

Gdańsk, 4.X.2019

Dr hab. inż. Aleksander Herman

Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny

Katedra Chemii Nieorganicznej

Ul. G. Narutowicza 11/12

80-233 Gdańsk

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ ZATYTUŁOWANEJ

*Teoretyczne badania mechanizmu katalitycznego podstawienia nukleofilowego przy
krzemie*

złożonej przez mgr Bartłomieja Gostyńskiego w celu uzyskania
stopnia naukowego doktora nauk chemicznych

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska zawiera wyniki obliczeń Pana mgr Bartłomieja Gostyńskiego wykonanych w Samodzielnej Pracowni Modelowania Komputerowego Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi pod opieką naukową Prof. dr hab. Marka Cypryka. Przedłożona do recenzji rozprawa koncentruje się na coraz to głębszym poznaniu mechanizmu katalitycznego podstawienia nukleofilowego na atomie krzemu. Wspomniany wyżej problem ma historię porównywalną lub nawet nieco dłuższą niż historia samego Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi. Bardzo ważna dla sformułowania badanego problemu książka napisana przez L. H. Sommera pod tytułem „Stereochemistry, Mechanism and Silicon” została wydana przez McGraw-Hill Book Comp. w 1965 roku. W siedem lat później (1972) powstało Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych na bazie dwóch grup badawczych kierowanych przez członków Polskiej Akademii Nauk: prof. Jana Michalskiego (chemia związków heteroorganicznych) oraz prof. Mariana Kryszewskiego (fizyka polimerów). Ponieważ postęp w chemii związków krzemorganicznych oraz fizyce siloksanów wymagał znajomości mechanizmu podstawienia na atomie krzemu, zatem nie jest niczym dziwnym, że niemal od chwili powstania Centrum jego pracownicy zaangażowali się w badania dotyczące wspomnianego problemu. Sześć lat po powstaniu CBMiMM w Łodzi (1978) J. Chojnowski, M. Cypryk i J. Michalski opublikowali pierwszą ważną polską pracę dotyczącą wzmiankowanego problemu w czasopiśmie *J. Organomet. Chem.*

Oczywiście nie tylko w USA i Polsce doceniona została waga problemu zrozumienia różnicy pomiędzy podstawieniem nukleofilowym na atomie węgla ($S_N2@C$) i krzemu ($S_N2@Si$). We Francji światowej sławy kontynuatorem eksperymentów L. H. Sommera był Profesor R. J. P. Corriu.

Dziś po upływie ponad pół wieku sytuacja jest następująca, w odróżnieniu od izoelektronowej reakcji podstawienia nukleofilowego na atomie węgla ($S_N2@C$), którego mechanizm poznany został bardzo dobrze i doczekał się solidnej podbudowy teoretycznej, proces podstawienia na atomie krzemu ($S_N2@Si$) wciąż jest badany i budzi wiele pytań oraz wątpliwości.

Ponieważ niektórych wątpliwości dotyczących mechanizmu ($S_N2@Si$) nie udało się jak na razie rozwikłać metodami eksperymentalnymi, mgr Bartłomiej Gostyński wraz z promotorem prof. dr hab. Markiem Cyprykiem postanowili wykorzystać współczesne metody modelowania metodą DFT w celu lepszego zrozumienia mechanizmu ($S_N2@Si$) oraz jego katalizy jonami fluorkowymi. Z powodu znaczenia tego tematu dla chemii i technologii silikonów oraz wspomnianych wyżej zaszczytów historycznych decyzja podjęta przez obu badaczy wydaje mi się słuszna i dobrze przemyślana!

W wyniku powyższej decyzji powstała rozprawa doktorska licząca 256 stron, 190 wykresów i rysunków oraz 41 tabel i 218 cytowanych pozycji literaturowych. Jest ona uzupełniona dołączonymi dwoma stronami streszczenia (w języku polskim oraz angielskim), oraz płytką CD z materiałami uzupełniającymi. Dołączone dwie strony streszczenia zawierają cel rozprawy oraz bardzo dobre streszczenia jedenastu rozdziałów rozprawy doktorskiej! Po przeczytaniu całej rozprawy a następnie wspomnianego streszczenia doszedłem do wniosku, że bez niego ta obszerna praca straciła by wiele na czytelności! Niestety zupełnie nie rozumiem powodu dla którego wspomniane wyżej streszczenie nie stało się integralną częścią rozprawy? Czyżby przez zapomnienie o istotności streszczenia przed oprawą rozprawy?

