



**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Pauliny Klimentowskiej
pt. „Krystalochemia wybranych kwasów fenylboronowych i ich kompleksów”**

Rozprawa doktorska Pani mgr Pauliny Klimentowskiej została przygotowana pod kierunkiem Pana prof. dra hab. Michała K. Cyrańskiego. Przedstawia ona opis struktur krystalicznych i molekularnych wybranych kwasów fenylboronowych i ich związków kompleksowych oraz analizę wpływu różnych czynników na architekturę badanych kryształów.

Rozprawa doktorska Pani mgr Pauliny Klimentowskiej liczy 176 stron. Zawiera 76 rysunków, 35 tabel, 144 odnośniki literaturowe oraz dodatek ze szczegółowymi danymi eksperymentalnymi i strukturalnymi. Do rozprawy dołączona jest płyta CD z plikami *cif*.

We wprowadzeniu Doktorantka podała najważniejsze informacje na temat wybranych związków boru, ze szczególnym uwzględnieniem zastosowań kwasów fenylboronowych w chemii organicznej, medycynie i farmacji. Przedstawiła krótką charakterystykę m.in. wiązań wodorowych i oddziaływań van der Waalsa. To właśnie wiązania wodorowe były podstawą analizy struktur wyznaczonych przez Doktorantkę. Omówiła tworzenie się dimerów oraz ich organizację w wyższe układy w kryształach wielu znanych kwasów fenylboronowych. Podała wybrane dane dotyczące ok. dwustu struktur kwasów fenylboronowych zawartych w *Cambridge Structural Database*.

Następnie Doktorantka przedstawiła w zwięzły sposób cele pracy oraz metodykę badań krystalograficznych, po czym przeszła do opisu i dyskusji uzyskanych wyników.

Głównym celem pracy doktorskiej była analiza budowy wewnętrznej kryształów kwasów fenylboronowych oraz ich kompleksów pod kątem oceny wpływu na ową budowę następujących czynników: labilność grupy boronowej, konformacja grup hydroksylowych, właściwości atomu boru i jego ewentualne oddziaływania z atomami sąsiednich cząsteczek, obecność podstawników przy pierścieniu benzenowym oraz obecność cząsteczek wody krystalizacyjnej. Doktorantka postawiła sobie również dwa dodatkowe cele: (a) zaprojektowanie i otrzymanie kryształów, w których cząsteczki kwasu nie tworzyłyby dimerów i większych układów oraz (b) otrzymanie i analiza strukturalna kompleksów kwasów fenylboronowych z aminokwasami i ich analogami.

Pani mgr Paulina Klimentowska przedstawiła w pracy 37 struktur krystalicznych wyznaczonych przez siebie, w tym 32 struktury kwasów fenyloboronowych i ich związków kompleksowych, co uważam za bardzo dobry rezultat.

Wyniki badań krystalograficznych Doktorantka przedstawiła w trzech rozdziałach poświęconych odpowiednio kwasom fenyloboronowym charakteryzującym się konformacją *syn-anti*, *anti-anti* i związkom kompleksowym o konformacji *syn-syn*. Opis wyznaczonych struktur przebiegał zazwyczaj według następującego schematu: podanie symetrii kryształu, zawartości niezależnej części komórki elementarnej, wzajemnej orientacji grupy boronowej i pierścienia fenylowego, omówienie motywów tworzonych przez wiązania wodorowe i inne oddziaływania. Doktorantka analizowała ułożenie cząsteczek w dimery oraz w wyższe konglomeraty w postaci łańcuchów, wstęg, warstw i trójwymiarowych sieci. Podkreśliła różną rolę cząsteczek wody w analizowanych kryształach. Opis struktur zawsze był zobrazowany rysunkami i tabelami. Warto dodać, że dołączone pliki *cif* umożliwiają wykonywanie również dodatkowych rysunków i obliczanie wartości dodatkowych parametrów geometrycznych.

Najczęściej spotykanym podstawowym motywem strukturalnym w badanych kryształach kwasów fenyloboronowych był dimer. Występował on w 17 przypadkach na 24. Konformacja *syn-anti*, będąca warunkiem koniecznym (ale nie warunkiem wystarczającym) występowania dimerów w kwasach fenyloboronowych pojawiła się w 19 strukturach. W kryształach kwasu 2,6-dimetoksyfenyloboronowego (20b) powtarzającym się motywem były trimery łączące się we wstęgi, aczkolwiek druga odmiana polimorficzna tego związku (20a) charakteryzowała się występowaniem dimerów. Sądzę, że w pracy przydałaby się informacja na temat częstości występowania konformacji *syn-anti* oraz dimerów dla kwasów fenyloboronowych znajdujących się w *Cambridge Structural Database*.

