



ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Tel. +(48 22) 343 32 24  
+(48 22) 343 20 00  
Fax +(48 22) 343 33 33  
+(48 22) 632 52 76  
E-mail: [ichf@ichf.edu.pl](mailto:ichf@ichf.edu.pl)

8 października 2019

Prof. dr hab. Marek Tkacz

Recenzja pracy doktorskiej mgr Hanny Tomkowiak:

**Wysokociśnieniowe zmiany oddziaływań międzycząsteczkowych w tiokarbamidach**

wykonana w Zakładzie Chemii Materiałów Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było zbadanie wpływu wysokiego ciśnienia na strukturalne własności tiomocznika i jego pochodnych ze szczególnym uwzględnieniem przekształceń wiązań wodorowych  $\text{NH}\cdots\text{S}$  i mezomerii układu  $(\text{HN})_2\text{C}=\text{S}$  występującej w tych związkach.

Tematyka pracy wpisuje się w najnowsze trendy badań strukturalnych związków organicznych dostarczających wiedzy o mechanizmach procesów zachodzących także w żywych organizmach pod wpływem ciśnienia i temperatury. Rezultaty takich badań pozwalają także na prognozowanie własności fizykochemicznych nowo otrzymywanych związków organicznych syntetyzowanych w ogromnych ilościach głównie na potrzeby farmacji i medycyny.

Badania wysokociśnieniowe związków organicznych przyciągają uwagę badaczy ze względu na różnorodność efektów wpływu ciśnienia na stosunkowo miękkie kryształy molekularne w porównaniu z kryształami związków nieorganicznych o siłach spójności zdominowanych przez wiązania kowalencyjne lub jonowe. Stosunkowo duże cząsteczki organiczne związane są w kryształach molekularnych relatywnie słabymi wiązaniami specyficznymi głównie wodorowymi, podatnymi na wpływ ciśnienia, więc rosnące z ciśnieniem oddziaływania odpychające mogą powodować zmiany struktury – zarówno w trakcie monotonicznego ściskania jak w przejściach fazowych – gdyż układy zawsze dążą do minimalizacji energii swobodnej Gibbsa.

Do badań wybrano tiomocznik, 1H-benzimidazolo-2-tion oraz imidazolidyno-2-tion, których struktury oparte są na wiązaniach wodorowych typu  $\text{NH}\cdots\text{S}$ . Wykonano badania ściśliwości kryształów tych związków metodą monokrystalicznej dyfrakcji rentgenowskiej w komorze diamentowej. Metody badań własności monokryształów są od wielu lat rozwijane w grupie prof. dr hab. Andrzeja Katrusiaka a ich efektywność jest udokumentowana wieloma nowatorskimi pracami publikowanymi w najlepszych czasopismach o zasięgu światowym. Także przedstawione w niniejszej pracy badania zostały opublikowane w trzech pracach:

**1. High-pressure transformations and the resonance structure of thiourea**

*J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 5064–5070

**2. High pressure effects on zwitterionic and thione mesomeric contributions in 2-benzimidazole-2-thione**

*J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 18830–18836

**3. Compression of hydrogen-bonded layers in imidazolidine-2-thione**

*Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 285–290.

Publikacje te składają się na pracę doktorską mgr Hanny Tomkowiak. Załączone prace poprzedzone zostały wprowadzeniem, metodologią badań, wynikami badań i podsumowaniem.

W części wprowadzenia Autorka opisała znaczenie ciśnienia, jako parametru fizykochemicznego w przyrodzie i jego roli w syntezie nowych materiałów i badaniach materii. W badaniach tych ogromną rolę odgrywają badania struktury materii w fazie skondensowanej, w których badania dyfrakcji rentgenowskie mają pierwszoplanowe miejsce. Monokrystaliczna dyfrakcja rentgenowska w warunkach wysokiego ciśnienia przy użyciu kowadeł diamentowych, jako rutynowa metoda badawcza w zespole prof. Andrzeja Katrusiaka, zastosowana została do realizacji celów badawczych mgr Hanny Tomkowiak. Jak się okazało tę trudną i złożoną metodologię mgr Hanna Tomkowiak opanowała w bardzo dobrym stopniu i uzyskała cały szereg nowych interesujących rezultatów.