Kolejna sprawa związana z uzupełnieniami to zawartość towarzyszącej rozprawie płytki CD. W przypadku modelowania cząsteczek jest to świetny pomysł który jest obowiązkiem we większości dobrych redakcji naukowych! Jednak namawianie doktorantów na tą formę uzupełnień prac teoretycznych szło mi zawsze opornie a tu pozytywna niespodzianka! Niestety z pewną usterką, mianowicie współrzędne kartezyjskie atomów powinny być uzupełnione o energię im odpowiadającą oraz o charakterystykę punktu na PES np. Min., TS itp.

Tym niemniej dołączone streszczenie pracy jest tak dobre, że postanowiłem je wykorzystać w recenzji! Ale zanim przejdę do szczegółów chciałbym poruszyć problem niezbyt starannej korekty pracy! Jako dyslektyk a zatem osobnik niezwykle tolerancyjny na błędy językowe znalazłem w rozprawie 29 błędów korekty a nie wykluczam, że jest ich więcej!

Ponieważ ocena sformułowania celu badań jest istotnym składnikiem każdej recenzji więc pozwolę sobie zacytować autora pracy:

„Celem rozprawy jest zbadanie reakcji podstawienia nukleofilowego przy atomie krzemu, w szczególności katalizowanej jonem fluorkowym, przeprowadzonych metodami teoretycznymi. Podstawienie nukleofilowe jest jednym z głównych typów reakcji zachodzących dla tego pierwiastka, które wciąż jest aktywnym polem badań naukowych z uwagi na wieloznaczność i niekonkluzywność wielu otrzymywanych wyników eksperymentalnych.”

Biorąc pod uwagę długą historię światowych badań nad katalizowanym i niekatalizowanym podstawieniem $S_N2@Si$ oraz znaczenie technologiczne problemu uważam, że poszerzenie metod badawczych o metody teoretyczne jest bardzo celowe.

W związku z powyższym w dalszej części recenzji dokonam oddzielnej oceny każdego z jedenastu rozdziałów rozprawy posługując się oryginalnym streszczeniem autora.

„**Rozdział 1** to krótki wstęp obejmujący zarys historii badań prowadzonych nad chemią krzemu oraz omówienie dotychczas przyjętego mechanizmu substytucji nukleofilowej w reakcjach angażujących atom krzemu.”

Recenzent nie zgłasza żadnych zastrzeżeń do tego rozdziału chociaż byłby on jeszcze lepszy gdyby autor zacytował również książkę L. H. Sommera a nie tylko oryginalne publikacje jego autorstwa.

„**Rozdział 2** jest wprowadzeniem do tematyki pracy przedstawiającym właściwości krzemu jako pierwiastka i krótko charakteryzującym właściwości jego hiperwalencyjnych związków.”

Recenzent uważa, że stosunek istotnych informacji na temat różnic w reaktywności węgla i krzemu w tym rozdziale do jego objętości jest bardzo dobry. Być może przydała by się jeszcze tylko wzmianka o tym, że większość reakcji w chemii organicznej zachodzi pod kontrolą kinetyczną a w chemii nieorganicznej pod kontrolą termodynamiczną. Ponieważ krzem jest pierwiastkiem z pogranicza chemii organicznej i nieorganicznej więc w zależności od warunków reakcji możemy napotkać oba rodzaje kontroli.

„**Rozdział 3** to omówienie pojęć i metod stosowanych w chemii obliczeniowej. Przybliżone zostały pojęcia hiperpowierzchni energii potencjalnej oraz jej punktów stacjonarnych, a następnie formalizm metod *ab initio* na przykładzie metody Hartree-Focka oraz na tej podstawie wprowadzono formalizm wykorzystywany w teorii funkcjonału gęstości (DFT), która jest metodą stosowaną w niniejszej pracy. Krótko omówione zostają poprawki dalekiego zasięgu oraz dyspersyjne, jak również analiza orbitalna. Opis zależności termodynamicznych, oddziaływań międzycząsteczkowych oraz uwzględniania wpływu rozpuszczalnika *implicit* (przybliżenia ośrodka ciągłego) oraz *explicit* (metoda ONIOM) zamykają rozdział.”

