

Uniwersytet Śląski
INSTYTUT CHEMII

40-006 Katowice, Szkolna 9, tel./fax +48(32)259-99-78, ich@us.edu.pl

Prof. dr hab. Monika Musiał
Instytut Chemii
Uniwersytet Śląski w Katowicach
ul. Szkolna 9
40-006 Katowice
e-mail: musial@ich.us.edu.pl

Katowice, 14 marca 2018

**Recenzja pracy doktorskiej magistra Marcina Czapl
zatytułowanej**

*„Ocena mocy i stabilności wybranych superkwasów Lewisa-Brønsteda przy
użyciu metod teoretycznych”*

przygotowanej pod opieką promotorską prof. dra hab. Piotra Skurskiego
na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego

Przedmiotem badań, których rezultaty zebrano w przedstawionej mi do recenzji pracy doktorskiej, była charakterystyka wybranych potencjalnych superkwasów Lewisa-Brønsteda na podstawie obliczeń metodami chemii kwantowej.

Praca doktorska składa się z dwóch części. Część merytorycznie najistotniejszą stanowi sześć prac, opublikowanych w renomowanych czasopismach, w których – jak wynika z załączonych oświadczeń – Doktorant ma dominujący udział; we wszystkich jest także pierwszym autorem. Drugą część, przedstawioną w języku polskim, stanowi komentarz do angielskojęzycznego zbioru publikacji. Składa się na niego sześć rozdziałów, z których pierwszy wprowadza czytelnika w tematykę pracy, m.in. prezentując grupę związków chemicznych będących przedmiotem badań. W rozdziale drugim Autor zdefiniował szeroko pojęty cel badań, natomiast rozdział trzeci w sposób zwięzły prezentuje stosowane metody obliczeniowe. Rozdział czwarty, dość istotny,

składa się z sześciu podrozdziałów, z których każdy nawiązuje do jednej ze wspomnianych wyżej publikacji, przedstawiając jej genezę, kontekst badawczy, najistotniejsze wyniki oraz konkluzje. Rozdział piąty zawiera całościowe podsumowanie wyników badań, a w szóstym zamieszczono spis literatury cytowanej w części opisowej (63 pozycje). Komentarz jest poprawnie zredagowany, przejrzyste napisany i zadowalająco spełnia rolę wprowadzenia do części merytorycznej.

Niezwykły postęp jaki dokonał się w dziedzinie technik komputerowych sprawił, że obliczenia kwantowochemiczne mogą dzisiaj dostarczać wielu cennych informacji o układach, dla których przeprowadzenie eksperymentu jest obecnie niemożliwe lub utrudnione ze względu na obecność niebezpiecznych reagentów albo zbyt kosztowne. Przewidywanie stabilności i właściwości struktur doświadczalnie jeszcze niedostępnych jest jednym z bardziej atrakcyjnych obszarów zastosowań metod chemii kwantowej. Praca doktorska mgra Marcina Czapli jest właśnie przykładem takiego wykorzystania metod chemii kwantowej i dotyczy modelowania nowych układów molekularnych, wykazujących właściwości superkwasowe, a dokładniej mówiąc - tworzenia modelowych struktur o takich właściwościach poprzez protonowanie odpowiednich anionów superhalogenowych.

Jako podstawowe parametry charakteryzujące moc i stabilność badanych superkwasów przyjęto energię oraz entalpię swobodną reakcji deprotonowania. Te dwie wielkości wyznaczono dla wszystkich badanych układów. Ponadto wyznaczono również energię wiązania nadmiarowego elektronu, reprezentowaną poprzez wartość wertykalnej energii odrywania elektronu (VDE), charakteryzującą odpowiednie aniony superhalogenowe. Generalnie superhalogeny charakteryzują się bardzo wysokimi wartościami powinowactwa elektronowego, dzięki czemu tworzą stabilne termodynamicznie aniony, których VDE osiąga bardzo wysokie wartości, nawet około 14 eV. Celem szczegółowym pracy była ocena mocy i stabilności superkwasów o wzorach ogólnych: $HA l_n F_{3n+1}$ ($n=1-4$), $HI n_n F_{3n+1}$, $HS n_n F_{4n+1}$, $HS b_n F_{5n+1}$, $HA u_n F_{5n+1}$ ($n=1-3$).