Doktorantka zaobserwowała osłabienie wiązań wodorowych w analizowanych dimerach powodowane przez wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe. Wprowadzenie podstawników alkoksylowych w obie pozycje *orto* doprowadziło do otrzymania dwóch struktur złożonych z monomerów niepowiązanych ze sobą wiązaniami wodorowymi (21b i 22). Warto dodać, że struktury krystaliczne kwasów 2,6-dialkoksyfenyloboronowych nie były wcześniej znane.

Na podstawie obliczeń kwantowo-mechanicznych Pani mgr Paulina Klimentowska oszacowała energię wiązań wodorowych dla różnych motywów owych wiązań w kwasach alkoksy- i dialkoksyfenyloboronowych. Uzyskała zbliżone wartości energii, czym wytłumaczyła różnorodność schematów oddziaływań międzycząsteczkowych w badanych kryształach. Otrzymane wyniki powiązała przede wszystkim z dużą labilnością grupy boronowej. Wartości kąta pomiędzy grupą boronową i pierścieniem fenylowym w strukturach wyznaczonych przez Doktorantkę zawierały się w przedziale 0 – 90°, aczkolwiek w większości przypadków były poniżej 30°. Podobny zakres kątowy Doktorantka zaobserwowała dla kwasów fenyloboronowych znajdujących się w *Cambridge Structural Database*.

Za bardzo istotną uważam część rozprawy dotyczącą kompleksów kwasów fenyloboronowych z aminokwasami, w której Pani mgr Paulina Klimentowska pokazała, że w kryształach badanych związków kompleksowych występują dimery utworzone za pomocą wiązań wodorowych pomiędzy grupą boronową a grupą karboksylanową. Doktorantka

zauważyła, że taki motyw był dominujący również w roztworach badanych związków. Motyw ten jest alternatywny w stosunku do opisanego wcześniej w literaturze.

Interesujący był również fragment pracy, w którym Pani mgr Paulina Klimentowska wyjaśniła odmienny schemat oddziaływań międzycząsteczkowych w dwóch kryształach (27 i 29) odwołując się do odmiennych właściwości elektronowych podstawników.

Struktury kryształów zostały wyznaczone przez Doktorantkę w prawidłowy sposób, tym nie mniej można by jeszcze udoskonalić kilka z nich.

1. W strukturze (6) występuje nieuporządkowanie podstawnika znajdującego się przy pierścieniu benzenowym. Sądzę, że model struktury zyskałby w przypadku zastosowania więzów (*restraints*) na wartości parametrów przemieszczenia atomów C7d i C7e. Ciekawa jestem, czy Doktorantka próbowała takie więzy uwzględnić.
2. W przypadku struktury (5), (11), oznaczonej jako (14) w tabeli D.23, oraz (15) nie było potrzeby wykonywania poprawek na ekstynkcję.
3. Dla struktury (13), oznaczonej jako (12) w *Dodatku*, stosunek maksymalnej zmiany parametru udokładnianego w ostatnim cyklu do wartości niepewności standardowej ma wysoką wartość. Zastanawia mnie, czy udokładniany parametr wykazywał tendencję do oscylacji, czy raczej należało zastosować jeszcze kilka cykli udokładnienia.

Dane strukturalne zostały zaprezentowane w poprawny sposób. Zdarzyły się jednak nieliczne potknięcia.

1. W tabeli 9.1.3.a występuje pomyłka dotycząca nazw atomów donora i akceptora oraz geometrii wiązań wodorowych.
2. Dane liczbowe podane na str. 82 nie są zgodne z danymi liczbowymi w tabeli 9.2.2.a.
3. Nie jest jasne dlaczego w tabeli D.37 podano dwie wartości kąta O(2)-C(21)-C(22) i dwie wartości kąta C(2)-O(2)-C(21)-C(22). Rysunek 53 i dane zawarte w pliku *cif* nie wyjaśniają tego faktu.
4. Termin „elipsoidy drgań termicznych” w podpisach rysunków proponuję zastąpić terminem „elipsoidy przemieszczenia” albo „elipsoidy obrazujące atomowe parametry przemieszczenia”, a określenie „struktura krystalograficzna” na str. 36 określeniem „struktura krystaliczna”.

