyczną w roku 2009.

### Promotorstwo pomocnicze:

W tym aspekcie chciałbym stwierdzić, że aktualnie współpracuje samodzielnie ze studentami studiów doktoranckich Wydziału Chemii lub pracownikami bez stopnia doktora habilitowanego, np.: mgr Łukasz Piękoś (publikacja Ł. Piękoś, M.P. Mitoraj\* *Journal of Computational Chemistry* 2013, 34, 294), dr Piotr Kubisiak, dr Mateusz Brela oraz dr Monika Srebro (M. Srebro, M. Mitoraj\* *Organometallics*, 2009, 28 (13), 3650, Maria G. Babashkina, Damir A. Safin, Monika Srebro, Piotr Kubisiak, Mariusz P. Mitoraj\*, Michael Bolte and Yann Garcia, 2011, *Cryst. Eng. Comm.*, 13, 5321). W wymienionych powyżej pracach i innych publikacjach dyskutowanych już w niniejszym autoreferacie (rozdział 7, sekcje W, S, K, B) mój wkład w zaplanowanie badań teoretycznych jest zdecydowanie dominujący. Ze względu na fakt, że funkcja promotora pomocniczego została wprowadzona kilka lat temu, niestety nie miałem jeszcze okazji formalnie pełnić takiej funkcji.

### Działalność organizacyjna

1. Uczestnictwo w zespole do spraw projektów unijnych, Wydział Chemii UJ.
2. Prowadzenie inwentaryzacji Zakładu Metod Obliczeniowych Chemii.
2. Wielokrotna pomoc w organizacji dni otwartych UJ (prezentacja tematyki chemii teoretycznej oraz Zakładu Metod Obliczeniowych Chemii).
3. Warsztaty Modelowania Molekularnego dla szkół licealnych, 2013, 8 maja.
4. Nadzorowanie studentów podczas pokazów eksperymentów chemicznych w centrum handlowym M1 (Kraków) (2011).
5. Pomoc techniczna w projekcji przedstawienia "Małopolskiej Nocy Naukowców" w Wydziale Chemii UJ (2010).

### Inne formy aktywności naukowej

1. Uczestnictwo w organizacji konferencji „6th International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter”, 6-9 lipiec 2004, Kraków.
2. Pomoc w organizacji „Festiwalu Nauki” w Krakowie w dniach 13-20 maja 2006.
3. Prezentacja tematyki *Zakładu Chemii Teoretycznej* w dniach Otwartych UJ - 2005, 2006.
4. Administracja i zarządzanie zespołowym klastrem obliczeniowym.
5. Uczestnictwo w organizacji konferencji „Why Chemistry?”, 2007, 3-6 Grudzień, Kraków.
6. Uczestnictwo w organizacji konferencji „Current Trends of Quantum Chemistry V, VI”, 2008, 2013, Wydział Chemii UJ, Kraków.

**10. Oświadczenia współautorów o ich roli w powstaniu prac będących podstawą wniosku habilitacyjnego.**

**Oświadczenia współautorów do pracy H1**

**JCTC** Journal of Chemical Theory and Computation

**A Combined Charge and Energy Decomposition Scheme  
for Bond Analysis**

Mariusz P. Mitoraj,<sup>†,‡</sup> Artur Michalak,<sup>‡</sup> and Tom Ziegler<sup>\*,†</sup>

Prof. Tom Ziegler niestety zmarł 24 marca 2015 roku w Niemczech w wieku 69 lat – z tego powodu oświadczenie n/t jego wkładu w prace H1 oraz H11 nie są zamieszczone.

Oświadczenie prof. Artura Michalaka n/t jego wkładu do prac: H1, H8, H9 oraz H11:

Prof. dr hab. Artur Michalak  
Zakład Chemii Teoretycznej  
Wydział Chemii  
Uniwersytet Jagielloński  
ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków  
tel. +48-12-663-2217  
fax. +48-12-634-0515  
e-mail: [michalak@chemia.uj.edu.pl](mailto:michalak@chemia.uj.edu.pl)



UNIWERSYTET  
JAGIELLOŃSKI  
W KRAKOWIE

**KNOW** | Krajowy Naukowy  
Ośrodek Wiodący

Kraków, 21 grudnia 2015

**Oświadczenie**

Wydział Chemii

W związku z wnioskiem **dr inż. Mariusza P. Mitoraja** o nadanie stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk chemicznych oświadczam, że **jego udział** w czterech publikacjach włączonych do cyklu stanowiącego podstawę osiągnięcia habilitacyjnego wymienionych poniżej, których jestem współautorem, **był zdecydowanie dominujący**, w zakresie przedstawionym w dokumentacji wniosku.

Bardziej szczegółowo poniżej odniosę się do mojego udziału do poszczególnych pracach:

H1. M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler\* "A Combined Charge and Energy Decomposition Scheme for Bond Analysis", *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 962.

Publikacja H1 dotyczy podstaw metody ETS-NOCV i jej zastosowań, w której dr inż. Mariusz Mitoraj uzupełnił opis wiązania chemicznego w oparciu o orbitale naturalne dla wartościowości chemicznej (NOCV) o ocenę energii poszczególnych składowych wiązania, poprzez rozkład energii oddziaływania orbitali z metody podziału energii oddziaływania ETS Zieglera-Rauka na przyczynki NOCV. Metoda opisu wiązania w oparciu o NOCV była przedmiotem rozprawy doktorskiej Mariusza Mitoraja, wykonywanej wcześniej (w l. 2003-2007) pod moją opieką. Połączenie opisu NOCV z metoda ETS było głównym celem wyjazdu dr inż. Mitoraja na staż podoktorski w zespole prof. Toma Zieglera (University of Calgary, 2008-2009). Badania przedstawione w pracy H1 zostały w całości wykonane przez dr inż. Mariusza Mitoraja podczas pobytu w Calgary, zarówno w zakresie rozwoju metody ETS-NOCV, jak i jej implementacji w programie ADF oraz przedstawionych w publikacji zastosowań. Mój udział w tej pracy ograniczony był do dyskusji z M. Mitorajem i T. Zieglerem dotyczących tego podejścia oraz do dyskusji manuskryptu, przygotowanego również przez dr inż. Mariusza Mitoraja.

ul. Ingardena 3

PL 30-060 Kraków

tel. +48(12) 633 63 77

fax +48(12) 634 05 15

H8. M. P. Mitoraj\*, M. Parafiniuk, M. Srebro, M. Handzlik, A. Buczek, A. Michalak „Applications of the ETS-NOCV method in description of chemical reactions”, *J. Mol. Model.* **2011**, 17, 2337.

Koncepcja tej publikacji powstała jako połączenie wyników badań związanych z opisem ETS-NOCV zmian struktury elektronowej wzdłuż ścieżek reakcji chemicznych, wykonywanych niezależnie, jako praca licencjacka wykonywana pod opieką dr inż. M. Mitoraja (M. Parafiniuk, dehydrogenacja borazanu) oraz dwie prace licencjackie pod moją opieką (A. Buczek, reakcja izomeryzacji HCN/CNH; M. Handzlik; reakcja cykloaddycji); później zdecydowaliśmy się dołączyć do manuskryptu również opis ścieżki wstawienia etylenu w procesie polimeryzacji (wyniki M. Srebro stanowiące niewielki wycinek badań z jej doktoratu pod moją opieką). Podkreślam, że w badaniach związanych z pracą M. Parafiniuk, planowanych i kierowanych w całości przez dr inż. M. Mitoraja nie uczestniczyłem w najmniejszym stopniu; rozumiem, że ta część publikacji jest spójna tematycznie z pozostałą zawartością rozprawy habilitacyjnej dr inż. Mariusza Mitoraja i wchodzi *de facto* w jej skład. Jednocześnie pragnę podkreślić, że także w przypadku badań w ramach licencjatu A. Buczek i M. Handzlika, dr inż. Mariusz Mitoraj zawsze służył pomocą i uczestniczył w kształtowaniu/wpływał na koncepcję tych badań. Dodatkowo, podkreślam, że pierwsza wersja manuskryptu H8 została w całości (łącznie z opisem wyników badań moich studentów) przygotowana przez dr inż. Mariusza Mitoraja.

H9. S.K Kim, W.S Han, T.J. Kim, T.Y. Kim, S.W. Nam, M.P. Mitoraj, Ł. Piękoś, A. Michalak\*, S.J. Hwang, S. O. Kang\* “Palladium Catalysts for Dehydrogenation of Ammonia Borane with Preferential B-H Activation”, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9954.