W wysokociśnieniowych badaniach tiomocznika przeprowadzonych na wyhodowanych przez nią monokryształach tego związku bezpośrednio w kowadłach diamentowych potwierdzono istnienie przejścia fazowego w stosunkowo niskim ciśnieniu ok. 0.34 GPa. W tym ciśnieniu zaobserwowano nieciągłe zmiany wszystkich parametrów układu rombowego i tym samym nieciągłość objętości komórki elementarnej, jako funkcji ciśnienia. Ciekawym efektem wpływu ciśnienia jest zwiększenie trójkrotne objętości komórki elementarnej mocznika w wyniku tego przejścia fazowego. Na pierwszy rzut oka można by uznać, że jest to sprzeczne z zasadą Le Chateliera, według której niemożliwa jest przemiana indukowana ciśnieniem do fazy o wyższej objętości. W tym przypadku jest to usprawiedliwione zmianą

liczby koordynacyjnej z 4 do 12 a rzeczywista objętość nowej fazy liczonej na cząsteczkę mocznika zmniejszyła się o ok. 2%.

Przejście to interpretowano w oparciu o analizę wiązań wodorowych  $H\cdots S$  i  $N\cdots S$ , których zmiany obserwowano już przed przejściem fazowym, a które doprowadziły do destabilizacji struktury. Innym ciekawym spostrzeżeniem jest wzrost jednego z parametrów przy zwiększeniu ciśnienia określanym w literaturze, jako ujemna ściśliwość liniowa. W zakresie ciśnienia gdzie przewidywana jest druga przemiana indukowana ciśnieniem zaobserwowano jedynie niewielkie anomalie na zależnościach długości wiązań wodorowych od ciśnienia, co raczej nie wskazuje na powstanie nowej fazy. Obserwowano także wydłużenie długości wiązań  $C=S$  w cząsteczce tiomocznika oraz różnice długości wiązań  $C-N(1)H_2$  i  $C-N(2)H_2$ , które odzwierciedlają wzrastający z ciśnieniem wkład jego jonowych form mezomerycznych.

W pracy poświęconej wysokociśnieniowym własnościom 1H-benzymidazolo-2-tionu (BzImS) posiadającym w swojej budowie motyw tiomocznika, badano stabilności fazy otrzymanej w ciśnieniu atmosferycznym na monokryształach wyhodowanym *in situ* w kowadłach diamentowych. Dodatkowo badano rozszerzalność termiczną tego związku w celu weryfikacji reguły wiążącej wpływ ciśnienia i temperatury na własności strukturalne. Według tej reguły obniżenie temperatury i wzrost ciśnienia powinny podobnie wpływać na strukturę badanego związku.

Otrzymano monokrystały o strukturze jednoskośnej o symetrii grupy przestrzennej  $P2_1/m$ , które nie wykazywały tendencji do przemian fazowych do ciśnienia 2.58 GPa.

W porównaniu do tiomocznika BzIMS wykazuje dużo większą stabilność kryształów, co tłumaczono inną strukturą krystalograficzną, w której występują ograniczenia liczby stopni swobody sieci połączonych wiązaniami wodorowymi.

Podobnie jak w przypadku tiomocznika, dla 1H-benzymidazolo-2-tionu obserwowano istotny wpływ ciśnienia na elektronową strukturę mezomeryczną tego związku, który może występować w czterech formach: tionowej, dwóch równoważnych zwitterjonowych i tiolowej. W przeciwieństwie do tiomocznika wysokie ciśnienie redukuje udziały form zwitterjonowych i zwiększa udział formy tionowej 1H-benzymidazolo-2-tionu, na co wskazuje analiza długości wiązań  $S-C$  i  $C-N$  w układzie wiązań:  $S-C-N$ .

Pomiary rozszerzalności termicznej wykonane w zakresie temperatur 120-340 K okazały się nie potwierdzać reguły odwrotnego wpływu temperatury i ciśnienia na własności badanych kryształów do ciśnień ok. 1 GPa. Tłumaczono to powstawaniem naprężeń w kryształach pod wpływem ciśnienia, które modyfikują jego własności. Trzeba podkreślić, że obserwowane zjawisko dotyczy jedynie zmian określonych wiązań a nie całej komórki elementarnej BzImS

i dotyczy pewnych zakresów ciśnienia i temperatury. Pod tym względem BzImS jest kolejnym wyjątkiem od reguły zaproponowanej przez Grüneisena w 1908 roku.

