



Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

Prof. dr hab. M. Tkacz

ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Tel. +(48 22) 343 3224
+(48 22) 343 20 00
Fax +(48 22) 343 33 33
+(48 22) 632 52 76
E-mail: ichf@ichf.edu.pl

Warszawa, 31.10.2016 r.

Recenzja pracy doktorskiej Ewy Patyk-Kaźmierczak „Pressure induced structural transformations of carbohydrate crystals” (Wysokociśnieniowe przemiany strukturalne kryształów węglowodanów) wykonanej w Zakładzie Chemii Materiałów Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Tematyka pracy mgr Ewy Patyk-Kaźmierczak odzwierciedla główny obszar zainteresowań grupy badawczej prof. dr hab. Andrzeja Katrusiaka dotyczący wpływu ciśnienia hydrostatycznego na strukturę krystalograficzną kryształów molekularnych. Zjawisko polimorfizmu spowodowane wpływem ciśnienia hydrostatycznego jest od lat intensywnie badane w grupie prof. Katrusiaka a efekty tych badań publikowane w najlepszych czasopismach mają ogromny wpływ na rozwój i znaczenie krystalograficznych metod poznawania materii. Badania takie pozwalają nie tylko na charakterystykę fizykochemiczną indukowanych ciśnieniem nowych faz krystalograficznych, ale także służą poznawaniu mechanizmów procesów zachodzących w różnego rodzaju kryształach. Są źródłem wielu informacji pozwalających między innymi na weryfikację obliczeń teoretycznych oraz przewidywania możliwości zastosowań praktycznych badanych materiałów, jako że odmiany polimorficzne charakteryzują się różnymi właściwościami fizycznym i chemicznymi. Zainteresowanie grupy prof. Katrusiaka nie ogranicza się jednak wyłącznie do otrzymywania nowych faz krystalicznych, badania ich struktury i własności fizykochemicznych, ale koncentruje się na mechanizmach zmian strukturalnych w związku ze specyfiką wiązań chemicznych występujących w tych strukturach. Jest to zadanie bardzo ambitne, ale pozwalające na znacznie szersze poznanie natury kryształów w porównaniu do powszechnie prowadzonych badań określających jedynie własności makroskopowe badanych obiektów.

Badania takie prowadzone przez grupę prof. Katrusiaka zarówno eksperymentalne jak i teoretyczne pozwalają na dokładny opis wiązań chemicznych zarówno silnych takich jak jonowe i kowalencyjne, ale także słabych na przykład wodorowych. Ten typ oddziaływań mający ogromne znaczenie zwłaszcza odnośnie organizmów roślinnych czy zwierzęcych jest obiektem badań ogromnej ilości badaczy na Świecie. W budowie kwasów rybonukleinowych mających kapitalne znaczenie w przekazywaniu cech dziedzicznych i kierowaniu syntezą białek zasadniczymi oddziaływaniami są właśnie wiązania wodorowe.

Celem pracy mgr Ewy Patyk-Kaźmierczak były wysokociśnieniowe badania strukturalne wybranych monocukrów ze względu na ich znaczenie biologiczne i ciekawą budowę cząsteczki, na którą składa się kilka grup wodorotlenowych. Obecność tych grup jak również grupy aldehydowej (badane cukry to aldozy) gwarantuje nie tylko różnorodność izomerii optycznej, ale także możliwość tworzenia różnorodnych sieci oddziaływań międzycząsteczkowych. Znakomita większość tych oddziaływań to wiązania wodorowe. Do badań zostały wybrane kryształy α -D-glukozy, α -D-mannozy oraz β -D-mannozy oraz DL-rybozy. Trzy pierwsze cukry to heksozy a czwarta ryboza jest pentozą. Wybór obiektów badań nie był przypadkowy. Trzy pierwsze cukry nie były dotychczas badane w warunkach wysokich ciśnień natomiast celem badań DL-rybozy było porównanie ze znanymi odmianami polimorficznymi tego cukru w celu ustalenia warunków krystalizacji.