W 2009 r. prof. Sang Ook Kang (Korea Universty, Chochiwon, obecnie Sejong City, Korea Pd.), z którym współpracowaliśmy nad badaniami związanymi z procesami polimeryzacji etylenu, zwrócił się do mnie z propozycją podjęcia nowych badań teoretycznych związanych z innymi zagadnieniami badanymi doświadczalnie w jego zespole. Podjęcie nowych tematów badawczych było celem dwutygodniowej wizyty dr inż. Mariusza Mitoraja (członka mojej grupy badawczej) w Korei jesienią 2009 r, w trakcie której zapoczątkował on tematykę związaną z teoretycznym opisem mechanizmu procesu dehydrogenacji borazanu. Badania związane z tym procesem stały się później podstawą trzech większych projektów/kontraktów badawczych z KIST (w. 20011-13), którymi kierowałem. Dr inż. Mariusz Mitoraj był głównym wykonawcą tych projektów, w całości wykonującym wszystkie obliczenia DFT w podejściu statycznym i w znacznym stopniu kształtującym koncepcję także całości badań wykonywanych w ramach wspomnianych projektów (wykraczających poza publikację H9); symulacje MD wykonywane były przez doktoranta Łukasza Piękosia. Trzon wyników teoretycznych przedstawionych w publikacji H9 stanowią właśnie wyniki uzyskane i zinterpretowane przez dr inż. Mariusza Mitoraja na podstawie jego obliczeń, potwierdzone później przez symulacje MD wykonane przez Łukasza Piękosia (których inicjatorem był także dr inż. Mariusz Mitoraj). Dodatkowo, podkreślam, że pierwsza wersja opisu badań teoretycznych w manuskrypcie H9 została w całości przygotowana przez dr inż. Mariusza Mitoraja.

---

H11. M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler\* „On the Nature of the Agostic Bond between Metal Centers and  $\beta$ -Hydrogen Atoms in Alkyl Complexes. An Analysis Based on the Extended Transition State Method and the Natural Orbitals for Chemical Valence Scheme (ETS-NOCV)”, *Organometallics*, **2009**, 28, 3727.

Publikacja H11 dotyczy zastosowania metody ETS-NOCV w opisie wiązań agostycznych w wybranych kompleksach metali przejściowych; pierwszy przykład opisu tego typu wiązania w oparciu o ETS-NOCV przedstawiony został przez dr inż. M. Mitoraja w pracy H1. Koncepcja badań przedstawionych w pracy H11 została opracowana przez dr inż. Mariusza Mitoraja, badania te zostały w całości wykonane przez niego podczas pobytu w Calgary. Mój udział ograniczony był do dyskusji wyników oraz manuskryptu, przygotowanego również przez dr inż. Mariusza Mitoraja.

Jednocześnie, jako opiekun naukowy dr inż. Mariusza P. Mitoraja na etapie jego pracy magisterskiej i doktorskiej oraz jako kierownik grupy badawczej w której Habilitant pracuje, pragnę wyrazić opinię, że jest on praktycznie już od dłuższego czasu w pełni samodzielnym naukowcem, niezależnie kształtującym swój profil badawczy i samodzielnie podejmującym współpracę z wieloma grupami naukowymi na świecie, zarówno teoretycznymi, jak i eksperymentalnymi. W mojej opinii faktyczna samodzielność naukowa dr inż. Mariusza P. Mitoraja w pełni zasługuje na jej formalne przypieczętowanie poprzez nadanie stopnia doktora habilitowanego nauk chemicznych i osobiście bardzo się cieszę z faktu złożenia przez niego wniosku w tej sprawie.



Prof. dr hab. Artur Michalak

## Oświadczenia współautorów do pracy H2

J Mol Model (2014) 20:2272  
DOI 10.1007/s00894-014-2272-y

ORIGINAL PAPER

### **On the origin of internal rotation in ammonia borane**

Monika Parafiniuk · Mariusz P. Mitoraj

#### Oświadczenie mgr Moniki Parafiniuk n/t jej wkładu do pracy H2:

Kraków, dn. 19.08.2015

Niniejszym oświadczam, że w latach 2010-2012 Dr Mariusz Paweł Mitoraj był moim opiekunem naukowym (licencjat oraz magisterium). W tym czasie, pod kierownictwem Dr. Mitoraja, wykonywałam obliczenia/badania do następujących publikacji: *Organometallics* 2013, 32, 4103; *J Mol Model* 2014, 20, 2272 oraz *J Mol Model*, 2011, 17, 2337.

W publikacji *Organometallics* 2013, 32, 4103 oraz w *J Mol Model* 2014, 20, 2272, praktycznie wszystkie wyniki teoretyczne pochodzą z moich obliczeń. W pracy *J Mol Model*, 2011, 17, 2337 dokładnie 25% stanowią wyniki uzyskane przeze mnie (wyniki dotyczą aktywacji wiązania B-H przez katalizator irydowy). Pragnę podkreślić, że sam pomysł dotyczący podjętych tematów badań naukowych, redagowanie tekstu manuskryptów, jak również nowa implementacja rozkładu oddziaływania Pauliego w pakiecie ADF to w całości praca Dr. Mariusza Pawła Mitoraja.

  
Mgr Monika Parafiniuk



## Oświadczenia współautorów do pracy H4



DOI: 10.1002/chem.201502629

**CHEMISTRY**  
A European Journal  
Full Paper

■ BN/CC Isosteres

### **From Saturated BN Compounds to Isoelectronic BN/CC Counterparts: An Insight from Computational Perspective**

Filip Sagan, Łukasz Piękoś, Marcin Andrzejak, and Mariusz Paweł Mitoraj<sup>\*[a]</sup>

#### Oświadczenie mgr Filipa Sagana n/t jego wkładu do pracy H4

Oświadczam, że w latach 2013–2015 byłem formalnie studentem Dr Mariusza Pawła Mitoraja (licencjat oraz magisterium). Aktualnie jestem studentem PhD w grupie Prof. A. Michalaka i nadal współpracuję z dr Mariuszem Mitorajem. W latach 2013–2015 wykonywałem obliczenia/badania do prac: licencjackiej oraz magisterskiej, które stały się częścią następującej publikacji: „F. Sagan, Ł. Piękoś, M. Andrzejak, M. P. Mitoraj\* “From Saturated BN–compounds to Isoelectronic BN/CC Counterparts – An Insight from Computational Perspective”, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 15299–15307.” Wyniki statycznych obliczeń DFT w całości pochodzą z moich obliczeń. Oceniam, że wyniki te stanowią około 50% wszystkich wyników z tej pracy. Tekst manuskryptu był głównie redagowany przez Dr Mitoraja.

Mgr Filip Sagan

Oświadczenie mgr Łukasza Piękośa n/t jego wkładu do pracy H4:

Oświadczam, że będąc doktorantem w Wydziale Chemii UJ wykonywałem, na prośbę dr Mariusza Pawła Mitoraja, obliczenia dynamiki molekularnej (CPMD) do następujących publikacji:

- 1) F. Sagan, Ł. Piękoś, M. Andrzejak, M. P. Mitoraj „From Saturated BN Compounds to Isoelectronic BN/CC Counterparts: An Insight from Computational Perspective” *Chemistry - A European Journal*, 2015, Volume 21, Issue 43, October 19, 2015, Pages: 15299–15307
- 2) Ł. Piękoś, M.P. Mitoraj „Theoretical Description of Dihydrogen/Hydride and Trihydride Molybdocene Complexes: An Insight from Static and Molecular Dynamics Simulations”, *Journal of Computational Chemistry* 2013, 34, 294.

Dodatkowo jestem współautorem pracy:

- 3) S.K Kim, W.S Han, T.J. Kim, T.Y. Kim, S.W. Nam, M.P. Mitoraj, Ł. Piękoś, A. Michalak\*, S.J. Hwang, S. O. Kang\* “Palladium Catalysts for Dehydrogenation of Ammonia Borane with Preferential B-H Activation”, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9954.

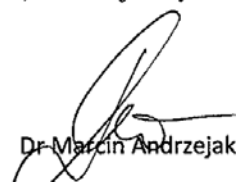
Oceńm, że w pracy (1) wyniki CPMD stanowią około 30% wszystkich wyników, natomiast w pracy (2) wyniki CPMD to około 50%. W przypadku pracy (3) moje symulacje CPMD pomogły generalnie zrozumieć mechanizm odwodornienia borazanu przez kompleksy metali przejściowych.



Łukasz Piękoś

Oświadczenie dr Marcina Andrzejaka n/t jego wkładu do pracy H4:

Oświadczam, że wykonywałem statyczne obliczenia CCSD(T) do publikacji „From Saturated BN Compounds to Isoelectronic BN/CC Counterparts: An Insight from Computational Perspective” *Chemistry - A European Journal*, 2015, Volume 21, Issue 43, October 19, 2015, Pages: 15299–15307 na prośbę dr Mariusza Pawła Mitoraja. Oceniam, że moje wyniki stanowią raczej niewielką część wszystkich wyników, tj. mniej niż 10%.