W pracy można napotkać nieliczne błędy edytorskie. Z ważniejszych wskażę: pojedynczy błąd w tabelach D.4, D.9 i D.13; brak myślnika w nazwach związków (16), (17) i (22); niekiedy brak odpowiedniej kolejności odnośników literaturowych; niewłaściwe określenie odnośnika 98 w spisie literaturowym.

Pragnę zaznaczyć, że powyższe uwagi nie dotyczą zasadniczych kwestii i nie wpływają na moją pozytywną ocenę rozprawy.

Wniosek końcowy

Pani mgr Paulina Klimentowska przedstawiła oryginalne rozwiązanie istotnych zagadnień naukowych. Wyznaczyła 32 struktury krystaliczne kwasów fenylboronowych i ich kompleksów. Dokonała oceny wpływu grupy boronowej i podstawników znajdujących się przy pierścieniu benzenowym oraz cząsteczek wody na architekturę kryształów. Zaprojektowała, otrzymała i dokonała analizy kryształów związków kompleksowych z aminokwasami, jak również kryształów, w których cząsteczki pochodnych kwasu fenylboronowego nie są powiązane ze sobą wiązaniami wodorowymi.

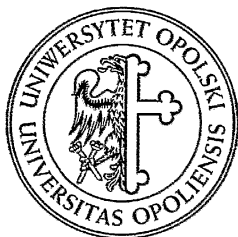
Pani mgr Paulina Klimentowska wykazała się dużą wiedzą z zakresu chemii strukturalnej i krystalografii, a także znajomością aparatury i programów krystalograficznych.

Doktorantka jest współautorką 12 artykułów z listy JCR opublikowanych w latach 2005 – 2012. Część z tych artykułów dotyczy kwasów fenylboronowych.

Reasumując stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr Pauliny Klimentowskiej spełnia warunki określone w ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., Nr 65, poz. 595, z późn. zm.) i wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie Pani mgr Pauliny Klimentowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. Ilona Turowska-Tyrk



UNIwersytet
Opolski

WYDZIAŁ CHEMII

ul. Oleska 48, 45-052 Opole

Tel. 77 452 71 00

Faks 77 452 71 01

chemia@uni.opole.pl

www.chemia.uni.opole.pl

dr hab. Krzysztof Ejsmont, prof. UO

Katedra Krystalografii

e-mail: Krzysztof.Ejsmont@uni.opole.pl

Opole, 07.01.2016 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Pauliny Klimentowskiej

“Krystalochemia wybranych kwasów fenyloboronowych i ich kompleksów”

wykonanej pod kierunkiem:

prof. dr hab. Michała Ksawerego Cyrańskiego

na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Kwasy fenyloboronowe od wielu lat stanowią ważny przedmiot badań naukowych z uwagi na ich zastosowanie głównie jako: reagenty i katalizatory w nowoczesnej syntezie organicznej, elementy w projektowaniu i tworzeniu układów supramolekularnych, receptory molekularne cukrów w diagnostyce medycznej oraz potencjalne układy używane w terapii przeciwnowotworowej. Jak wiadomo, podstawowym warunkiem wszelkich zastosowań związków chemicznych jest wcześniejsze poznanie ich struktury zarówno molekularnej jak i krystalicznej. Wśród obecnie znanych struktur kwasów fenyloboronowych, większość z nich tworzy dwu- lub trójwymiarowe sieci wiązań wodorowych, gdzie podstawową jednostką strukturalną jest dimer. Różnorodność obserwowanych struktur jest efektem oddziaływań międzycząsteczkowych z udziałem grup $-B(OH)_2$, podstawników w pierścieniu fenylowym, niską barierą rotacji grupy $-B(OH)_2$ względem pierścienia oraz obecnością innych cząsteczek w sieci krystalicznej. Niniejsza praca doktorska doskonale wpisuje się w rozwój wiedzy na temat krystalochemii kwasów fenyloboronowych.