Do badań wykorzystano bogate doświadczenie badawcze grupy prof. Katrusiaka w zakresie pomiarów rentgenowskich na monokryształach w kowadełkach diamentowych. W tym momencie należy podkreślić, że Doktorantka zdobyła wiedzę w tym obszarze w trakcie wykonywania pracy magisterskiej w grupie prof. Katrusiaka osiągając bardzo interesujące wyniki, zwłaszcza dotyczące sacharozy, czego efektem o ogromnym naukowym znaczeniu była praca w *Angewandte Chemie International Edition* gdyż dotychczas powszechnie uważano, że sacharoza nie doznaje przejść fazowych pod ciśnieniem.

Praca przedstawiona jest w nowoczesnej formie. Ma przejrzystą formę i napisana jest w języku angielskim. Składa się z wprowadzenia, opisu narzędzi badawczych, rezultatów i podsumowania, także w języku polskim. Alfabetyczny spis literatury zawiera 143 pozycji dobranych właściwie do prowadzonych badań i potrzeb ich interpretacji.

W pracy zamieszczone są trzy prace opublikowane w bardzo dobrych czasopismach ściśle związane z wysokociśnieniową tematyką pracy, czwarta dotycząca krystalizacji rybozy z pozoru wykracza poza zakres określony tą tematyką. W moim rozumieniu praca ta została włączona do pracy doktorskiej z uwagi na potrzebę zrozumienia roli wiązań wodorowych

determinujących strukturę krystalograficzną badanych obiektów. Ryboza występuje w warunkach normalnych w kilku odmianach polimorficznych jako jedyny cukier prosty.

Pomiary wysokociśnieniowe zostały przeprowadzone przy pomocy dyfraktometru czterokołowego z zastosowaniem promieniowania rentgenowskiego lampy molibdenowej lub synchrotronowego. Kryształy do badań były otrzymywane poprzez krystalizację bezpośrednio w kowadełkach diamentowych lub tradycyjnie przez krystalizację większych ilości monokryształów tradycyjnymi metodami. Do akwizycji widm rentgenowskich i do ich opracowań używano zaawansowanych programów komputerowych zapewniających wysoką, jakość otrzymanych wyników.

W oparciu o dane doświadczalne i obliczenia teoretyczne przeprowadzono szczegółową analizę zależności długości wiązań wodorowych od ciśnienia.

Głównym osiągnięciem pracy jest odkrycie dwóch nowych odmian polimorficznych cukrów a mianowicie wysokociśnieniowych faz α -D-glukozy i β -D-mannozy. Trzeci badany cukier α -D-mannoza okazał się stabilny ciśnieniowo. Jest zastanawiające, że α -D-mannoza pomimo takiej samej symetrii krystalograficznej nie ulega przemianie strukturalnej do ciśnień 10 GPa mimo w β -D-mannozie transformacja taka jest obserwowana przy bardzo niskim ciśnieniu a mianowicie 1.95 GPa. Wyjaśnienia braku przemiany strukturalnej indukowanej ciśnieniem obecnością w komórce elementarnej więcej niż jednej cząsteczki nie wydały mi się w pełni przekonujące.

Obserwowane przemiany strukturalne nie mają cech tradycyjnych, powszechnie znanych indukowanych ciśnieniem przejść fazowych pierwszego rodzaju, gdzie obserwuje się zmianę struktury krystalograficznej i zmianę objętości. Nowe fazy obserwowane w recenzowanej pracy mają inny charakter - są to przemiany izostrukuralne mimo dość istotnych zmian budowy komórek elementarnych. Takie przejścia są znacznie trudniejsze do identyfikacji i badań.

Wyznaczone zostały parametry sieciowe, objętości komórek elementarnych i ich zmiany spowodowane przejściami fazowymi badanych materiałów w funkcji ciśnienia. Są to dane dotychczas nieznanne a bardzo ważne dla poznania własności jednych z najważniejszych związków w przyrodzie. Jednakże w moim przekonaniu najważniejszym osiągnięciem pracy jest szczegółowa analiza oddziaływań międzycząsteczkowych w badanych cukrach. Analiza ta pokazała, że bardzo duże znaczenie w tych oddziaływaniach mają nie tylko kontakty OH--O, co było łatwe do przewidzenia, ale także kontakty CH---O znacznie słabsze, co powodowane jest silnym wiązaniem węgiel – wodór.