Dr. Marcin Andrzejak

**Oświadczenia współautorów do pracy H5**

THE JOURNAL OF  
PHYSICAL CHEMISTRY A

**QTAIM and ETS-NOCV Analyses of Intramolecular CH···HC Interactions in Metal Complexes**

Ignacy Cukrowski,<sup>\*†</sup> Krishna K. Govender,<sup>†</sup> Mariusz P. Mitoraj,<sup>\*†</sup> and Monika Srebro<sup>†</sup>

Oświadczenie Prof. Ignacego Cukrowskiego n/t jego wkładu do pracy H5:



UNIVERSITEIT VAN PRETORIA  
UNIVERSITY OF PRETORIA  
YUNIBESITHI YA PRETORIA  
Faculty of Natural and Agricultural Sciences

Pretoria, 6 October 2015

**TO WHOM IT MAY CONCERN**

**RE: Our contribution to joint research papers with Dr Mariusz Mitoraj**

This is to certify that the QTAIM (Bader's Quantum Theory of Atoms in Molecules) based results of the paper *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 12746–12757 have been generated in my laboratory (partially done by my MSc student Krishna K. Govender). The results from ETS-NOCV analysis come from the work of Dr Mariusz Paweł Mitoraj (in collaboration with Dr Monika Srebro), both from the K. Gumiński Department of Theoretical Chemistry, Faculty of Chemistry, Jagiellonian University in Cracow, Poland. I would roughly approximate our contribute to this joint research work and paper a ~50%..

As far as the second paper is concerned, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 623–637, we have also contributed not more than 50%.

Sincerely yours,

Prof Ignacy Cukrowski, MSc, PhD, DSc  
Department of Chemistry  
University of Pretoria  
Lynnwood Road, Hatfield  
Pretoria 0001  
South Africa

Oświadczenie Dr Krishny Govender n/t jego wkładu do pracy H5:

I hereby certify that the results produced during my masters degree, under the supervision of Prof. Ignacy Cukrowski (based on topological analyses of electron density), are the part of the paper J. Phys. Chem. A 2011, 115, 12746.

Dr Krishna  
K. Govender

Digitally signed by Dr Krishna K. Govender  
DN: cn=Dr Krishna K. Govender,  
o=IITC, ou=Monika,  
email=kgovender1@gmail.com, c=IN  
Date: 2015.10.07 10:53:28 +02'00'

Dr Krishna K. Govender

Oświadczenie Dr Moniki Srebro n/t jej wkładu do pracy H5:

Kraków, 21.10.2015

Oświadczam, że w pracy opublikowanej w J. Phys. Chem. A 2011, 115, 12746, wyniki analizy ETS-NOCV pochodzą z moich obliczeń. Obliczenia wykonałam na prośbę Dr Mariusza Mitoraja, który zainicjował współpracę z Prof. Ignacym Cukrowskim n/t natury wiązań CH—HC w kompleksach cynku, będących przedmiotem tej publikacji.

W pracy opublikowanej w J. Mol. Model. 2011, 17, 2337, której dr Mariusz Mitoraj był inicjatorem, dokładnie 25% przedstawionych wyników pochodzi z moich obliczeń (obliczenia n/t reakcji wstawienia etylenu do kompleksu tytanu i ich opracowanie; jest to jedna z czterech badanych reakcji).

Monika Srebro-Hooper  
Dr Monika Srebro-Hooper

## Oświadczenia współautorów do pracy H6

**Physical Nature of Interactions in Zn<sup>II</sup> Complexes with 2,2'-Bipyridyl: Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM), Interacting Quantum Atoms (IQA), Noncovalent Interactions (NCI), and Extended Transition State Coupled with Natural Orbitals for Chemical Valence (ETS-NOCV) Comparative Studies**

Ignacy Cukrowski,<sup>\*,†</sup> Jurgens H. de Lange,<sup>†</sup> and Mariusz Mitoraj<sup>\*,‡</sup>

Oświadczenie Prof. Ignacego Cukrowskiego n/t jego wkładu do pracy H6:



UNIVERSITEIT VAN PRETORIA  
UNIVERSITY OF PRETORIA  
YUNIBESITHI YA PRETORIA  
Faculty of Natural and Agricultural Sciences

Pretoria, 6 October 2015

### TO WHOM IT MAY CONCERN

**RE: Our contribution to joint research papers with Dr Mariusz Mitoraj**

This is to certify that the QTAIM (Bader's Quantum Theory of Atoms in Molecules) based results of the paper *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 12746–12757 have been generated in my laboratory (partially done by my MSc student Krishna K. Govender). The results from ETS-NOCV analysis come from the work of Dr Mariusz Paweł Mitoraj (in collaboration with Dr Monika Srebro), both from the K. Gumiński Department of Theoretical Chemistry, Faculty of Chemistry, Jagiellonian University in Cracow, Poland. I would roughly approximate our contribute to this joint research work and paper a ~50%.

As far as the second paper is concerned, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 623–637, we have also contributed not more than 50%.

Sincerely yours,

Prof Ignacy Cukrowski, MSc, PhD, DSc  
Department of Chemistry  
University of Pretoria  
Lynnwood Road, Hatfield  
Pretoria 0001  
South Africa

*Oświadczenie mgr Jurgensa de Lange n/t jego wkładu do pracy H6:*

Hereby I certify that the results of my master degree study, under Prof. Ignacy Cukrowski supervision (based on topological analyses of electron density), are the part of the paper J. Phys. Chem. A 2014, 118, 623–637. I roughly estimate that it covers ~50% of the overall work. The remaining, complementary, contribution from ETS-NOCV analyses comes from the Dr Mariusz Mitoraj laboratory.

09-10-2015



MSc Jurgens Hendrik de Lange

## Oświadczenia współautorów do pracy H7



DOI: 10.1002/chem.201501499

**CHEMISTRY**  
A European Journal  
Full Paper

### ■ Noncovalent Interactions

## Influence of the Homopolar Dihydrogen Bonding C–H...H–C on Coordination Geometry: Experimental and Theoretical Studies

Damir A. Safin,<sup>\*,[a]</sup> Maria G. Babashkina,<sup>[a]</sup> Koen Robeyns,<sup>[a]</sup> Mariusz P. Mitoraj,<sup>\*,[b]</sup> Piotr Kubisiak,<sup>[b]</sup> and Yann Garcia<sup>\*,[a]</sup>

Oświadczenie Prof. Yanna Garcia n/t jego wkładu do pracy H7:

UCL Université Catholique de Louvain  
Molecules, Solids and Reactivity

<http://ygarcia.homestead.com/>



Institute of Condensed Matter and  
Nanosciences (IMCN) - MOST  
Bâtiment Lavoisier - Place Louis Pasteur 1  
B-1348 Louvain-la-Neuve

**Prof. Dr. Y. GARCIA**

November 5<sup>th</sup> 2015, Louvain-la-Neuve

**Concern:** Habilitation Dr. Mariusz P. Mitoraj

Dear Sir, Mme,

Hereby I certify that I am the co-author of the publication released in *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16679 – 16687 “*Influence of the Homopolar Dihydrogen Bonding CH...HC on Coordination Geometry: Experimental and Theoretical Studies*”. Our contribution (Dr. Damir Safin, Dr. Maria Babashkina, Dr. Koen Robeyns and Prof. Dr. Yann Garcia) which was based on the synthesis and experimental characterization of new Ni(II) complexes, has been carried out at the Institute of Condensed Matter and Nanosciences from our university, Université catholique de Louvain. We are very grateful to Dr. Mariusz Paweł Mitoraj (Jagiellonian University, Kraków, Poland) for having carried out the theoretical part of this paper. This is not a surprise because we collaborate with his team since a couple of years and still have other papers in preparation. My experimental contribution in the *Chem. Eur. J.* 2015 paper was based on the supervision of my two postdocs, Dr. Safin and Dr. Babashkina, who performed the synthesis and characterization in my laboratory, as well as our research engineer Dr Robeyns who carried out the crystallographic investigation. I have corrected the paper before submission.

Yours sincerely,

Prof. Yann Garcia

Oświadczenie Dr. Damira Safina n/t jego wkładu do pracy H7:

Hereby I certify that I am the coauthor of the publication Chem. Eur. J. 2015, 21, 16679–16687 in which the role of non-covalent interactions in newly synthesized Ni-complexes have been described. Our (Dr Damir Safin, Dr M. Babashkina, Dr K. Robeyns and Prof. Yann Garcia) contribution was based on the experimental work on the synthesis and characterization of new Ni(II) complexes as well as writing the paper. The theoretical part of this paper has been done in the laboratory of Dr Mariusz Paweł Mitoraj. I have been cooperating with Dr Mitoraj for nearly five years on various projects. My contribution in Chem. Eur. J. 2015, 21, 16679–16687 was based on the synthesis of the described compounds, discussion of the obtained results and writing the paper.

