

Prof. Janusz Lipkowski  
WMP UKSW  
Warszawa

Recenzja pracy doktorskiej pani **Hanny Tomkowiak**, zat. „*Wysokociśnieniowe zmiany oddziaływań międzycząsteczkowych w tiokarbamidach*”

Praca została wykonana w Zakładzie Chemii Materiałów Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, pod kierunkiem prof. Andrzeja Katrusiaka, uczonego o uznanej w świecie renomie w dziedzinie krystalografii wysokociśnieniowej. Promotorem pomocniczym była pani dr Anna Olejniczak.

Przedłożona do recenzji rozprawa składa się z trzech publikacji Doktorantki współautorskich z promotorem, w tym dwóch zamieszczonych w *Journal of Physical Chemistry C* oraz jednej w *Crystal Growth & Design*. Pani Tomkowiak przygotowała opis pracy w języku polskim, który poprzedza załączone kopie wspomnianych publikacji. Swoją ocenę rozpocznę jednak od podstawy pracy, czyli od prac opublikowanych. Doktorantka solidarnie z Promotorem oceniła swój wkład w te prace na 80% podając jednozdaniowe charakterystyki tego wkładu. Było to wykonanie całości prac doświadczalnych, od krystalizacji pod wysokim ciśnieniem, przez pomiary regtgenograficzne, rozwiązanie i udokładnienie struktury oraz przygotowanie publikacji. Rozumiem, że rola Promotora sprowadzała się do konsultacji wniosków oraz przygotowanych publikacji.

Praca nr, A, zatytułowana „*High Pressure Transformations and the Resonance Structure of Thiourea*” (J.Phys.Chem. C, 2018, 122, 5064-5070) poświęcona jest analizie zmian strukturalnych zachodzących w krystalicznym tiomoczniku pod wpływem wysokich ciśnień (do 0.64 GPa). Analiza oparta jest o własne badania doświadczalne 3 struktur pod ciśnieniami do 0.80 GPa. Istotą zachodzących zmian są modyfikacje bilansu energetycznego związanego z upakowaniem molekularnym i wiązaniami wodorowymi NH...S pod wpływem ciśnienia. Interesującym wnioskiem z tej pracy jest stwierdzenie, że wzajemne proporcje mezomerów pod wpływem ciśnienia ulegają zmianie, towarzysząc kompresji kryształu i związanym z tym transformacjom fazowym.

Druga praca (B) zamieszczona w J.Phys.Chem. („*High pressure effects on zwitterionic and thione mesomeric contributions in 2-benzimidazole -2-thione*”, 2017, 121, 18830-18836) zawiera bardzo zbliżone do A podejście koncepcyjne i dowodzi zmian proporcji mezomerycznych z zwiterjonowych do tionowych pod wpływem ciśnienia. Praca opiera się o doświadczalne wyznaczenie

struktury tytułowego związku pod 5 ciśnieniami, od 0.18 do 2.58 GPa. Precyzyjna analiza geometrii zbadanych struktur doprowadziła do wyżej wspomnianego wniosku.

Praca C, „*Compression of hydrogen bonded layers in imidazolidine-2-thione*” (Cryst. Growth.Des. 2019, 19, 285-290) zawiera wyniki doświadczalnej analizy tytułowego związku pod 5 ciśnieniami, od 0.19 do 2.80 GPa. Nie stwierdzono zmian fazowych w tym zakresie ciśnień, co Autorzy komentują w oparciu o rozważania o symetrii molekularnej pod wpływem ciśnienia rozszerzone na serię związków o analogicznej strukturze wiązań międzymolekularnych. Zaś w odniesieniu do badanego związku efekty ciśnieniowe powiązano z redukcją luk upakowania między warstwami. Stwierdzono także skrócenie niektórych odległości H...H w strukturze.

W sumie Doktorantka ma w wyżej wspomnianym dorobku publikacyjnym 13 struktur zbadanych pod wysokimi ciśnieniami, co jest wynikiem godnym zauważenia. Przypuszczam, że badania wymagały wielokrotnych prób, przez co dorobek 13 struktur istotnie multiplikuje się w części eksperymentalnej. Jeżeli się w rezultacie powiodło i to elegancko, to świadczy znakomicie o Doktorantce i ocenianym dorobku.