W obliczeniach przeprowadzonych dla każdej grupy rozważanych struktur można wyróżnić następujące etapy:

- optymalizacja geometrii (zrealizowana na poziomie drugiego rzędu rachunku zaburzeń Moellera-Plesseta (MP2) lub metodą DFT (Density Functional Theory) z funkcjonałem B3LYP
- wyznaczenie drugich pochodnych energii po współrzędnych (częstości wibracyjne) dla potwierdzenia, że wskazany stan stacjonarny stanowi minimum energetyczne, metody jak wyżej

- obliczenie energii VDE dla anionów rozważanych układów superhalogenowych (metoda OVGf (Outer Valence (electron) Green Function), wywodząca się z teorii funkcji Greena i sprowadzająca się do wyznaczania potencjału jonizacji anionu superhalogenowego
- wyznaczenie energii deprotonacji dla cząsteczki superkwasu metodą kwadratowego oddziaływania konfiguracji ze wzbudzeniami pojedynczymi i podwójnymi (QCISD) lub metodą sprzężonych klasterów z uwzględnieniem wzbudzeń pojedynczych i podwójnych oraz nieiteracyjnym włączeniem wzbudzeń potrójnych (CCSD(T))
- w niektórych przypadkach wyznaczono także energię fragmentacji związanej z oderwaniem od układu superkwasowego cząsteczek HF lub HCl. Metody analogiczne jak w przypadku obliczeń deprotonacji.

Wszystkie obliczenia wykonano przy użyciu pakietu GAUSSIAN09, a do konstrukcji badanych molekuł użyto programu MOLDEN.

W obliczeniach Autor zastosował bazy funkcyjne Pople'a oraz Dunninga typu *double* lub *triple zeta*, a dla cięższych atomów - efektywne potencjały rdzenia wraz z odpowiadającymi im bazami. W celu uzyskania wyników o wyższej dokładności rozbudowano standardowe bazy funkcyjne przez dodanie dodatkowych funkcji dyfuzyjnych.

Pierwsze doniesienie rozważające możliwość tworzenia superkwasów typu Lewisa-Brønsteda na drodze protonowania anionów superhalogenowych Autor zamieścił w pracy D1 (z listy prac włączonych do pracy doktorskiej), opublikowanej w *Chemical Physics Letters* w roku 2015. W artykule tym przeanalizowano własności superkwasów o wzorze ogólnym HA_lF_{3n+1} ($n=1-4$), powstałych przez protonowanie odpowiednich superhalogenowych prekursorów. Potwierdzona została również przewidywana korelacja pomiędzy mocą superkwasów a energią wiązania nadmiarowego elektronu przez aniony superhalogenowe, będące produktami ich dysocjacji. Ze wzrostem energii VDE (tj. wertykalnej energii odrywania elektronu) anionu superhalogenowego wzrasta kwasowość odpowiedniego superkwasu.

W kolejnej pracy, D2, opublikowanej w *Journal of Physical Chemistry A*, Doktorant zajął się modelowaniem superkwasów zawierających atomy indu oraz cyny i porównał otrzymane dla tych związków wyniki z obliczeniami dla grupy związków superkwasowych zawierających antymon. W tym przypadku również zaprojektowane połączenia wykazują cechy typowe dla superkwasów. Okazało się ponadto, że wyznaczone entalpie swobodne deprotonacji dla połączeń zawierających dwa lub trzy atomy antymonu przyjmują wyjątkowo niską wartość wskazując na wysoką moc kwasu.

W pracy D3 Doktorant przedstawił obliczenia dla hipotetycznych połączeń o strukturze superkwasów ale wprowadzając jako atomy centralne atomy pierwiastków z 1,2, 13 i 14 grupy układu okresowego. Z uzyskanych wyników widać, iż protonowanie anionów superhalogenowych nie jest metodą ogólną, mianowicie nie zawsze kończy się otrzymaniem superkwasów. M.in. większość struktur zawierających metale alkaliczne oraz atomy 14 grupy (węglowce) jako atomy centralne nie wykazuje własności superkwasowych. Czynnikiem warunkującym powodzenie w uzyskaniu odpowiedniego superkwasu zdeteminowane jest wyborem odpowiedniego prekursora superhalogenowego, starannie dobranego (tj. o odpowiednio dużej energii wiązania nadmiarowego elektronu) w celu uzyskania kwasu o pożądanej mocy.