Dr Damir Safin



Oświadczenie Dr. Marii Babashkiny n/t jej wkładu do pracy H7:

Hereby I certify that I am the coauthor of the publication Chem. Eur. J. 2015, 21, 16679–16687 in which the role of non-covalent interactions in newly synthesized Ni-complexes have been described. Our (Dr Damir Safin, Dr M. Babashkina, Dr K. Robeyns and Prof. Yann Garcia) contribution was based on the experimental work on the synthesis and characterization of new Ni(II) complexes as well as writing the paper. The theoretical part of this paper has been done in the laboratory of Dr Mariusz Paweł Mitoraj. I have been cooperating with Dr Mitoraj for nearly five years on various projects. My contribution in Chem. Eur. J. 2015, 21, 16679–16687 was based on the characterization of the described compounds and discussion of the obtained results.

Dr Maria Babashkina





Oświadczenie Dr. Koena Robensa n/t jego wkładu do pracy H7:

05 November 2015

I, hereby, certify that I 'm coauthor of the publication

Influence of the Homopolar Dihydrogen Bonding C-H...H-C on Coordination Geometry: Experimental and Theoretical Studies ;

Chem. Eur. J. 2015, 21, 16679 - 16687.

My participation in the abovementioned publication involved the data collection, structure solution, refinement and analysis of the reported single crystal structures.



Dr Koen Robeyns

Institute of Condensed Matter and Nanosciences (IMCN)  
Plate-forme technologique: Analyse structurale moléculaire (ASM)  
Université Catholique de Louvain (UCL)  
1348 Louvain-la-Neuve  
België - Belgique - Belgium

*Oświadczenie Dr. Piotra Kubisiaka n/t jego wkładu do pracy H7:*

Hereby I certify that I am the coauthor of the publication Chem. Eur. J. 2015, 21, 16679 - 16687. I have participated solely in the theoretical part of this work. I was kindly asked by my coworker: Dr Mariusz Paweł Mitoraj for the assistance in this project. My part was related to the calculations of CH---HC bond energies by Gaussian program as well as CP2K ab initio molecular dynamics simulations for Ni-hexane complexes. I roughly estimate that my calculations cover from 30 % up to 40% of the overall theoretical outcomes.

Dr Piotr Kubisiak

*Kubisiak*

## Oświadczenia współautorów do pracy H8

J Mol Model (2011) 17:2337–2352  
DOI 10.1007/s00894-011-1023-6

ORIGINAL PAPER

## Applications of the ETS-NOCV method in descriptions of chemical reactions

Mariusz Paweł Mitoraj • Monika Parafiniuk •  
Monika Srebro • Michał Handzlik • Agnieszka Buczek •  
Artur Michałak

Oświadczenie mgr Moniki Parafiniuk n/t jej wkładu do pracy H8:

Kraków, dn. 19.08.2015

Niniejszym oświadczam, że w latach 2010-2012 Dr Mariusz Paweł Mitoraj był moim opiekunem naukowym (licencjat oraz magisterium). W tym czasie, pod kierownictwem Dr. Mitoraja, wykonywałam obliczenia/badania do następujących publikacji: *Organometallics* 2013, 32, 4103; *J Mol Model* 2014, 20, 2272 oraz *J Mol Model*, 2011, 17, 2337.

W publikacji *Organometallics* 2013, 32, 4103 oraz w *J Mol Model* 2014, 20, 2272, praktycznie wszystkie wyniki teoretyczne pochodzą z moich obliczeń. W pracy *J Mol Model*, 2011, 17, 2337 dokładnie 25% stanowią wyniki uzyskane przeze mnie (wyniki dotyczą aktywacji wiązania B-H przez katalizator irydowy). Pragnę podkreślić, że sam pomysł dotyczący podjętych tematów badań naukowych, redagowanie tekstu manuskryptów, jak również nowa implementacja rozkładu oddziaływania Pauliego w pakiecie ADF to w całości praca Dr. Mariusza Pawła Mitoraja.

  
Mgr Monika Parafiniuk

Oświadczenie Dr Moniki Srebro n/t jej wkładu do pracy H8:

Kraków, 21.10.2015

Oświadczam, że w pracy opublikowanej w J. Phys. Chem. A 2011, 115, 12746, wyniki analizy ETS-NOCV pochodzą z moich obliczeń. Obliczenia wykonałam na prośbę Dr Mariusza Mitoraja, który zainicjował współpracę z Prof. Ignacym Cukrowskim n/t natury wiązań CH—HC w kompleksach cynku, będących przedmiotem tej publikacji.

W pracy opublikowanej w J. Mol. Model. 2011, 17, 2337, której dr Mariusz Mitoraj był inicjatorem, dokładnie 25% przedstawionych wyników pochodzi z moich obliczeń (obliczenia n/t reakcji wstawienia etylenu do kompleksu tytanu i ich opracowanie; jest to jedna z czterech badanych reakcji).

Monika Srebro-Hooper  
Dr Monika Srebro-Hooper

Oświadczenie mgr Michała Handzlika n/t jego wkładu do pracy H8:

Oświadczam, że będąc studentem Prof. Artura Michalaka prowadziłem badania, które były częścią publikacji J. Mol. Model., 2011, 17, 2337; szacuję, że 20% stanowią wyniki uzyskane przeze mnie (nt reakcji cykloaddycji, jest to jedna z czterech rozważanych reakcji).

  
Mgr Michał Handzlik

Oświadczenie mgr Agnieszki Buczek n/t jej wkładu do pracy H8:

Oświadczam, że będąc studentką Prof. Artura Michalaka prowadziłam badania, które były częścią publikacji J. Mol. Model., 2011, 17, 2337; szacuję, że 25% stanowią wyniki uzyskane przeze mnie (nt reakcji izomeryzacji HCN→CNH, jest to jedna z czterech rozważanych reakcji).

Mgr Agnieszka Dudarska



Oświadczenie prof. Artura Michalaka n/t jego wkładu do prac: H8, H1, H9 oraz H11:

Prof. dr hab. Artur Michalak  
Zakład Chemii Teoretycznej  
Wydział Chemii  
Uniwersytet Jagielloński  
ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków  
tel. +48-12-663-2217  
fax. +48-12-634-0515  
e-mail: [michalak@chemia.uj.edu.pl](mailto:michalak@chemia.uj.edu.pl)



UNIWERSYTET  
JAGIELLOŃSKI  
W KRAKOWIE

**KNOM** | Krajowy Naukowy  
Ośrodek Wodący

Kraków, 21 grudnia 2015

**Oświadczenie**

Wydział Chemii

W związku z wnioskiem **dr inż. Mariusza P. Mitoraja** o nadanie stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk chemicznych oświadczam, że **jego udział** w czterech publikacjach włączonych do cyklu stanowiącego podstawę osiągnięcia habilitacyjnego wymienionych poniżej, których jestem współautorem, **był zdecydowanie dominujący**, w zakresie przedstawionym w dokumentacji wniosku.

Bardziej szczegółowo poniżej odniosę się do mojego udziału do poszczególnych pracach:

H1. M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler\* "A Combined Charge and Energy Decomposition Scheme for Bond Analysis", *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 962.

Publikacja H1 dotyczy podstaw metody ETS-NOCV i jej zastosowań, w której dr inż. Mariusz Mitoraj uzupełnił opis wiązania chemicznego w oparciu o orbitale naturalne dla wartościowości chemicznej (NOCV) o ocenę energii poszczególnych składowych wiązania, poprzez rozkład energii oddziaływania orbitali z metody podziału energii oddziaływania ETS Zieglera-Rauka na przyczynki NOCV. Metoda opisu wiązania w oparciu o NOCV była przedmiotem rozprawy doktorskiej Mariusza Mitoraja, wykonywanej wcześniej (w l. 2003-2007) pod moją opieką. Połączenie opisu NOCV z metoda ETS było głównym celem wyjazdu dr inż. Mitoraja na staż podoktorski w zespole prof. Toma Zieglera (University of Calgary, 2008-2009). Badania przedstawione w pracy H1 zostały w całości wykonane przez dr inż. Mariusza Mitoraja podczas pobytu w Calgary, zarówno w zakresie rozwoju metody ETS-NOCV, jak i jej implementacji w programie ADF oraz przedstawionych w publikacji zastosowań. Mój udział w tej pracy ograniczony był do dyskusji z M. Mitorajem i T. Zieglerem dotyczących tego podejścia oraz do dyskusji manuskryptu, przygotowanego również przez dr inż. Mariusza Mitoraja.

ul. Ingardena 3

PL 30-060 Kraków

tel. +48(12) 633 63 77

fax +48(12) 634 05 15

H8. M. P. Mitoraj\*, M. Parafiniuk, M. Srebro, M. Handzlik, A. Buczek, A. Michalak „Applications of the ETS-NOCV method in description of chemical reactions”, *J. Mol. Model.* **2011**, 17, 2337.