Recenzowana dysertacja obejmuje 176 stron i ma układ klasyczny, na który składa się wprowadzenie, część eksperymentalna, podsumowanie, dwa dodatki oraz bibliografia. Pierwszy rozdział wprowadzenia Autorka rozpoczyna od krótkiego wstępu o charakterze historyczno-filozoficznym, po czym przechodzi do omawiania różnych oddziaływań międzycząsteczkowych, wśród których najwięcej uwagi poświęca wiązaniu wodorowemu. W kolejnym rozdziale tej części omawia pierwiastek bor i jego związki chemiczne, skupiając się głównie na ich strukturze, właściwościach i zastosowaniu. Kwasy fenyloboronowe - ich budowa, historia, zastosowanie w syntezie chemicznej oraz w medycynie stanowią treść następnego rozdziału. Drobnym niedociągnięciem edytorskim w tym rozdziale jest niejednorodny rozmiar czcionki na rysunkach, na przykład rys. 17 (strona 30) i 18 (strona 31). Na zakończenie tej części Autorka zamieszcza krótką historię bazy Cambridge Structural Database (CSD), a na podstawie jej zasobów, przedstawia zestawienie układów krystalograficznych i grup przestrzennych, w których najczęściej krystalizują cząsteczki kwasów fenyloboronowych. Dodatkowo przeprowadza analizę rozkładu wartości kąta skręcenia płaszczyzny grupy $-B(OH)_2$ względem płaszczyzny pierścienia fenyłowego w strukturach tychże kwasów. Stwierdzam, iż ta część pracy w sposób bardzo ciekawy przedstawia stan wiedzy na temat związków chemicznych boru a w szczególności kwasów fenyloboronowych, przez co zachęca czytelnika do dalszej lektury.

Część eksperymentalną pracy Autorka rozpoczyna od przedstawienia ujednoczonego schematu numeracji atomów w analizowanych strukturach, po czym formułuje cel pracy, za który stawia sobie określenie wpływu na strukturę kryształów kwasów fenyloboronowych takich czynników jak: rotacja grupy boronowej względem płaszczyzny pierścienia fenyłowego, deficyt elektronowy na atomie boru, konformacja grup hydroksylowych, rodzaj i rozmieszczenie podstawników w pierścieniu fenyłowym oraz oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe. Oprócz powyższego celu, Autorka stawia sobie jeszcze inne zadania, na przykład próbę otrzymania kryształów kwasów boronowych z cząsteczkami o dużym znaczeniu biologicznym oraz ustaleniu ich struktury. Do realizacji tych zadań, Autorka wybrała następujące narzędzia badawcze:

dyfraktometrię rentgenowską monokryształów, spektroskopię NMR w ciele stałym i w roztworze, obliczenia kwantowo-mechaniczne oraz zasoby bazy CSD. Według mojej opinii, dobór narzędzi badawczych jest właściwy i wystarczający. Siódmy rozdział pracy stanowi metodyka badawcza, w której Autorka podaje informacje o sposobach pozyskania badanych związków chemicznych, warunkach prowadzenia pomiarów dyfraktometrycznych, programach komputerowych używanych do obróbki danych, rozwiązania i udokładnienia struktur oraz obliczeń kwantowo-mechanicznych. Kolejne trzy rozdziały części eksperymentalnej zawierają opis i analizę struktur kwasów fenyloboronowych o konformacji odpowiednio *syn-anti* (rozdział 8), *anti-anti* (rozdział 9) i *syn-syn* (rozdział 10). Autorka stosuje jednolity styl prezentowania wyznaczonych struktur, a mianowicie zwykle rozpoczyna od informacji w jakiej grupie przestrzennej krystalizuje opisywana struktura, ile cząsteczek stanowi niezależna część komórki elementarnej, po czym przechodzi do analizy wiązań wodorowych obecnych w kryształach i ich wpływu na sposób ułożenia cząsteczek. Analiza jest bardzo jasna i przejrzysta dzięki zastosowaniu odpowiedniej ilości rysunków oraz tabel. W kolejnej części pracy Autorka dokonuje podsumowania uzyskanych wyników, odnosi je do zasobów literaturowych oraz wyciąga wartościowe wnioski stanowiące istotny wkład w krystalochemię kwasów fenyloboronowych. Jak już wcześniej wspomniałem, pracę kończą dwa dodatki oraz bibliografia. W pierwszym dodatku obejmującym ponad 50 stron, Autorka zamieściła tabele z danymi krystalograficznymi, pomiarowymi i parametrami udokładnionych struktur oraz długości wiązań, wartości kątów walencyjnych i torsyjnych analizowanych struktur. Kolejny dodatek stanowi wykaz 12 artykułów naukowych Autorki. Ostatnią częścią pracy jest bibliografia, na którą składa się 144 pozycji stanowiących podręczniki, artykuły naukowe oraz cytowania programów komputerowych stosowanych podczas realizacji pracy. Pozycja 87 w bibliografii to adres strony internetowej, podczas otwierania której, pojawia się komunikat „page not found, error 404” (07.01.2016). Podsumowując, oceniam bardzo wysoko formę, konstrukcję i strukturę recenzowanej pracy doktorskiej.

