



dr hab. Iwona Gulaczyk
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wydział Chemii
Zakład Chemii Kwantowej
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8
61-614 Poznań
tel: +48 61 829 1595

Poznań, dn. 28.06.2023

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Dawida Farona

pt.: „Projektowanie *in silico* związków o nietypowej stechiometrii zawierających metale alkaliczne i metale ziem alkalicznych”

Rozprawa doktorska Pana mgr. Dawida Farona została wykonana w Katedrze Chemii Teoretycznej, Pracowni Chemii Kwantowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego pod kierunkiem prof. dr hab. Iwony Anusiewicz.

Ocenę pracy wykonano na podstawie Uchwały Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Gdańskiego z dnia 17 maja 2023 oraz pisma z dnia 24 maja 2023 (L.dz. T000-WCh/IK-958/23) prof. UG dr hab. Zbigniewa Kaczyńskiego, Przewodniczącej Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne.

Recenzowana praca doktorska składa się z trzech spójnych tematycznie artykułów naukowych opublikowanych w latach 2019-2021, w *Journal of Molecular Modeling* – prace **P1** i **P2** oraz *Journal of Physical Chemistry A* – praca **P3**. Współczynniki oddziaływania tych czasopism wynoszą odpowiednio 2.177 i 2.944 (sumaryczny współczynnik IF = 7.298) i obydwa notowane są w wykazie Ministra Edukacji i Nauki z punktacją 40 i 100. W dwóch pierwszych publikacjach (**P1** i **P2**) Doktorant jest pierwszym autorem. Z formalnego punktu widzenia oceniana praca doktorska stanowi przewodnik po opublikowanych artykułach i zredagowana została na 71 stronach maszynopisu w skład którego wchodzi: streszczenie w

języku angielskim, streszczenie w języku polskim, spis treści, wstęp, cel pracy, metody badawcze, dyskusja wyników, uwagi końcowe, literatura cytowana w liczbie 185 odnośników. Na końcu pracy doktorskiej umieszczono tekst trzech publikacji naukowych, które wchodziły w skład rozprawy, oraz oświadczenia współautorów. Z deklaracji tych wynika, że Doktorant miał znaczący udział w przeprowadzeniu obliczeń oraz podczas analizy wyników. W tekście rozprawy zamieszczono 7 tabel i 9 rysunków.

Recenzowana przeze mnie praca doktorska traktuje o funkcjonalizacji wybranych układów chemicznych oraz przedstawia wyniki badań ich określonych właściwości fizykochemicznych, których dokonano przy użyciu metod obliczeniowych chemii kwantowej. Funkcjonalizacja ta dotyczyła 3 grup związków: tlenków metali przejściowych (FeO, NiO, CoO) o właściwościach magnetycznych przez atomy metali alkalicznych (Li, Na, Li₂ i Na₂), tlenków metali ziem alkalicznych (BeO, MgO i CaO) tlenkami metali alkalicznych (Li₂O, Na₂O i K₂O) oraz wodorków borowców (BH₃, AlH₃, GaH₃) atomami metali ziem alkalicznych (Mg i Ca).

We *Wstępie* Doktorant w sposób zwięzły i logiczny opisuje podstawowe prawa stechiometryczne jak prawo stałości składu, prawo stosunków wielokrotnych, prawo zachowania masy, teorię atomistyczną Daltona, czy elektronową teorię wiązań Lewisa. Przedstawione zostały także przykłady związków niestechiometrycznych oraz defekty prowadzące do ich powstawania, jak również pojęcie hiperwalencyjności, które stosuje się do opisu związków o nietypowej stechiometrii. W dalszej części *Wstępu*, Doktorant tłumaczy proces funkcjonalizacji cząsteczek oraz charakterystykę superatomów, w tym superalkaliów i superhalogenów, oraz przedstawia ich praktyczne zastosowanie.

W rozdziale drugim Doktorant przedstawia cel pracy, czyli projektowanie i weryfikację stabilności (geometrycznej, termodynamicznej i elektronowej) cząsteczek o nietypowej stechiometrii, w których liczba wiązań pomiędzy atomami przekracza tę wynikającą z typowej wartościowości pierwiastka. Doktorant opisuje trzy projekty, których wyniki są podstawą niniejszej rozprawy doktorskiej. Pierwsze zadanie polegało na funkcjonalizacji tlenków żelaza (II), kobaltu (II) i niklu (II) przy pomocy atomów litu i sodu oraz cząsteczkami Li₂ i Na₂. Zamiarem Doktoranta było zbadanie zmian we właściwościach magnetycznych i redukujących ww. tlenków na skutek przyłączenia najpierw jednego, a następnie drugiego atomu litowca.