Koncepcja tej publikacji powstała jako połączenie wyników badań związanych z opisem ETS-NOCV zmian struktury elektronowej wzdłuż ścieżek reakcji chemicznych, wykonywanych niezależnie, jako praca licencjacka wykonywana pod opieką dr inż. M. Mitoraja (M. Parafiniuk, dehydrogenacja borazanu) oraz dwie prace licencjackie pod moją opieką (A. Buczek, reakcja izomeryzacji HCN/CNH; M. Handzlik; reakcja cykloaddycji); później zdecydowaliśmy się dołączyć do manuskryptu również opis ścieżki wstawienia etylenu w procesie polimeryzacji (wyniki M. Srebro stanowiące niewielki wycinek badań z jej doktoratu pod moją opieką). Podkreślam, że w badaniach związanych z pracą M. Parafiniuk, planowanych i kierowanych w całości przez dr inż. M. Mitoraja nie uczestniczyłem w najmniejszym stopniu; rozumiem, że ta część publikacji jest spójna tematycznie z pozostałą zawartością rozprawy habilitacyjnej dr inż. Mariusza Mitoraja i wchodzi *de facto* w jej skład. Jednocześnie pragnę podkreślić, że także w przypadku badań w ramach licencjatu A. Buczek i M. Handzlika, dr inż. Mariusz Mitoraj zawsze służył pomocą i uczestniczył w kształtowaniu/wpływał na koncepcję tych badań. Dodatkowo, podkreślam, że pierwsza wersja manuskryptu H8 została w całości (łącznie z opisem wyników badań moich studentów) przygotowana przez dr inż. Mariusza Mitoraja.

H9. S.K Kim, W.S Han, T.J. Kim, T.Y. Kim, S.W. Nam, M.P. Mitoraj, Ł. Piękoś, A. Michalak\*, S.J. Hwang, S. O. Kang\* “Palladium Catalysts for Dehydrogenation of Ammonia Borane with Preferential B-H Activation”, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9954.

W 2009 r. prof. Sang Ook Kang (Korea Universty, Chochiwon, obecnie Sejong City, Korea Pd.), z którym współpracowaliśmy nad badaniami związanymi z procesami polimeryzacji etylenu, zwrócił się do mnie z propozycją podjęcia nowych badań teoretycznych związanych z innymi zagadnieniami badanymi doświadczalnie w jego zespole. Podjęcie nowych tematów badawczych było celem dwutygodniowej wizyty dr inż. Mariusza Mitoraja (członka mojej grupy badawczej) w Korei jesienią 2009 r, w trakcie której zapoczątkował on tematykę związaną z teoretycznym opisem mechanizmu procesu dehydrogenacji borazanu. Badania związane z tym procesem stały się później podstawą trzech większych projektów/kontraktów badawczych z KIST (w. 20011-13), którymi kierowałem. Dr inż. Mariusz Mitoraj był głównym wykonawcą tych projektów, w całości wykonującym wszystkie obliczenia DFT w podejściu statycznym i w znacznym stopniu kształtującym koncepcję także całości badań wykonywanych w ramach wspomnianych projektów (wykraczających poza publikację H9); symulacje MD wykonywane były przez doktoranta Łukasza Piękosia. Trzon wyników teoretycznych przedstawionych w publikacji H9 stanowią właśnie wyniki uzyskane i zinterpretowane przez dr inż. Mariusza Mitoraja na podstawie jego obliczeń, potwierdzone później przez symulacje MD wykonane przez Łukasza Piękosia (których inicjatorem był także dr inż. Mariusz Mitoraj). Dodatkowo, podkreślam, że pierwsza wersja opisu badań teoretycznych w manuskrypcie H9 została w całości przygotowana przez dr inż. Mariusza Mitoraja.

---

H11. M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler\* „On the Nature of the Agostic Bond between Metal Centers and  $\beta$ -Hydrogen Atoms in Alkyl Complexes. An Analysis Based on the Extended Transition State Method and the Natural Orbitals for Chemical Valence Scheme (ETS-NOCV)”, *Organometallics*, **2009**, 28, 3727.

Publikacja H11 dotyczy zastosowania metody ETS-NOCV w opisie wiązań agostycznych w wybranych kompleksach metali przejściowych; pierwszy przykład opisu tego typu wiązania w oparciu o ETS-NOCV przedstawiony został przez dr inż. M. Mitoraja w pracy H1. Koncepcja badań przedstawionych w pracy H11 została opracowana przez dr inż. Mariusza Mitoraja, badania te zostały w całości wykonane przez niego podczas pobytu w Calgary. Mój udział ograniczony był do dyskusji wyników oraz manuskryptu, przygotowanego również przez dr inż. Mariusza Mitoraja.

Jednocześnie, jako opiekun naukowy dr inż. Mariusza P. Mitoraja na etapie jego pracy magisterskiej i doktorskiej oraz jako kierownik grupy badawczej w której Habilitant pracuje, pragnę wyrazić opinię, że jest on praktycznie już od dłuższego czasu w pełni samodzielnym naukowcem, niezależnie kształtującym swój profil badawczy i samodzielnie podejmującym współpracę z wieloma grupami naukowymi na świecie, zarówno teoretycznymi, jak i eksperymentalnymi. W mojej opinii faktyczna samodzielność naukowa dr inż. Mariusza P. Mitoraja w pełni zasługuje na jej formalne przypieczętowanie poprzez nadanie stopnia doktora habilitowanego nauk chemicznych i osobiście bardzo się cieszę z faktu złożenia przez niego wniosku w tej sprawie.



Prof. dr hab. Artur Michalak

## Oświadczenia współautorów do pracy H9

J|A|C|S  
COMMUNICATIONS

Published on Web 07/02/2010

### Palladium Catalysts for Dehydrogenation of Ammonia Borane with Preferential B–H Activation

Sung-Kwan Kim,<sup>†</sup> Won-Sik Han,<sup>†</sup> Tae-Jin Kim,<sup>†</sup> Tae-Young Kim,<sup>†</sup> Suk Woo Nam,<sup>†</sup> Mariusz Mitoraj,<sup>§</sup>  
Lukasz Piekoś,<sup>§</sup> Artur Michalak,<sup>\*§</sup> Son-Jong Hwang,<sup>||</sup> and Sang Ook Kang<sup>\*†</sup>

### Oświadczenie Prof. Sang Ook Kanga n/t jego wkładu do pracy H9:

---

#### Sang Ook Kang, Ph.D.

Professor of ADVANCED MATERIALS CHEMISTRY

Korea University

Tel: 8244-860-1334

Fax: 8244-860-1331

Email: sangok@korea.ac.kr



Department of  
ADVANCED MATERIALS CHEMISTRY  
2511 SEONGBU, SEOUL 139-700, KOREA

To whom it may concern,

Hereby I certify that the experimental work of the JACS paper (JACS, 2010, 132, 9954–9955) have been done in my group (Sung-Kwan Kim, Won-Sik Han, Tae-Jin Kim, Tae-Young Kim). The theoretical static DFT calculations on the mechanism of ammonia borane dehydrogenations as well as the ETS-NOCV analyses have been performed by Dr Mariusz Mitoraj (working in the Prof. Artur Michalak group).

Sincerely,

Sang Ook Kang



Oświadczenie prof. Artura Michalaka n/t jego wkładu do prac: H9, H1, H8 oraz H11:

Prof. dr hab. Artur Michalak  
Zakład Chemii Teoretycznej  
Wydział Chemii  
Uniwersytet Jagielloński  
ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków  
tel. +48-12-663-2217  
fax. +48-12-634-0515  
e-mail: [michalak@chemia.uj.edu.pl](mailto:michalak@chemia.uj.edu.pl)



UNIWERSYTET  
JAGIELLOŃSKI  
W KRAKOWIE

**KNOW** Krajowy Naukowy  
Ośrodek Wiodący

Kraków, 21 grudnia 2015

**Oświadczenie**

Wydział Chemii

W związku z wnioskiem **dr inż. Mariusza P. Mitoraja** o nadanie stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk chemicznych oświadczam, że **jego udział** w czterech publikacjach włączonych do cyklu stanowiącego podstawę osiągnięcia habilitacyjnego wymienionych poniżej, których jestem współautorem, **był zdecydowanie dominujący**, w zakresie przedstawionym w dokumentacji wniosku.

Bardziej szczegółowo poniżej odniosę się do mojego udziału do poszczególnych pracach:

H1. M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler\* "A Combined Charge and Energy Decomposition Scheme for Bond Analysis", *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 962.