Recenzent wyraża swój podziw dla bardzo dobrego rozeznania doktoranta we współczesnych szeroko stosowanych w chemii metodach teoretycznych. Jedynym zdaniem recenzenta drobnym potknięciem doktoranta w tym rozdziale jest brak rozróżnienia metod DFT na metody typu *ab initio* które cechuje całkowity brak empirycznie dobieranych

parametrów (np. funkcjonały: PW86, PW91, PBE, TPSS, ...) oraz na funkcjonały pół-empiryczne które zawierają parametry optymalizowane w taki sposób aby osiągnąć możliwie dobrą „reprodukcję” wybranych danych doświadczalnych (np. funkcjonały hybrydowe takie jak popularny funkcjonał B3LYP itp.). Wspomniane rozróżnienie jest ważne w przypadku gdy zamierzamy modelować zagadnienia w których mamy mało pewnych danych doświadczalnych lub teoretycznych typu *ab initio* a tak właśnie jest w badanym przypadku. Jeżeli dysponujemy jedynie niewielkim zbiorem wiarygodnych danych testowych to powinniśmy wybierać funkcjonały typu *ab initio* gdyż wyniki pół-empirycznych funkcjonałów hybrydowych mogą być obciążone błędami nadmiernej optymalizacji wobec zmiennych które zupełnie nas nie interesują a pogarszają odtwarzanie interesujących nas właściwości fizycznych. Chciałbym w tym miejscu zauważyć, że problem błędów nadmiernej optymalizacji był doktorantowi dobrze znany, gdyż dyskutuje go w swojej pracy, a jednak mając do wyboru mniej popularne funkcjonały *ab initio* dokonał niezbyt racjonalnego wyboru funkcjonału B3LYP, o którym wiadomo z analizy S. Grimme, że jest daleki od optimum.

„**Rozdział 4** jest poświęcony reakcji podstawienia nukleofilowego. Krótko opisano reakcje podstawienia nukleofilowego dla atomu węgla i krzemu i omówiono różnice między nimi. Przegląd danych eksperymentalnych służy pełniejszemu niż w rozdziale 1 omówieniu addycji-eliminacji jako dotychczas przyjętego mechanizmu substytucji nukleofilowej, który angażuje hiperwalencyjne związki krzemu. Przedstawiony zostaje profil energetyczny takiej reakcji oraz interpretacja teoretyczna eksperymentalnych wyników stereochemicznych. Kataliza nukleofilowa przedstawiono na przykładzie hydrolizy i alkoholizy halosilanów, hydrolizy alkoksylanów oraz kondensacji silanoli. Katalityczny wpływ jonu fluorkowego omówiony zostaje na przykładzie roli TBAF w tworzeniu klatek silseskwioxanowych.”

Trzydzieści pięć stron tego rozdziału nie tylko nie budzi zastrzeżeń recenzenta ale raczej podziw dla oczytania i naukowej erudycji doktoranta.

„**Rozdział 5** jest w całości poświęcony wynikom uzyskanym w procesie dobierania odpowiedniego funkcjonału gęstości dla związków krzemoorganicznych na przykładzie reakcji kondensacji chlorosilanów oraz homofunkcjonalnej kondensacji silanolu do disiloksanu. Badania zgodności otrzymywanych wartości funkcjonałów termodynamicznych oraz parametrów geometrycznych z wynikami referencyjnymi objęły 12 funkcjonałów gęstości stosowanych w rozmaitych zagadnieniach chemicznych oraz 5 baz funkcyjnych. Jako wartości referencyjne służyły wyniki eksperymentalne bądź pochodzące z obliczeń metodami kwantowomechanicznymi wysokiego poziomu.”