Drugie zadanie dotyczyło ilościowej oceny zmiany właściwości kwasowo-zasadowych tlenków ziem alkalicznych MO, gdzie M=Be, Mg i Ca, które sfunkcjonalizowano tlenkami metali alkalicznych N₂O, gdzie N=Li, Na, K. Trzeci problem, jaki postawił przed sobą Doktorant, polegał na utworzeniu kompleksów z dwóch zamkniętopowłokowych układów o niewielkim powinowactwie do elektronu (układ składający się z atomu berylowca (M'=Mg, Ca) i wodoru borowca (MH₃; M=B, Al, Ga)) w celu sprawdzenia ich stabilności oraz określenia natury wiązania w kompleksie M'-MH₃. Dodatkowym założeniem było sprawdzenie możliwości utworzenia stabilnych elektronowo anionów [M'-MH₃]⁻. W ramach ww. celów głównych Doktorant wyszczególnia cele podrzędne, jak określenie najbardziej stabilnych izomerów zaprojektowanych systemów, wyznaczenie stabilności termodynamicznej struktur względem najbardziej prawdopodobnych procesów fragmentacji oraz charakterystykę określonych właściwości fizykochemicznych tychże układów.

Kolejny rozdział pracy doktorskiej, trzeci, poświęcony jest metodom badawczym stosowanym przez Doktoranta. Do obliczeń kwantowo-mechanicznych wykorzystywany był pakiet obliczeniowy Gaussian16, a do projektowania i wizualizacji badanych układów zastosowano odpowiednio oprogramowania Molden i ChemCraft. W przypadku pierwszego zadania, czyli badania tlenków metali przejściowych (FeO, CoO, NiO) sfunkcjonalizowanych metalami alkalicznymi (Li, Na), do optymalizacji geometrii i obliczeń częstości drgań harmonicznych wykorzystano metodę DFT/B3LYP z bazą funkcyjną 6-311+G(d). Metoda CCSD(T) z rozszerzoną bazą funkcyjną 6-311+G(3df) była następnie zastosowana do obliczeń energii elektronowych, które z kolei posłużyły do obliczenia wartości potencjałów jonizacji (AIP) oraz oceny stabilności termodynamicznej (zastosowano poprawkę termiczną oraz człon entropowy na poziomie B3LYP/6-311+G(d)). Stabilność termodynamiczna wszystkich badanych układów została potwierdzona poprzez analizę odpowiednich procesów fragmentacji i obliczonych energii swobodnych Gibbsa. Rozkład ładunku elektronowego oraz spinowe lokalne momenty magnetyczne uzyskano w wyniku analizy NBO. W celu zbadania kwasowości i zasadowości tlenków metali ziem alkalicznych (BeO, MgO, CaO) sfunkcjonalizowanych tlenkami metali alkalicznych (Li₂O, Na₂O, K₂O) wykorzystano do optymalizacji geometrii i obliczeń częstości drgań harmonicznych metodę MP2 z bazą funkcyjną aug-cc-pVTZ, podczas gdy do obliczenia energii elektronowych oraz własności

kwasowo-zasadowych (powinowactwo do protonu – PA, do jonu wodorkowego – HA, zasadowość w fazie gazowej – GPB i kwasowość w fazie gazowej - GPE) użyto metody CCSD(T) z tą samą bazą funkcyjną. Wartości energii elektronowych poprawiono o energię drgań zerowych, poprawkę termiczną i człon entropowy uzyskany metodą MP2 w warunkach standardowych. Dla obu metod, MP2 i CCSD(T), wszystkie orbitale zostały uwzględnione podczas wyznaczania efektów korelacyjnych. Stabilność termodynamiczna wszystkich badanych tlenków została potwierdzona poprzez obliczenie energii swobodnej Gibbsa dla odpowiednich reakcji rozpadu. Do obliczeń geometrii struktur równowagowych i harmonicznych częstości wibracyjnych kompleksów $M'-MH_3$ oraz ich anionów $[M'-MH_3]^-$, gdzie $M'=Mg, Ca$, a $M=B, Al, Ga$, użyto metody CCSD z bazą funkcyjną aug-cc-pVTZ dla B, Al, Ga, H i Mg, oraz bazy aug-cc-pVTZ-PP dla atomów Ca. Wartości energii elektronowych dla powyższych układów były obliczone metodą CCSD(T) z tą samą bazą funkcyjną. W przypadku obu metod również wszystkie orbitale zostały uwzględnione podczas wyznaczania efektów korelacyjnych. Na podstawie uzyskanych energii elektronowych obliczono powinowactwo do elektronu – AEA (dla struktur obojętnych). Wertykalne energie wiązania nadmiarowego elektronu – VDE (dla anionów) obliczono przy użyciu metody OVGf. Stabilność termodynamiczną badanych układów, podobnie jak w poprzednich pracach, potwierdzono poprzez obliczenie energii swobodnych Gibbsa dla najbardziej prawdopodobnych procesów fragmentacji bazując na obliczonych wcześniej wartościach energii elektronowych skorygowanych o energię drgań zerowych, poprawkę termiczną oraz człon entropowy. Analiza NBO została zastosowana do analizy rozkładu ładunków cząstkowych we wszystkich strukturach.