Publikacja H1 dotyczy podstaw metody ETS-NOCV i jej zastosowań, w której dr inż. Mariusz Mitoraj uzupełnił opis wiązania chemicznego w oparciu o orbitale naturalne dla wartościowości chemicznej (NOCV) o ocenę energii poszczególnych składowych wiązania, poprzez rozkład energii oddziaływania orbitali z metody podziału energii oddziaływania ETS Zieglera-Rauka na przyczynki NOCV. Metoda opisu wiązania w oparciu o NOCV była przedmiotem rozprawy doktorskiej Mariusza Mitoraja, wykonywanej wcześniej (w l. 2003-2007) pod moją opieką. Połączenie opisu NOCV z metoda ETS było głównym celem wyjazdu dr inż. Mitoraja na staż podoktorski w zespole prof. Toma Zieglera (University of Calgary, 2008-2009). Badania przedstawione w pracy H1 zostały w całości wykonane przez dr inż. Mariusza Mitoraja podczas pobytu w Calgary, zarówno w zakresie rozwoju metody ETS-NOCV, jak i jej implementacji w programie ADF oraz przedstawionych w publikacji zastosowań. Mój udział w tej pracy ograniczony był do dyskusji z M. Mitorajem i T. Zieglerem dotyczących tego podejścia oraz do dyskusji manuskryptu, przygotowanego również przez dr inż. Mariusza Mitoraja.

ul. Ingardena 3

PL 30-060 Kraków

tel. +48(12) 633 63 77

fax +48(12) 634 05 15

H8. M. P. Mitoraj\*, M. Parafiniuk, M. Srebro, M. Handzlik, A. Buczek, A. Michalak „Applications of the ETS-NOCV method in description of chemical reactions”, *J. Mol. Model.* **2011**, 17, 2337.

Koncepcja tej publikacji powstała jako połączenie wyników badań związanych z opisem ETS-NOCV zmian struktury elektronowej wzdłuż ścieżek reakcji chemicznych, wykonywanych niezależnie, jako praca licencjacka wykonywana pod opieką dr inż. M. Mitoraja (M. Parafiniuk, dehydrogenacja borazanu) oraz dwie prace licencjackie pod moją opieką (A. Buczek, reakcja izomeryzacji HCN/CNH; M. Handzlik; reakcja cykloaddycji); później zdecydowaliśmy się dołączyć do manuskryptu również opis ścieżki wstawienia etylenu w procesie polimeryzacji (wyniki M. Srebro stanowiące niewielki wycinek badań z jej doktoratu pod moją opieką). Podkreślam, że w badaniach związanych z pracą M. Parafiniuk, planowanych i kierowanych w całości przez dr inż. M. Mitoraja nie uczestniczyłem w najmniejszym stopniu; rozumiem, że ta część publikacji jest spójna tematycznie z pozostałą zawartością rozprawy habilitacyjnej dr inż. Mariusza Mitoraja i wchodzi *de facto* w jej skład. Jednocześnie pragnę podkreślić, że także w przypadku badań w ramach licencjatu A. Buczek i M. Handzlika, dr inż. Mariusz Mitoraj zawsze służył pomocą i uczestniczył w kształtowaniu/wpływał na koncepcję tych badań. Dodatkowo, podkreślam, że pierwsza wersja manuskryptu H8 została w całości (łącznie z opisem wyników badań moich studentów) przygotowana przez dr inż. Mariusza Mitoraja.

H9. S.K Kim, W.S Han, T.J. Kim, T.Y. Kim, S.W. Nam, M.P. Mitoraj, Ł. Piękoś, A. Michalak\*, S.J. Hwang, S. O. Kang\* “Palladium Catalysts for Dehydrogenation of Ammonia Borane with Preferential B-H Activation”, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9954.

W 2009 r. prof. Sang Ook Kang (Korea Universty, Chochiwon, obecnie Sejong City, Korea Pd.), z którym współpracowaliśmy nad badaniami związanymi z procesami polimeryzacji etylenu, zwrócił się do mnie z propozycją podjęcia nowych badań teoretycznych związanych z innymi zagadnieniami badanymi doświadczalnie w jego zespole. Podjęcie nowych tematów badawczych było celem dwutygodniowej wizyty dr inż. Mariusza Mitoraja (członka mojej grupy badawczej) w Korei jesienią 2009 r, w trakcie której zapoczątkował on tematykę związaną z teoretycznym opisem mechanizmu procesu dehydrogenacji borazanu. Badania związane z tym procesem stały się później podstawą trzech większych projektów/kontraktów badawczych z KIST (w. 20011-13), którymi kierowałem. Dr inż. Mariusz Mitoraj był głównym wykonawcą tych projektów, w całości wykonującym wszystkie obliczenia DFT w podejściu statycznym i w znacznym stopniu kształtującym koncepcję także całości badań wykonywanych w ramach wspomnianych projektów (wykraczających poza publikację H9); symulacje MD wykonywane były przez doktoranta Łukasza Piękosia. Trzon wyników teoretycznych przedstawionych w publikacji H9 stanowią właśnie wyniki uzyskane i zinterpretowane przez dr inż. Mariusza Mitoraja na podstawie jego obliczeń, potwierdzone później przez symulacje MD wykonane przez Łukasza Piękosia (których inicjatorem był także dr inż. Mariusz Mitoraj). Dodatkowo, podkreślam, że pierwsza wersja opisu badań teoretycznych w manuskrypcie H9 została w całości przygotowana przez dr inż. Mariusza Mitoraja.

---

H11. M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler\* „On the Nature of the Agostic Bond between Metal Centers and  $\beta$ -Hydrogen Atoms in Alkyl Complexes. An Analysis Based on the Extended Transition State Method and the Natural Orbitals for Chemical Valence Scheme (ETS-NOCV)”, *Organometallics*, **2009**, *28*, 3727.

Publikacja H11 dotyczy zastosowania metody ETS-NOCV w opisie wiązań agostycznych w wybranych kompleksach metali przejściowych; pierwszy przykład opisu tego typu wiązania w oparciu o ETS-NOCV przedstawiony został przez dr inż. M. Mitoraja w pracy H1. Koncepcja badań przedstawionych w pracy H11 została opracowana przez dr inż. Mariusza Mitoraja, badania te zostały w całości wykonane przez niego podczas pobytu w Calgary. Mój udział ograniczony był do dyskusji wyników oraz manuskryptu, przygotowanego również przez dr inż. Mariusza Mitoraja.

Jednocześnie, jako opiekun naukowy dr inż. Mariusza P. Mitoraja na etapie jego pracy magisterskiej i doktorskiej oraz jako kierownik grupy badawczej w której Habilitant pracuje, pragnę wyrazić opinię, że jest on praktycznie już od dłuższego czasu w pełni samodzielnym naukowcem, niezależnie kształtującym swój profil badawczy i samodzielnie podejmującym współpracę z wieloma grupami naukowymi na świecie, zarówno teoretycznymi, jak i eksperymentalnymi. W mojej opinii faktyczna samodzielność naukowa dr inż. Mariusza P. Mitoraja w pełni zasługuje na jej formalne przypieczętowanie poprzez nadanie stopnia doktora habilitowanego nauk chemicznych i osobiście bardzo się cieszę z faktu złożenia przez niego wniosku w tej sprawie.



Prof. dr hab. Artur Michalak

Oświadczenie Prof. Sonjonga Hwanga n/t jego wkładu do pracy H9:



# CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY

DIVISION OF CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING, 210-41  
PASADENA, CALIFORNIA 91125

Sonjong Hwang, Ph. D.  
Director, Caltech Solid State NMR Facility

Ph) 626-395-2323  
Fax) 626-568-8743  
sonjong@cheme.caltech.edu

To Whom It may Concern:

Hereby I certify that the experimental work of the JACS article (JACS, 2010, 132, 9954–9955) has been performed collaboratively in research groups of Prof. Sang Ook Kang (Sung-Kwan Kim, Won-Sik Han, Tae-Jin Kim, Tae-Young Kim) at Korea University, Dr. Suk Woo Nam at Korea Institute of Science and Technology, and also my group (Dr. Son-Jong Hwang) at California Institute of Technology. The theoretical static DFT calculations on the mechanism of ammonia borane dehydrogenations as well as the ETS-NOCV analyses have been performed by Dr Mariusz Mitoraj (working in the Prof. Artur Michalak group).

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Sonjong Hwang".

Sonjong Hwang

Oświadczenie Dr Sung-Kwan Kima n/t wkładu do pracy H9:

Sung Kwan Kim, Ph. D.  
Manager, R&D center  
KUMHO POLYCHEM  
Tel) +82 042 712 2212  
Fax) +82 042 712 2230

To whom it may concern,

Hereby I certify that I have participated solely in the experimental part of our work in JACS paper (JACS, 2010, 132, 9954–9955); I was at that time in the group of Prof. Sang Ook Kang. My work was related to the development of Pd catalysts for dehydrogenation of ammonia borane (AB). I synthesized TM catalysts and carried out experiments for AB dehydrogenation and analysis of spent fuels. I discussed about the mechanism of AB dehydrogenation by TM catalyst with Dr. Mariusz Mitorja. It was performed that the theoretical static DFT calculations on the mechanism for AB dehydrogenation by homogeneous  $[Pd(MeCN)_4][BF_4]_2$  catalyst by Dr. Mariusz.