Analiza właściwości superkwasów utworzonych na bazie atomów złota była przedmiotem kolejnej pracy, D4, opublikowanej w *International Journal of Quantum Chemistry*. Uzyskane wyniki wskazują, że można się spodziewać, iż połączenia takie mają szanse na zastosowanie, szczególnie związek o wzorze $HAuF_6$, który mógłby stać się alternatywą dla używanego obecnie w laboratoriach chemicznych $HSbF_6$.

Artykuł D5 poświęcony jest badaniom wpływu zwiększania liczby molekuł HF koordynujących kwasy Lewisa typu AlF_3 i GeF_4 na moc kwasową badanego układu superkwasowego. Zaobserwowano obniżenie wartości energii deprotonacji (a tym samym wzrost mocy powstającego superkwasu) przy zwiększeniu liczby koordynowanych grup fluorowodoru.

W ostatnim z artykułów (opublikowanym w *Physical Chemistry Chemical Physics*) Autor rozważa możliwość przyłączenia nadmiarowego elektronu do cząsteczki superkwasu i utworzenia anionu molekularnego $(HALF_4)^-$. Jednakże powstały układ jest niestabilny i dochodzi do reorganizacji struktury połączonej z rozpadem cząsteczki na anion $(AlF_4)^-$ oraz atom wodoru. Można więc mówić w tym przypadku o dysocjacyjnym przyłączaniu elektronu do cząsteczki superkwasu.

Podsumowując do najważniejszych osiągnięć doktoranta zaliczam:

- zidentyfikowanie ponad dwudziestu struktur, posiadających właściwości superkwasów Lewisa-Brønsteda
- zaproponowanie skutecznej metody określania stabilności i mocy rozważanych superkwasów
- uwypuklenie roli układów superhalogenowych i ich anionów przy tworzeniu struktur superkwasowych
- uwidocznienie korelacji pomiędzy energią deprotonacji cząsteczki superkwasu a wertykalnym potencjałem odrywania elektronu w odpowiednim anionie.

Rozprawę doktorską mgra Marcina Czapli oceniam bardzo pozytywnie. Wykonane obliczenia stanowią interesujący przykład zastosowania metod kwantowochemicznych do modelowania struktur o potencjalnie dużym znaczeniu w chemii doświadczalnej. Układy modelowe rozważane w niniejszej pracy doktorskiej mogą stanowić dobry punkt startowy do badań eksperymentalnych związanych z superkwasami. Wykonane obliczenia żadną miarą nie mogą być zaliczone do rutynowych. Rozległe, otwartopowłokowe struktury molekularne, zawierające atomy metali przejściowych, stanowią niejednokrotnie trudną do pokonania barierę w standardowych obliczeniach. Autor zaprezentował w pracy doktorskiej dobry warsztat badawczy, wykonane złożone obliczenia wymagały dobrej orientacji w dostępnych metodach obliczeniowych, w przydatności różnych typów baz funkcyjnych w dedykowanych obliczeniach oraz biegłości w wykonywaniu nietrywialnych obliczeń i interpretacji wyników.

W jednym miejscu zaobserwowałam małą nieścisłość, mianowicie przy opisie stosowanych metod, Autor klasyfikuje metodę QCISD jako metodę oddziaływania konfiguracji. Metoda QCISD, mimo mylącej nazwy, jest wariantem metody sprzężonych klastrów. Ale to drobne uchybienie w żadnym stopniu nie umniejsza mojej wysokiej oceny całości pracy doktorskiej.

Aby dopełnić jeszcze opisu sylwetki Doktoranta należy wspomnieć, iż na jego całkowity dorobek naukowy składa się siedemnaście publikacji, w tym piętnaście opublikowanych w czasopiśmie z listy filadelfijskiej. Jest on także laureatem licznych nagród, m. in. otrzymał stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego za wybitne osiągnięcia naukowe. Kierował również projektami badawczymi, m.in. pełnił funkcję kierownika w projekcie badawczym PRELUDIUM (przyznany w roku 2016) finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki.

Przechodząc do konkluzji stwierdzam, że dysertacja doktorska magistra Marcina Czapli spełnia bez zastrzeżeń warunki stawiane pracom doktorskim. W związku z powyższym zwracam się do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie magistra Marcina Czapli do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Równocześnie mając na uwadze wysoki poziom badań wchodzących w zakres recenzowanej pracy doktorskiej wnoszę o jej wyróżnienie w sposób przewidziany regulaminem czy też tradycją uczelni.

M. Muriał