Do głównych walorów poznawczych i naukowych recenzowanej pracy doktorskiej oraz osiągnięć mgr Pauliny Klimentowskiej zaliczam:

- (i) wyznaczenie struktury krystalicznej i molekularnej ponad trzydziestu nowych układów z kwasem fenyloboronowym i jego pochodnymi, co stanowi około 15% procent ilości dotychczas znanych struktur tych związków chemicznych, w tym także nowych motywów strukturalnych – układów monomerycznych, nieznanymi dotychczas w literaturze przedmiotu;
- (ii) potwierdzenie, przy zastosowaniu spektroskopii NMR, występowania wiązań wodorowych pomiędzy kwasem fenyloboronowym a anionami grupy karboksylowej zarówno w ciele stałym jak i roztworze;
- (iii) zaobserwowanie i potwierdzenie dużej łatwości rotacji grupy boronowej względem płaszczyzny pierścienia fenyłowego, preferowanych przedziałów wartości kąta tego skręcenia oraz jego wpływu na ułożenie cząsteczek w sieci krystalicznej;
- (iv) wskazanie na potencjalne możliwości tworzenia się w kryształach kwasów fenyloboronowych oddziaływań opartych o elektrono-deficytowy charakter atomu boru (O...B i I...B);
- (v) ustalenie relacji pomiędzy konformacją grup hydroksylowych grupy boronowej a architekturą i geometrią sieci wiązań wodorowych występujących w kryształach badanych układów;
- (vi) określenie wpływu podstawników w pierścieniu fenyłowym badanych układów na efekty elektronowe w cząsteczkach, możliwości tworzenia konkurencyjnych wiązań wodorowych z grupą boronową oraz efekty steryczne;
- (vii) otrzymanie i wyznaczenie struktury hydratów i kokryształów kwasów fenyloboronowych z betainą, proliną i kwasem szczawiowym.

Rezultaty pracy doktorskiej wskazują, że postawione cele pracy zostały w pełni zrealizowane, a uzyskane wyniki odgrywają ważną rolę w krystalochemii kwasów fenyloboronowych. Świadczy o tym całkowita liczba cytowań artykułów naukowych Autorki zaczerpnięta z bazy Scopus (z dnia 07.01.2016): 71 (Paulina Rogowska) i 124 (Paulina Klimentowska). Przedstawiona rozprawa doktorska, a w szczególności dobre opanowanie technik badawczych stosowanych w podczas

realizacji tej pracy pokazują, że mgr Paulina Klimentowska posiadała umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej oraz interpretacji uzyskanych wyników. Chciałbym dodatkowo podkreślić, iż podczas lektury recenzowanej dysertacji odczuwalna jest ogromna fascynacja oraz zaangażowanie emocjonalne Autorki w realizowany projekt badawczy.

Należy również podkreślić wysoki kunszt i umiejętności edytorskie Autorki recenzowanej pracy doktorskiej, w której doszukałem się jedynie kilku drobnych usterek, poniżej kilka przykładów: str. 5 linia 2, w drugim akapicie brakuje przecinka, podobnie na str. 8 w linii 2 drugiego akapitu i str. 89 linia 3, str. 6 linia 2 – „...w związku z jej rolą jej poziom...”, str. 12 linia 8 – brak kropki kończącej zdanie, str. 39 linia 4 – „...podzieliłam z tego względu trzy na rozdziały...”, str. 46 linia 6, str. 113 linia 3, str. 81 linia 4 – „Oba wodory ... są donorami wiązań wodorowych...”, str. 115 linia 1 – „Prawdopodobnie obecność tych elektronodonorowych grup powoduje przesunięcie ładunku elektronowego na bor i prawdopodobnie...”. Przytoczone przez mnie powyżej niedociągnięcia redakcyjne nie umniejszają w żadnej mierze wartości i mojej wysokiej oceny recenzowanej pracy.