Interpretacja wyników doświadczalnych jest, w moim przekonaniu, bez zarzutu i w sumie te osiągnięcia stanowią wystarczającą podstawę do poparcia wniosku o nadanie pani Tomkowiak stopnia naukowego doktora w dziedzinie chemii. Zauważyłem też, że Doktorantka obaliła postulowaną przez Japończyków przemianę fazową tiomocznika do fazy VII, wyjaśniając ich obserwacje silnymi zmianami monotonicznymi

Dodam kilka uwag o tekście poprzedzającym kopie publikacji. Jest on skomponowany w sposób przypominający tradycyjne rozprawy doktorskie, a więc zaczyna się od wprowadzenia (a w nim informacje na temat wysokich ciśnień, oddziaływań międzycząsteczkowych oraz wyjaśnienie celu pracy). W kolejnym rozdziale Doktorantka omówiła metodykę badań, a tym komorę wysokociśnieniową, metodykę krystalizacji pod wysokim ciśnieniem, pomiar ciśnienia podczas pomiarów oraz wybrane zagadnienia metodyczne rentgenografii rentgenowskiej. Ten tekst nie budzi poważniejszych zastrzeżeń, nasunął mi kilka mniej istotnych uwag. Po pierwsze, wstęp jest napisany bardzo ciekawie, ale raczej chaotycznie. Przypisywanie Promotorowi wyznaczenia ciśnienia wewnątrzsłonecznego jest, jak sądzę, niezamierzonym komplementem. Zestawienie ciśnień wewnątrz gwiazd z tematyką rozprawy uważam ponadto za nieporozumienie gdyż, jak doskonale wiadomo, we wnętrzach gwiazd oddziaływania międzycząsteczkowe nie odgrywają żadnej roli. Wymieniając techniki eksperymentalne służące badaniom strukturalnym należało wspomnieć o spektroskopii NMR. Zaś krótki tekst o oddziaływaniach międzycząsteczkowych w warunkach wysokiego ciśnienia uważam za raczej niewystarczający.

Do pozostałych części tekstu wstępnego nie zgłaszam uwag. Jest to, w zasadzie, polskie tłumaczenie zasadniczych fragmentów publikacji współautorstwa pani Tomkowiak. Ładnie i obszernie ilustrowany (wzbogacony o ilustracje niepublikowane), także fotografiami wnętrza komory wysokociśnieniowej, z ukazaniem przebiegu wzrostu kryształów.

Podsumowanie jest dobrze zredagowane. Mam tylko dwie uwagi:

- nie zgadzam się z zestawieniem dwu raczej sprzecznych wniosków (str. 47): 'zmiany te są ...porównywalne z odchyleniami standardowymi..' oraz 'zaobserwowane zmiany wskazują..',

- prosiłbym o wyjaśnienie, najlepiej podczas obrony pracy, fragmentu części końcowej podsumowania: *'uzyskane przeze mnie wyniki wskazują na znaczenie dopasowania przestrzennego cząsteczek w tworzeniu solwatów* (str, 49). Jestem ciekaw na jakiej, konkretnie, podstawie Doktorantka wyprowadziła ten wniosek oraz jakie jest jego bliższe wyjaśnienie ?

Wprawdzie nie zmienia to ogólnej oceny rozprawy, ale warto w recenzji wspomnieć, że pani Tomkowiak jest współautorką ogółem 10 prac opublikowanych w czasopiśmie o znakomitym zasięgu międzynarodowym. Jest znakomitą przedstawicielką młodego pokolenia uczonych w dziedzinie krytalografii, o świetnych umiejętnościach doświadczalnych i interpretacyjnych. Jak już wspomniałem wcześniej, uważam, że praca doktorska pani Tomkowiak spełnia bez zastrzeżeń obowiązującą ustawę o stopniach i tytule naukowym. Wnoszę zatem o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie jej do publicznej obrony.

*Janusz Kiper*