W dalszej części dysertacji - *Dyskusja wyników*, Pan mgr Dawid Faron przedstawia wyniki badań, które zostały opublikowane w trzech artykułach stanowiących podstawę Jego pracy doktorskiej. W pierwszej pracy, **P1**, dotyczącej domieszkania tlenków metali przejściowych (FeO, CoO i NiO) atomami litu i sodu, wykazano, iż dodanie jednego lub dwóch atomów Li lub Na prowadzi do utworzenia związków stabilnych termodynamicznie i znacznego wzrostu ich zdolności redukcyjnych. Badane układy, MON i MON_2 ($M = Fe, Co, Ni$; $N = Li, Na$), oraz odpowiadające im kationy, MON^+ i MON_2^+ , cechują bardzo niskie potencjały jonizacji. Adiabatyczne potencjały jonizacji dla cząsteczek MON są niższe o 2.6 do

3.1 eV w porównaniu do odpowiadających im niezmodyfikowanych tlenków metali przejściowych MO. W przypadku dołączenia drugiego atomu metalu alkalicznego do układu MON wartość potencjału jonizacyjnego staje się jeszcze niższa w porównaniu do niezmodyfikowanych cząsteczek MO. Można te cząsteczki zaliczyć do superalkaliów, gdyż charakteryzują się potencjałami jonizacji mniejszymi (3.96-4.85 eV) od potencjału jonizacji atomu sodu (5.14 eV). Właściwości magnetyczne zmodyfikowanych tlenków nie zmieniają się. Kolejna publikacja, **P2**, traktuje o funkcjonalizacji tlenków metali ziem alkalicznych (BeO, MgO, CaO) tlenkami metali alkalicznych (Li₂O, Na₂O, K₂O) w celu sprawdzenia jak zmieniają się ich katalityczne właściwości kwasowo-zasadowe. W wyniku przeprowadzonych przez Doktoranta obliczeń na tlenkach mieszanych MON₂O (gdzie M = Be, Mg, Ca; N = Li, Na, K) i ich protonowanych i uwodornionych odpowiednikach, [MON₂O]H⁺ i [MON₂O]H₂, okazuje się, że wszystkie badane układy są stabilne termodynamicznie, czyli zarówno pod względem rozpadu na dwa niezależne tlenki jak i procesów dehydrogenacji i dehydratacji. Zatem, biorąc pod uwagę właściwości katalityczne tlenków metali ziem alkalicznych, można przyjąć na podstawie uzyskanych wyników, iż tlenki mieszane mają cechy katalizatora odnawialnego. Obliczone zostały wartości powinowactwa do protonu (PA) i zasadowości w fazie gazowej (GPB) układów mieszanych MON₂O. Ilościowa analiza właściwości kwasowo-zasadowych tychże tlenków mieszanych prowadzi do następujących wniosków. Wartości PA i GPB są większe niż odpowiednie wartości charakteryzujące tzw. gąbkę protonową, czyli cząsteczkę 1,8-bis(dimetyloamino)naftalenu, zatem układy MON₂O można zaliczyć do grupy superzasad. Wzrost charakteru zasadowego modyfikowanych tlenków szacuje się na 6-26%, podczas gdy zdolność akceptorowa kationów [MON₂O]H⁺ w porównaniu do kwasowości [MO]H⁺ spada do 51%. W grupie wszystkich badanych cząsteczek, związkiem o największej zasadowości okazał się CaOK₂O, a odpowiadający mu kation [CaOK₂O]H⁺ charakteryzuje się najniższą kwasowością. Ostatnia publikacja Pana mgr Dawida Farona, **P3**, skupia się na funkcjonalizacji wodorków borowców (BH₃, AlH₃, GaH₃) atomami metali alkalicznych (Mg, Ca). Wykazano, iż wszystkie badane struktury typu M'-MH₃ (M'=Mg, Ca; M=B, Al, Ga) są stabilne termodynamicznie na skutek tworzenia się wiązania koordynacyjnego ns²→n'p, w którym donorem pary elektronowej, opisanej orbitalem s, jest atom Mg lub Ca, podczas gdy

akceptorem jest atom borowca, posiadający nieobsadzony orbital p (silniejsze wiązania tworzą się w przypadku związków zawierających Ca). Ponadto wykazano, że stabilność badanych układów wzrasta po przyłączeniu nadmiarowego elektronu. Zatem wiązanie $ns^2 \rightarrow n^1p$ powoduje w cząsteczce M^+-MH_3 odchylenie od płaskiej geometrii w kierunku piramidy trygonalnej fragmentu MH_3 , a tym samym zwiększa zdolność do przyłączania elektronu i powstania silnie związanego anionu $[M^+-MH_3]^-$.