Jako recenzent muszę w tym miejscu pochwalić powagę podejścia doktoranta do wyboru optymalnego funkcjonału gęstości elektronowej oraz baz funkcyjnych! Tym niemniej recenzent ma kilka uwag dotyczących strategii postępowania doktoranta. Po pierwsze trzeba zdawać sobie sprawę, że podział na funkcjonały typu *ab initio* i pół-empiryczne ma dosyć istotny wpływ na wybór bazy. Mianowicie poprawianie wyników obliczeń poprzez zastosowanie coraz bogatszej bazy funkcji gausa jest możliwe tylko dla funkcjonałów typu *ab initio*! Jest to analogia do „zmierzania” w kierunku limitu Hartree-Focka w obliczeniach opartych na funkcji falowej. Niestety pół-empiryczne funkcjonały DFT na ogół nie spełniają

powyższej analogii i wyniki często nie dają się poprawić poprzez zastosowanie funkcji falowej o bogatszym rozwinięciu w orbitale! Jest to cecha wspólna wszystkich metod pół-empirycznych chemii kwantowej, zarówno opartych na opisie układu za pomocą wieloelektronowej funkcji falowej jak i na charakterystyce poprzez rozkład gęstości elektronowej. Niezwykle rzetelne obliczenia testowe doktoranta w pełni ilustrują powyższe uwagi! Ostateczny wybór doktoranta, w postaci hybrydowego funkcjonału B3LYP-GD3 z półklasyczną trójparametrową poprawką dyspersyjną Grimme w bazie 6-31+G(d) lub mg3s wydaje się być satysfakcjonującym kompromisem pomiędzy poglądami recenzenta i autora rozprawy. Jak zauważa słusznie autor rozprawy, funkcjonał B3LYP powstał w latach 90. XX wieku, a więc przed epoką powszechnej (a wedle niektórych badaczy – nadmiernej) ich parametryzacji.

„**Rozdział 6** jest przedstawieniem wyników badań dotyczących identycznościowego postawienia nukleofilowego dla alkilo- i alkoksyfluoro- oraz chlorosilanów uwzględniające m.in. grupy charakteryzujące się dużą zawadą przestrzenną i posiadające duże znaczenie praktyczne w chemii krzemu (podstawnik fenyłowy i tert-butyłowy), co pozwoliło na określenie wpływu efektów sterycznych podstawników na możliwy mechanizm katalizy jonami fluorkowymi. Reakcje w fazie gazowej oraz rozpuszczalnikach (metanol, woda) obejmowały mechanizm ataku nukleofila od strony przeciwnej oraz z boku w stosunku do grupy opuszczającej.”

Dla krzemo-organika za jakiego ma się recenzent rozprawy mgr Bartłomiej Gostyński, wyniki przedstawione w rozdziale szóstym są niezwykle ciekawe, gdyż wiarygodnie rozstrzygają wiele podstawowych dylematów interpretacyjnych w chemii krzemu. Dzięki tym badaniom można znacznie lepiej zrozumieć szczegóły identycznościowego podstawienia nukleofilowego na atomie krzemu w fazie gazowej oraz w rozpuszczalnikach aprotycznych dzięki zastosowaniu modelowania rozpuszczalnika w przybliżeniu ciągłego continuum (SCRF-CPCM). Ponadto możemy prześledzić szczegółowo wpływ podstawników związanych z krzemem na reaktywność w podstawieniu nukleofilowym. Szczególnie ciekawe i pouczające jest zapoznanie się ze strukturą związków przejściowych i stanów przejściowych występujących na ścieżce reakcji. Dzięki badaniom doktoranta czytelnik rozprawy z pewnością doceni mało poznaną rolę słabych oddziaływań typu wiązania wodorowego pomiędzy grupami atakującą i odchodzącą a podstawnikami na atomie krzemu. I w tym właśnie miejscu dochodzimy do pewnych kłopotów związanych ze skutecznością przybliżenia CPCM w przypadku badania reakcji podstawienia w roztworach alkoholowych, alkoholowo-wodnych i w wodzie jako rozpuszczalniku. Zdaniem recenzenta badając reakcje w tego typu roztworach należało by dodatkowo uwzględnić około kilkunastu cząsteczek rozpuszczalnika w najbliższym otoczeniu reagentów. Jest tak dla tego, że jeśli istotne dla mechanizmu reakcji są słabe wiązania wodorowe (np. $F^- \dots H-C-$) to nie możemy nie uwzględnić roli znacznie silniejszych wiązań typu (np. $F^- \dots H-O-$) w związku przejściowym lub w kompleksie aktywnym. Z powyższego powodu aktualnie prezentowane wyniki dla rozpuszczalników protycznych należy uznać jedynie za pierwsze przybliżenie.