Bardzo interesująca, chociaż niezbyt dobrze wyeksponowana jest obserwacja zmian parametrów sieciowych pod wpływem ciśnienia.

Intuicyjnie, i do niedawna powszechnie akceptowalne podejście mówi, że wpływ ciśnienia hydrostatycznego powoduje zmniejszenie parametrów komórki elementarnej we wszystkich kierunkach krystalograficznych, oczywiście w różnym stopniu, ale tak, aby faza wysokociśnieniowa miała objętość niższą do wyjściowej, co jest warunkiem stabilności termodynamicznej. W ostatnich dekadach zaobserwowano zjawisko tzw. „negative linear, compressibility” czyli ujemnej ściśliwości w określonych kierunkach krystalograficznych. Obecnie lista materiałów demonstrujących to zjawisko ograniczona jest do niewielkiej liczby stosunkowo mało znanych faz krystalicznych głównie polimerów i materiałów o charakterze biologicznym. W niektórych przypadkach zjawisko to jest interpretowane, jako wynik specyficznych oddziaływań o charakterze wiązań wodorowych.

Jak przedstawiono w Tabeli 1 parametr b zarówno w przypadku α -D-glukozy jak i β -D-mannozy zwiększa się w fazach wysokociśnieniowych. Szczególnie widać to w przypadku β -D-mannozy gdzie wzrost ten wynosi ponad 10 procent. W moim przekonaniu makroskopowe obserwacje optyczne zmiany kształtu kryształu są także przejawem tego zjawiska. Autorka zauważa ten aspekt, chociaż nie nazywa go po imieniu.

Czwartym badanym cukrem była DL-ryboza, cukier o istotnym znaczeniu w chemii organizmów żywych, ale jak napisałem wyżej ma ona charakter raczej podstawowych badań strukturalnych mających na celu zrozumienie mechanizmów krystalizacji w układach gdzie wiązania wodorowe mają decydujące znaczenie.

Z obowiązków recenzenta wypada znaleźć jakieś niedociągnięcia. Jedno dotyczy stwierdzenia, że w przemianach badanych cukrów jak i w sacharozie mimo różnic w ciśnieniach przejść obserwuje się spadek objętości. Nie widzę związku, a przemiana indukowana ciśnieniem zawsze manifestuje się spadkiem objętości, co wynika z warunku stabilności termodynamicznej. Jak dotąd ten warunek nie został obalony.

Drugie dotyczy opisu eksperymentu, w którym Autorka napisała, że stosowała promieniowanie rentgenowskie i synchrotronowe. W moim pojęciu w obu przypadkach Autorka stosowała promieniowanie rentgenowskie, chociaż synchrotron oferuje znacznie szerszy niż tylko rentgenowski zakres promieniowania. Przy okazji, ani w publikacji ani w pracy nie znalazłem długości fali rentgenowskiego promieniowania synchrotronowego użytego w pomiarach.

W mojej opinii mgr Ewa Patyk-Kaźmierczak wywiązała się wzorowo z postawionego jej zadania badawczego odnośnie wpływu ciśnienia hydrostatycznego na własności wiązań chemicznych oraz efektów tych oddziaływań na możliwą interpretację zmian budowy krystalograficznej kryształów wybranych monocukrów. Autorka wykazała się znakomitymi umiejętnościami eksperymentalnymi i wysoką dojrzałością w interpretacji otrzymanych wyników. Jej naukowy dorobek, na który składa się 6 prac opublikowanych w czasopiśmie o wysokim współczynniku wpływu i jednej wysłanej do druku, świadczy o dużych uzdolnieniach naukowych. Daje to podstawy do nadziei na jej duże sukcesy w działalności naukowej w przyszłości.

Stwierdzam, że praca doktorska mgr Ewy Patyk-Kaźmierczak zatytułowana: „Pressure induced structural transformations of carbohydrate crystals” 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.

Prof. dr hab. Marek Tkacz