Sincerely,



Dr. Sung Kwan Kim

Oświadczenie Dr Won Shik Hana n/t jego wkładu do pracy H9:

Won-Sik Han, Ph.D.  
Assistant Professor  
Department of Chemistry, Seoul Women's University  
Seoul, Republic of Korea  
e-mail: wshhan@swu.ac.kr Tel. +82-2-970-5653



To whom it may concern,

Hereby I certify that I have participated only in the following experimental parts of our work in JACS paper (*J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 9954–9955);

1. Set up the apparatus and procedure for Pd(II) catalyzed ammonia borane dehydrogenation experiment.
2. Analysis of resulting gas components and H<sub>2</sub> generation kinetics.

I was at that time in the group of Prof. Sang Ook Kang.

Please do not hesitate to contact me if you require further information.

Sincerely,

Won-Sik Han

Oświadczenie Dr Tea-Jin Kima n/t jego wkładu do pracy H9:

To whom it may concern.

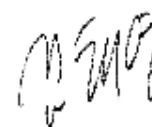
Hereby I certify that I have participated solely in the experimental part of our work in JACS paper (JACS, 2010, 132, 9954–9955) ; I was at that time in the group of Prof. Sang Ook Kang. I certify that my contribution to this communication was related to synthesis and characterization of chemical properties for developed Pd catalysts.

Dr Tae-Jin Kim



Oświadczenie Dr Tae-Young Kima n/t jego wkładu do pracy H9:

Hereby I certify that I have participated solely in the experimental part of our work in JACS paper (JACS, 2010, 132, 9954–9955) ; I was at that time in the group of Prof. Sang Ook Kang. My work was related to synthesize compounds.



Tae Young Kim

Oświadczenie mgr Łukasza Piękośa n/t jego wkładu do pracy H9:

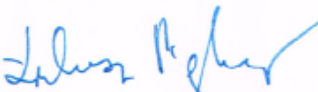
Oświadczam, że będąc doktorantem w Wydziale Chemii UJ wykonywałem, na prośbę dr Mariusza Pawła Mitoraja, obliczenia dynamiki molekularnej (CPMD) do następujących publikacji:

- 1) F. Sagan, Ł. Piękoś, M. Andrzejak, M. P. Mitoraj „From Saturated BN Compounds to Isoelectronic BN/CC Counterparts: An Insight from Computational Perspective” *Chemistry - A European Journal*, 2015, Volume 21, Issue 43, October 19, 2015, Pages: 15299–15307
- 2) Ł. Piękoś, M.P. Mitoraj „Theoretical Description of Dihydrogen/Hydride and Trihydride Molybdocene Complexes: An Insight from Static and Molecular Dynamics Simulations”, *Journal of Computational Chemistry* 2013, 34, 294.

Dodatkowo jestem współautorem pracy:

- 3) S.K Kim, W.S Han, T.J. Kim, T.Y. Kim, S.W. Nam, M.P. Mitoraj, Ł. Piękoś, A. Michalak\*, S.J. Hwang, S. O. Kang\* “Palladium Catalysts for Dehydrogenation of Ammonia Borane with Preferential B-H Activation”, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9954.

Oceniam, że w pracy (1) wyniki CPMD stanowią około 30% wszystkich wyników, natomiast w pracy (2) wyniki CPMD to około 50%. W przypadku pracy (3) moje symulacje CPMD pomogły generalnie zrozumieć mechanizm odwodornienia borazanu przez kompleksy metali przejściowych.

  
Łukasz Piękoś



Oświadczenie Dr Suk Woo Nama n/t jego wkładu do pracy H9:



September 10, 2015

To whom it may concern,

Hereby I certify that the experimental work of the JACS paper (JACS, 2010, 132, 9954–9955) have been done in the group of Prof. Sang Ook Kang (Sung-Kwan Kim, Won-Sik Han, Tae-Jin Kim, Tae-Young Kim) and also in my group. The theoretical static DFT calculations on the mechanism of ammonia borane dehydrogenations as well as the ETS-NOCV analyses have been performed by Dr. Mariusz Mitoraj (working in the group of Prof. Artur Michalak).

Sincerely,

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Suk Woo Nam', is positioned above the printed contact information.

Dr. Suk Woo Nam  
Director, National Agenda Research Division  
Korea Institute of Science and Technology  
Seoul 136-791, Korea  
Phone : +822-958-5201  
Fax : +822-958-5204

## Oświadczenia współautorów do pracy H10

ORGANOMETALLICS

Article

pubs.acs.org/Organometallics

Origin of Binding of Ammonia–Borane to Transition-Metal-Based Catalysts: An Insight from the Charge and Energy Decomposition Method ETS-NOCV

Monika Parafiniuk<sup>†,‡</sup> and Mariusz Paweł Mitoraj<sup>\*†</sup>

Oświadczenie mgr Moniki Parafiniuk n/t jej wkładu do pracy H10:

Kraków, dn. 19.08.2015

Niniejszym oświadczam, że w latach 2010-2012 Dr Mariusz Paweł Mitoraj był moim opiekunem naukowym (licencjat oraz magisterium). W tym czasie, pod kierownictwem Dr. Mitoraja, wykonywałam obliczenia/badania do następujących publikacji: *Organometallics* 2013, 32, 4103; *J Mol Model* 2014, 20, 2272 oraz *J Mol Model*, 2011, 17, 2337.

W publikacji *Organometallics* 2013, 32, 4103 oraz w *J Mol Model* 2014, 20, 2272, praktycznie wszystkie wyniki teoretyczne pochodzą z moich obliczeń. W pracy *J Mol Model*, 2011, 17, 2337 dokładnie 25% stanowią wyniki uzyskane przeze mnie (wyniki dotyczą aktywacji wiązania B-H przez katalizator irydowy). Pragnę podkreślić, że sam pomysł dotyczący podjętych tematów badań naukowych, redagowanie tekstu manuskryptów, jak również nowa implementacja rozkładu oddziaływania Pauliego w pakiecie ADF to w całości praca Dr. Mariusza Pawła Mitoraja.

  
Mgr Monika Parafiniuk

**Oświadczenia współautorów do pracy H11**

**ORGANOMETALLICS**

Article

Organometallics 2009, 28, 3727–3733 3727  
DOI: 10.1021/om900203m

**On the Nature of the Agostic Bond between Metal Centers and  $\beta$ -Hydrogen Atoms in Alkyl Complexes. An Analysis Based on the Extended Transition State Method and the Natural Orbitals for Chemical Valence Scheme (ETS-NOCV)**

Mariusz P. Mitoraj,<sup>a,b</sup> Artur Michalak,<sup>a</sup> and Tom Ziegler<sup>\*,b</sup>

*Prof. Tom Ziegler niestety zmarł 24 marca 2015 roku w Niemczech w wieku 69 lat – z tego powodu oświadczenie n/t jego wkładu w prace H11 nie jest zamieszczone*

Oświadczenie prof. Artura Michalaka n/t jego wkładu do prac: H11, H1, H8 oraz H9:

Prof. dr hab. Artur Michalak  
Zakład Chemii Teoretycznej  
Wydział Chemii  
Uniwersytet Jagielloński  
ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków  
tel. +48-12-663-2217  
fax. +48-12-634-0515  
e-mail: [michalak@chemia.uj.edu.pl](mailto:michalak@chemia.uj.edu.pl)



UNIWERSYTET  
JAGIELLOŃSKI  
W KRAKOWIE

**KNOM** | Krajowy Naukowy  
Ośrodek Wiodący

Kraków, 21 grudnia 2015

**Oświadczenie**

Wydział Chemii

W związku z wnioskiem **dr inż. Mariusza P. Mitoraja** o nadanie stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk chemicznych oświadczam, że **jego udział** w czterech publikacjach włączonych do cyklu stanowiącego podstawę osiągnięcia habilitacyjnego wymienionych poniżej, których jestem współautorem, **był zdecydowanie dominujący**, w zakresie przedstawionym w dokumentacji wniosku.

Bardziej szczegółowo poniżej odniosę się do mojego udziału do poszczególnych pracach:

H1. M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler\* "A Combined Charge and Energy Decomposition Scheme for Bond Analysis", *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 962.