W rozdziale piątym pracy doktorskiej zatytułowanym *Uwagi końcowe*, Autor podsumowuje swoje najważniejsze wyniki badań polegających na funkcjonalizacji ww. trzech różnych grup związków.

Cytowana literatura zebrana została w rozdziale szóstym. Należy zwrócić uwagę, iż liczba cytowanej literatury jest imponująca i świadczy o dużej znajomości tematu przez Doktoranta.

Warto też podkreślić w tym miejscu, że dorobek naukowy mgr. Dawida Faron nie ogranicza się tylko do publikacji przedstawionych w pracy doktorskiej. Wykazuje on jeszcze dwie prace o wysokich współczynnikach wpływu. W jednej z nich Doktorant jest pierwszym autorem korespondencyjnym: *Polyhedron*, 2019, 171, pp. 285–298. Drugi artykuł, którego Pan mgr Dawid Faron jest współautorem, został opublikowany w czasopiśmie *Frontiers in Chemistry*, 2022, 10, 863408 – wg punktacji ministerialnej obie publikacje oceniane są na 100 pkt.

Podsumowując, praca doktorska Pana Dawida Faron napisana jest bardzo starannie, czyta się ją dobrze. Cele badawcze są jasno sformułowane. Obliczenia kwantowo-chemiczne są właściwie zaplanowane i przeprowadzone. Sposób prezentacji wyników jest przejrzysty, najważniejsze osiągnięcia uwypuklone. Cel pracy doktorskiej został zrealizowany. Co więcej, otrzymane wyniki są, moim zdaniem, bardzo interesujące i mają potencjalnie duże zastosowanie.

Jednym z obowiązków recenzenta jest wskazanie pewnych niejasności lub kwestii dyskusyjnych. Ponieważ wyniki badań i ich nowatorskość zostały już poddane eksperckiej ocenie na etapie publikowania prac w czasopismach z listy filadelfijskiej, to zadanie to zostało mi znacznie ułatwione. Czytając przewodnik po publikacjach napotkałam kilka „literówek”,

które nie przeszkadzają w rozumieniu przedstawianych treści, zatem nie będę ich przytaczać. Lektura prac będących podstawą pracy doktorskiej skłania do zadania paru pytań natury poznawczej:

- 1) W publikacji **P1** optymalizacja geometrii badanych struktur oraz energie końcowe uzyskane zostały przy pomocy różnych metod. W przypadku energii elektronowej, użyto rozszerzonej bazy funkcyjnej, którą w formie uproszczonej zastosowano wcześniej do optymalizacji geometrii cząsteczki. W pracy **P2** i **P3** zastosowano różne metody i te same bazy. Czym się kierował Doktorant przy wyborze metod i baz do obliczeń? Jaki jest wpływ metody i bazy na dokładność uzyskanych wyników?
- 2) W pracy **P2** wartości swobodnych energii Gibbsa podane są do pierwszego miejsca po przecinku (Tabela 2), podczas gdy w pracy **P3** do drugiego miejsca po przecinku (Tabela 4 i Tabela 7). Czy jest to uzasadnione dokładnością zastosowanej metody?
- 3) Na koniec delikatna sugestia. W rozdziale *Metody badawcze*, w którym Doktorant opisuje metody obliczeniowe chemii kwantowej stosowane w swoich badaniach, pokusiłabym się o trochę więcej opisu/wstępu dotyczącego samych metod obliczeniowych, ich podziału itd.

W moim przekonaniu, przedłożona rozprawa doktorska Pana mgr. Dawida Farona spełnia wszystkie warunki określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz.U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.) i w związku z powyższym wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie mgr. Dawida Farona do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto stwierdzam, że uzyskane wyniki dowodzą, że Doktorant znacznie przyczynił się do poszerzenia wiedzy w zakresie projektowania nowych związków chemicznych o nietypowych właściwościach fizykochemicznych. Jednocześnie biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy wykonanych badań, liczbę i jakość publikacji stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej, zwracam się z uprzejmą prośbą do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego o rozważenie wyróżnienia dysertacji mgr. Dawida Farona.

Iwona Gulaczyk