Podczas obrony pracy doktorskiej, chciałbym aby Autorka wypowiedziała się na następujące sprawy:

- (i) na str. 86 jest schemat reakcji homodesmotycznej na podstawie, której wyliczana jest energia wiązania wodorowego; czy wyliczona w ten sposób wartość energii nie będzie zawierała również udziałów innych efektów, a jeżeli tak, to jakich?
- (ii) w kryształach kwasu 4-izobutoksyfenyloboronowego (**6**) w jednej z cząsteczek występuje nieporządek, proszę o podanie jaki jest proponowany typ tego nieporządku;
- (iii) dla kwasu 2,6-dimetoksy-fenyloboronowego (**20**) i 2,6-dietoksy-fenyloboronowego (**21**) wyznaczone zostały struktury krystaliczne dwóch odmian polimorficznych; jakie dodatkowe badania należałoby jeszcze przeprowadzić aby pełniej scharakteryzować i opisać obie odmiany polimorficzne?

W podsumowaniu stwierdzam, że mgr Paulina Klimentowska przedstawiła w swojej pracy doktorskiej wiele nowych i oryginalnych wyników badań, które pozwoliły na sformułowanie wartościowych wniosków. Wobec powyższego stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Pauliny Klimentowskiej spełnia warunki określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz Rozporządzenia MNiSW z dnia 22 września 2011 roku i wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie mgr Pauliny Klimentowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę fakt, iż jest to praca wysoce nowatorska, będąca dorobkiem głębokich przemyśleń, analiz i systematycznych badań oraz jej wysoki poziom naukowy, wnoszę dodatkowo do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr Pauliny Klimentowskiej, uzasadnienie wniosku stanowi osobny dokument.

Krzysztof Gismont



UNI WERSYTET
O P O L S K I

WYDZIAŁ CHEMII

ul. Oleska 48, 45-052 Opole

Tel. 77 452 71 00

Faks 77 452 71 01

chemia@uni.opole.pl

www.chemia.uni.opole.pl

dr hab. Krzysztof Ejsmont, prof. UO

Katedra Krystalografii

e-mail: Krzysztof.Ejsmont@uni.opole.pl

Opole, 07.01.2016 r.

Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie

rozprawy doktorskiej mgr Pauliny Klimentowskiej

„Krystalochemia wybranych kwasów fenyloboronowych i ich kompleksów”

wykonanej pod kierunkiem:

prof. dr hab. Michała Ksawerego Cyrańskiego

na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Rozwój krystalochemii kwasów fenyloboronowych jest podstawowym czynnikiem determinującym ich szerokie zastosowanie. Praca doktorska mgr Pauliny Rogowskiej stanowi „milowy krok” zarówno, w poznaniu różnorodności struktur tworzonych przez kwas fenyloboronowy i jego pochodne, jak również analizie kooperatywnego wpływu wielu czynników decydujących o architekturze kryształów tych związków chemicznych. Wśród wielu bardzo istotnych i ciekawych rezultatów przeprowadzonych badań, na szczególną uwagę zasługuje wyznaczenie struktur krystalicznych i molekularnych ponad trzydziestu nowych układów z kwasem fenyloboronowym i jego pochodnymi, co stanowi około 15% procent ilości dotychczas znanych struktur tych związków chemicznych, w tym także nowych motywów strukturalnych – układów monomerycznych, nieznanymi dotychczas w literaturze przedmiotu. Ponadto, przy zastosowaniu spektroskopii NMR, Autorka potwierdziła występowanie wiązań wodorowych pomiędzy kwasem fenyloboronowym a anionami grupy karboksylowej zarówno w ciele stałym jak i roztworze. Wyniki tej pracy stanowią treść 14 artykułów naukowych

opublikowanych w renomowanych czasopismach takich jak: Cyst. Eng. Como., Carbohydrate Research, Applied Organometallic Chemistry, Tetrahedron Letters, Journal of Chemical Physics, Journal of Physical Organic Chemistry oraz Journal Molecular Structure. O tym jak ważne są to prace i jaki wkład wnoszą w krystalochemię kwasów fenyloboronowych świadczy to, iż były już cytowane prawie 200 razy [wg. bazy Scopus z dnia 07.01.2016: 71 (Paulina Rogowska) i 124 (Paulina Klimentowska)].

Należy również podkreślić wysoki kunszt i umiejętności edytorskie Autorki wnioskowanej do wyróżnienia pracy doktorskiej, w której doszukałem się jedynie kilku drobnych usterek interpunkcyjnych, stylistycznych i gramatycznych.

Podsumowując, stwierdzam, iż praca doktorska mgr Pauliny Klimentowskiej "Krystalochemia wybranych kwasów fenyloboronowych i ich kompleksów" wykonanej pod kierunkiem: prof. dr hab. Michała Ksawerego Cyrańskiego w pełni zasługuje na wyróżnienie przez Radę Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

Krzysztof Gajsmont