Publikacja H1 dotyczy podstaw metody ETS-NOCV i jej zastosowań, w której dr inż. Mariusz Mitoraj uzupełnił opis wiązania chemicznego w oparciu o orbitale naturalne dla wartościowości chemicznej (NOCV) o ocenę energii poszczególnych składowych wiązania, poprzez rozkład energii oddziaływania orbitali z metody podziału energii oddziaływania ETS Zieglera-Rauka na przyczynki NOCV. Metoda opisu wiązania w oparciu o NOCV była przedmiotem rozprawy doktorskiej Mariusza Mitoraja, wykonywanej wcześniej (w l. 2003-2007) pod moją opieką. Połączenie opisu NOCV z metoda ETS było głównym celem wyjazdu dr inż. Mitoraja na staż podoktorski w zespole prof. Toma Zieglera (University of Calgary, 2008-2009). Badania przedstawione w pracy H1 zostały w całości wykonane przez dr inż. Mariusza Mitoraja podczas pobytu w Calgary, zarówno w zakresie rozwoju metody ETS-NOCV, jak i jej implementacji w programie ADF oraz przedstawionych w publikacji zastosowań. Mój udział w tej pracy ograniczony był do dyskusji z M. Mitorajem i T. Zieglerem dotyczących tego podejścia oraz do dyskusji manuskryptu, przygotowanego również przez dr inż. Mariusza Mitoraja.

ul. Ingardena 3

PL 30-060 Kraków

tel. +48(12) 633 63 77

fax +48(12) 634 05 15

H8. M. P. Mitoraj\*, M. Parafiniuk, M. Srebro, M. Handzlik, A. Buczek, A. Michalak „Applications of the ETS-NOCV method in description of chemical reactions”, *J. Mol. Model.* **2011**, 17, 2337.

Koncepcja tej publikacji powstała jako połączenie wyników badań związanych z opisem ETS-NOCV zmian struktury elektronowej wzdłuż ścieżek reakcji chemicznych, wykonywanych niezależnie, jako praca licencjacka wykonywana pod opieką dr inż. M. Mitoraja (M. Parafiniuk, dehydrogenacja borazanu) oraz dwie prace licencjackie pod moją opieką (A. Buczek, reakcja izomeryzacji HCN/CNH; M. Handzlik; reakcja cykloaddycji); później zdecydowaliśmy się dołączyć do manuskryptu również opis ścieżki wstawienia etylenu w procesie polimeryzacji (wyniki M. Srebro stanowiące niewielki wycinek badań z jej doktoratu pod moją opieką). Podkreślam, że w badaniach związanych z pracą M. Parafiniuk, planowanych i kierowanych w całości przez dr inż. M. Mitoraja nie uczestniczyłem w najmniejszym stopniu; rozumiem, że ta część publikacji jest spójna tematycznie z pozostałą zawartością rozprawy habilitacyjnej dr inż. Mariusza Mitoraja i wchodzi *de facto* w jej skład. Jednocześnie pragnę podkreślić, że także w przypadku badań w ramach licencjatu A. Buczek i M. Handzlika, dr inż. Mariusz Mitoraj zawsze służył pomocą i uczestniczył w kształtowaniu/wpływał na koncepcję tych badań. Dodatkowo, podkreślam, że pierwsza wersja manuskryptu H8 została w całości (łącznie z opisem wyników badań moich studentów) przygotowana przez dr inż. Mariusza Mitoraja.

H9. S.K Kim, W.S Han, T.J. Kim, T.Y. Kim, S.W. Nam, M.P. Mitoraj, Ł. Piękoś, A. Michalak\*, S.J. Hwang, S. O. Kang\* “Palladium Catalysts for Dehydrogenation of Ammonia Borane with Preferential B-H Activation”, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9954.


W 2009 r. prof. Sang Ook Kang (Korea Universty, Chochiwon, obecnie Sejong City, Korea Pd.), z którym współpracowaliśmy nad badaniami związanymi z procesami polimeryzacji etylenu, zwrócił się do mnie z propozycją podjęcia nowych badań teoretycznych związanych z innymi zagadnieniami badanymi doświadczalnie w jego zespole. Podjęcie nowych tematów badawczych było celem dwutygodniowej wizyty dr inż. Mariusza Mitoraja (członka mojej grupy badawczej) w Korei jesienią 2009 r, w trakcie której zapoczątkował on tematykę związaną z teoretycznym opisem mechanizmu procesu dehydrogenacji borazanu. Badania związane z tym procesem stały się później podstawą trzech większych projektów/kontraktów badawczych z KIST (w. 20011-13), którymi kierowałem. Dr inż. Mariusz Mitoraj był głównym wykonawcą tych projektów, w całości wykonującym wszystkie obliczenia DFT w podejściu statycznym i w znacznym stopniu kształtującym koncepcję także całości badań wykonywanych w ramach wspomnianych projektów (wykraczających poza publikację H9); symulacje MD wykonywane były przez doktoranta Łukasza Piękosia. Trzon wyników teoretycznych przedstawionych w publikacji H9 stanowią właśnie wyniki uzyskane i zinterpretowane przez dr inż. Mariusza Mitoraja na podstawie jego obliczeń, potwierdzone później przez symulacje MD wykonane przez Łukasza Piękosia (których inicjatorem był także dr inż. Mariusz Mitoraj). Dodatkowo, podkreślam, że pierwsza wersja opisu badań teoretycznych w manuskrypcie H9 została w całości przygotowana przez dr inż. Mariusza Mitoraja.

---

H11. M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler\* „On the Nature of the Agostic Bond between Metal Centers and  $\beta$ -Hydrogen Atoms in Alkyl Complexes. An Analysis Based on the Extended Transition State Method and the Natural Orbitals for Chemical Valence Scheme (ETS-NOCV)”, *Organometallics*, **2009**, 28, 3727.

Publikacja H11 dotyczy zastosowania metody ETS-NOCV w opisie wiązań agostycznych w wybranych kompleksach metali przejściowych; pierwszy przykład opisu tego typu wiązania w oparciu o ETS-NOCV przedstawiony został przez dr inż. M. Mitoraja w pracy H1. Koncepcja badań przedstawionych w pracy H11 została opracowana przez dr inż. Mariusza Mitoraja, badania te zostały w całości wykonane przez niego podczas pobytu w Calgary. Mój udział ograniczony był do dyskusji wyników oraz manuskryptu, przygotowanego również przez dr inż. Mariusza Mitoraja.

Jednocześnie, jako opiekun naukowy dr inż. Mariusza P. Mitoraja na etapie jego pracy magisterskiej i doktorskiej oraz jako kierownik grupy badawczej w której Habilitant pracuje, pragnę wyrazić opinię, że jest on praktycznie już od dłuższego czasu w pełni samodzielnym naukowcem, niezależnie kształtującym swój profil badawczy i samodzielnie podejmującym współpracę z wieloma grupami naukowymi na świecie, zarówno teoretycznymi, jak i eksperymentalnymi. W mojej opinii faktyczna samodzielność naukowa dr inż. Mariusza P. Mitoraja w pełni zasługuje na jej formalne przypięczętowanie poprzez nadanie stopnia doktora habilitowanego nauk chemicznych i osobiście bardzo się cieszę z faktu złożenia przez niego wniosku w tej sprawie.



Prof. dr hab. Artur Michalak

## Oświadczenia współautorów do pracy H12

### Theoretical Description of Dihydrogen/Hydride and Trihydride Molybdocene Complexes: An Insight from Static and Molecular Dynamics Simulations

Łukasz Piękoś and Mariusz Paweł Mitoraj\*

#### Oświadczenie mgr Łukasza Piękosia n/t jego wkładu do pracy H12:

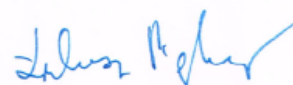
Oświadczam, że będąc doktorantem w Wydziale Chemii UJ wykonywałem, na prośbę dr Mariusza Pawła Mitoraja, obliczenia dynamiki molekularnej (CPMD) do następujących publikacji:

- 1) F. Sagan, Ł. Piękoś, M. Andrzejak, M. P. Mitoraj „From Saturated BN Compounds to Isoelectronic BN/CC Counterparts: An Insight from Computational Perspective” *Chemistry - A European Journal*, 2015, Volume 21, Issue 43, October 19, 2015, Pages: 15299–15307
- 2) Ł. Piękoś, M.P. Mitoraj „Theoretical Description of Dihydrogen/Hydride and Trihydride Molybdocene Complexes: An Insight from Static and Molecular Dynamics Simulations”, *Journal of Computational Chemistry* 2013, 34, 294.

Dodatkowo jestem współautorem pracy:

- 3) S.K Kim, W.S Han, T.J. Kim, T.Y. Kim, S.W. Nam, M.P. Mitoraj, Ł. Piękoś, A. Michalak\*, S.J. Hwang, S. O. Kang\* “Palladium Catalysts for Dehydrogenation of Ammonia Borane with Preferential B-H Activation”, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9954.

Oceniam, że w pracy (1) wyniki CPMD stanowią około 30% wszystkich wyników, natomiast w pracy (2) wyniki CPMD to około 50%. W przypadku pracy (3) moje symulacje CPMD pomogły generalnie zrozumieć mechanizm odwodornienia borazanu przez kompleksy metali przejściowych.

  
Łukasz Piękoś

Dr Mariusz Paweł Mitoraj