Podobnie, badania imidazolidyno-2-tionu, posiadającego w swej strukturze także motyw tiomocznika, nakierowane były na badania wpływu ciśnienia na własności strukturalne monokryształów wyhodowanych w komorze diamentowej. Otrzymane wyniki świadczą o stabilności struktury do ciśnienia ok. 3 GPa. W porównaniu do 1H-benzimidazolo-2-tionu, także dla imidazolidyno-2-tionu reguła odwrotnego wpływu ciśnienia i temperatury nie jest spełniona, co wynika z danych otrzymanych w niniejszej pracy i danych literaturowych dla temperatury 150 K. Różnice długości wiązań S-C i C-N powodowane ciśnieniem były zbyt małe, aby określić zmiany udziałów form mezomerycznych tego związku. W przypadku tiomocznika i 1H-benzimidazolo-2-tionu ten wpływ ciśnienia był bardzo wyraźny. Ciekawą obserwacją jest fakt, że monokryształy tego związku są bardziej ściśliwe wzdłuż warstw tworzonych przez wiązania, NH-S a nie w kierunku prostopadłym do warstw gdzie wiązania te są słabsze.

Podsumowując, w pracy wykonano strukturalne badania wysokociśnieniowe metodą monokrystalicznej dyfrakcji rentgenowskiej dla trzech substancji o wspólnym elemencie budowy N-C=S, ale różnej strukturze krystalograficznej. Otrzymano wiele cennych informacji o roli wiązań wodorowych w budowie badanych kryształów i ich wpływie na własności elektronowe wybranych związków organicznych. Niewątpliwie rezultaty tych badań znajdą zastosowanie w projektowanych syntezach nowych związków organicznych o potencjalnych aplikacjach i badaniach różnych mechanizmów w żywych organizmach, w których wiązania wodorowe mają kluczowe znaczenie. Uważam, że z postawionych zadań badawczych mgr Hanna Tomkowiak wywiązała się ze wszech miar zadawalająco. Oprócz opanowania trudnej techniki kowadeł diamentowych, wykazała się także dużą biegłością w analizie otrzymanych dyfraktogramów, stosując cały szereg zaawansowanych programów komputerowych. Interpretacja otrzymanych wyników wskazuje na pełne zrozumienie oddziaływań w kryształach molekularnych a zwłaszcza bardzo ważnych z punktu widzenia struktury, wiązań wodorowych.

Podkreślić należy, że oprócz trzech prac składających się na niniejszą pracę doktorską mgr Hanna Tomkowiak jest współautorką jeszcze 6 publikacji w bardzo dobrych czasopiśmie. Dowodzi to jej dużego zaangażowania i dojrzałości naukowej pozwalającej rozwiązywać trudne eksperymentalnie zadania badawcze, co udokumentowała w swojej pracy.

Mam tylko kilka uwag o charakterze redakcyjnym. W punkcie 2 „Wprowadzenia” użyte jest obok komory wysokociśnieniowej wyrażenie: imadło diamentowe. W moim odczuciu jest to nazwa niefortunna. Różnica między imadłem a kowadłem jest taka, że imadło nie

multiplikuje nacisku, co jest cechą odwróconego kowadła. W języku angielskim używane jest wręcz wyrażenie, „opposite diamond anvil cell” oddające poprawnie zasadę działania tego urządzenia. Czasami pojawiają się niezręczne sformułowania typu: atom azotu.....jest donorem atomu wodoru (str. 34 wiersz 4) czy: wymiary niezależnych cząsteczek.....różnią się systematycznie (str. 47 wiersz drugi od dołu). Rysunek 4.3 jest mało czytelny. zwłaszcza w obszarze przejść fazowych.

Nazwa związku badanego w drugiej opublikowanej pracy: 2-benzimidazole-2-thione słusznie została zmieniona na bardziej poprawną: 1H-benzimidazole-2-thione zgodnie z rekomendacjami IUPAC.

Te drobne uwagi nie wpływają na moją bardzo pozytywną ocenę przedstawionej pracy, dlatego zważywszy na bardzo wysoki poziom naukowy, aktualność tematyki i umiejętne rozwiązanie trudnych zagadnień dotyczących oddziaływań międzycząsteczkowych, istotnych dla zrozumienia wielu procesów w ciele stałym wnoszę o jej wyróżnienie. Dodatkowym argumentem jest fakt, że pracę tą wykonała samodzielnie, jest pierwszym i jedynym, poza Promotorem, autorem trzech prac ujętych w rozprawie.

Stwierdzam, że praca doktorska mgr Hanny Tomkowiak „**Wysokociśnieniowe zmiany oddziaływań międzycząsteczkowych w tiokarbamidach**” spełnia kryteria określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (( Dz.U. Nr 65/2003 poz. 595).

Stawiam, więc wniosek o jej przyjęcie i dopuszczenie jej Autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