„**Rozdział 7** to prezentacja wyników efektów energetycznych związanych z nukleofilową addycją jonu fluorkowego do alkiloalkoksysilanów. Otrzymane rezultaty

pozwołyły na rewizję dotychczasowych założeń literaturowych dotyczących roli jonu fluorkowego jako katalizatora podstawienia nukleofilowego angażującego atom krzemu. Badania objęły jon fluorkowy w postaci „gołego” jonu jak również stowarzyszonego z kationem organicznym ($\text{Me}_4\text{N}^{(+)}$) oraz nieorganicznym ($\text{Na}^{(+)}$).”

Bardzo ważne z punktu widzenia poznawczego i technologicznego badania nad nukleofilową addycją jonu fluorkowego do alkiloalkoksy silanów przeprowadzone przez doktoranta należy zdaniem recenzenta ocenić jako wstępne pod kątem ich wartości poznawczej. Przyczyn takiej oceny jest kilka! Po pierwsze, alkiloalkoksy silany nie są zbyt trwałe termicznie a zatem stosunkowo łatwe do wiarygodnej symulacji reakcje z jonem fluorkowym w fazie gazowej mają raczej marginalne znaczenie. Jeśli z kolei rozpatrzmy reakcje prowadzone w rozpuszczalnikach aprotycznych to badanie mechanizmu reakcji z fluorkiem tetrametyloamoniowym jest bardzo dobrym wyborem dającym wiarygodne rezultaty! Jeżeli zaś chcieli byśmy zdobyć wysokiej jakości wiedzę o wpływie jonu fluorkowego na reakcje hydrolizy to do alkiloalkoksy silanu oraz NaF powinniśmy dodać około 12 do 18 cząsteczek wody w celu hydratacji zgodnej z współczesną wiedzą na ten temat: $(\text{Na}^{(+)}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{F}^{(-)}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{R}_{4-x}\text{Si}(\text{OR}')_x) \cdot 2x\text{H}_2\text{O}$.

„**Rozdział 8** przedstawia wyniki energetyczne związane z uszeregowaniem na osi energii konformerów hiperwalencyjnych związków krzemu zawierających wiązanie Si-F jak również bariery pseudorotacji takich związków oraz analizę NBO ich wewnątrzcząsteczkowych oddziaływań.”

Nie zgłaszam żadnych zastrzeżeń do tego rozdziału rozprawy! Osiągnięte wyniki jak podejrzewam, po opublikowaniu będą czymś w rodzaju latarni morskiej dla wielu chemików pracujących z krzemem i jego związkami.

„**Rozdział 9** skupia się na energetyce reakcji hydrolizy podstawionych silanów w środowisku obojętnym. Katalityczna rola jonu fluorkowego zbadana została poprzez porównanie wyników energetycznych dla dwóch możliwych mechanizmów katalizy – tworzenia kompleksów typu jon-dipol oraz pentakoordynacyjnych związków przejściowych – z reakcją hydrolizy tych związków bez udziału jonu fluorkowego.”

Zdaniem recenzenta wyniki prezentowane w tym rozdziale należy potraktować jako wstępne. Ich ostateczna ocena może być dokonana po powtórzeniu obliczeń z uwzględnieniem hydratacji (patrz uwaga do rozdziału siódmego).

„**Rozdział 10** to badania efektów energetycznych związanych z enkapsulacją jonów w klatkach silseskwioxanowych (POSS) oraz z możliwymi mechanizmami enkapsulacji jonu fluorkowego wewnątrz archetypowej klatki T_8 . Otrzymane wyniki pozwoliły na zaproponowanie mechanizmu enkapsulacji $\text{F}^{(-)}$ wewnątrz klatki oraz mechanizmu katalizy nukleofilowej jonem fluorkowym procesu powstawania POSS.”

W oczach recenzenta badania przeprowadzone w tym rozdziale są świetnym przykładem zastosowania metody DFT do badań pilotowych które mogą doprowadzić do odkrycia nowych typów katalizy dla reakcji prowadzonych w roztworach. Zanim jednak tego

typu reakcje będą mogły być studiowane trzeba się odnieść do metodyki autora użytej w rozprawie doktorskiej. Mam tu na myśli dwie usterki obecnych wyników powodujące konieczność zaliczenia ich jako wstępne! Pierwsza usterka to omawiane już wielokrotnie pominięcie pierwszej strefy solwatacyjnej w obliczeniach (patrz komentarz do rozdziału siódmego). Drugim zastrzeżeniem jest zastąpienie podstawników na atomach krzemu w klatce T_8 atomami wodoru które są podstawnikami reaktywnymi ulegającymi łatwo hydrolizie prostej i katalizowanej! Ponadto położenia minimów oraz przełęczy na hiperpowierzchni energii swobodnej klatki T_8 podstawionej wodorami będą znacznie różnić się współrzędnymi w stosunku do jakiegokolwiek innego podstawnika! Jeśli ktoś ma wątpliwości, niech porówna efekt podstawienia grupy metylowej w etanolu na atom wodoru!

Teraz możemy omówić perspektywy rozpoczętych przez doktoranta badań. Wiele reakcji chemicznych przebiega dzięki wydzieleniu z roztworu substancji jonowych typu soli. Przed wielu laty amerykański chemik F. Basolo pierwszy zauważył, że łatwość wydzielenia soli z roztworu zależy między innymi od rozmiarów kationu i anionu. Duże aniony potrafimy wydzielać z roztworu poprzez zastosowanie odpowiednich eterów koronowych które tworzą samoistnie w roztworze klatki z kationami zamkniętymi wewnątrz nich (durze kationy). Podobnie łatwe „kompleksowanie” anionów nie jest jeszcze opracowane ale było by niezwykle pożądane. Zatem zaproponowane przez doktoranta klatki T_8 z różnymi podstawnikami (różnymi od wodoru) oraz anionem fluorkowym wewnątrz mogły by być poszukiwanym rozwiązaniem problemu „sterowania” rozmiarami anionu w roztworze.

„**Rozdział 11** to zakończenie zawierające podsumowanie zaprezentowanych wyników.”

W rozdziale jedenastym mgr Bartłomiej Gostyński podsumowuje w sześciu punktach najważniejsze wyniki swoich badań. Ponieważ swoje zdanie jako recenzenta zaprezentowałem powyżej, nie będę się powtarzał. Głównymi różnicami pomiędzy poglądami doktoranta a moimi są:

- Kwestia wyboru optymalnego funkcjonau, pół-empiryczny czy *ab initio*?
- Kwestia pominięcia pierwszej warstwy solwatacyjnej w obliczeniach?
- Kwestia nadmiernego uproszczenia modelu klatki T_8 poprzez zastąpienie podstawników organicznych atomami wodoru?

Chciałbym w tym miejscu podkreślić, że nie roszczę sobie prawa do nieomyślności i chętnie zweryfikuję swoje poglądy jeśli doktorant przedstawi odpowiednie argumenty.

Podsumowując, pragnę podkreślić, że mgr Bartłomiej Gostyński zrealizował interesujący i wartościowy projekt badawczy uzyskując wiele wyników które cechuje wysoki stopień wiarygodności oraz wyniki które są zapewne tylko pierwszym przybliżeniem ale z całą pewnością nadają się do uściślenia. Wyniki mgr Gostyńskiego zostały już częściowo opublikowane w czterech publikacjach. A zatem doktorant udowodnił, że potrafi prowadzić badania naukowe na wysokim poziomie oraz jest doświadczonym chemikiem potrafiącym stosować współczesne metody teoretyczne do samodzielnego rozwiązywania problemów.

Stwierdzam więc, że przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska spełnia wymagania określone w obowiązującej Ustawie o Stopniu i Tytule Naukowym w części dotyczącej uzyskania stopnia naukowego doktora i z pełnym przekonaniem wnoszę do Rady Naukowej Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi o dopuszczenie mgr Bartłomieja Gostyńskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Aleksander Herman



Ponadto mając na uwadze świetny pomysł naukowy leżący u podstaw tej rozległej rozprawy, opisany w części wstępnej recenzji, polegający na kontynuacji wciąż aktywnego pola naukowego otwartego w 1978 roku w CBMiMM przez J. Chojnowskiego, M. Cypryka i J. Michalskiego, wnoszę o wyróżnienie rozprawy mgr Bartłomieja Gostyńskiego.

Aleksander Herman

