

Prof. dr hab. Marek Wołczyr
Oddział Badań Strukturalnych
Instytut Niskich Temperatur
i Badań Strukturalnych PAN
Wrocław

Wrocław, 21 kwietnia 2017 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Michała Andrzejewskiego
pt. „Pressure-induced structural transformation of coordination polymers”
(„Ciśnieniowe przemiany strukturalne polimerów koordynacyjnych”)**

Mgr Michał Andrzejewski przedstawił do recenzji rozprawę doktorską o powyższym tytule. Rozprawa realizuje formułę „spójnego tematycznie zbioru artykułów” i składa się z trzech prac: dwóch opublikowanych na przełomie lat 2016/17 w bardzo dobrym czasopiśmie naukowym *The Journal of Physical Chemistry Letters* (*impact factor* = 8.54) oraz jednej publikacji przygotowanej do druku, choć jeszcze nie przyjętej. Co prawda artykuł 13 ust. 2 *Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* nakłada wymóg, by publikacje stanowiące zbiór zostały przynajmniej przyjęte do druku, to w swojej recenzji odniosę się również do trzeciej z wymienionych prac, zakładając że jeszcze przed datą obrony może nastąpić jej przyjęcie do druku.

Nie są to jedyne publikacje Doktoranta. Oprócz nich, mgr Andrzejewski opublikował jeszcze co najmniej 8 innych artykułów – również w bardzo dobrych czasopismach – które w mniejszym lub większym stopniu wiążą się z tematyką poruszaną w rozprawie (ciśnieniowe przemiany strukturalne), choć nie dotyczą polimerów koordynacyjnych (klasy związków figurującej w tytule) i w związku z tym zapewne, nie weszły w skład rozprawy. Prace te świadczą jednak o dużej aktywności naukowej Doktoranta.

Rozprawa doktorska mgr Andrzejewskiego napisana jest w języku angielskim i składa się ze zwięzłego Autoreferatu (45 stron), który zawiera:

- wstęp dotyczący chemii koordynacyjnej, materiałów typu MOF (*metal-organic framework*) oraz zjawisk fizycznych występujących pod wysokim ciśnieniem (10 stron),
- omówienie sposobu syntezy materiałów oraz metod eksperymentalnych i obliczeniowych (8 stron),
- prezentację wyników badań opisanych w trzech włączonych do zbioru pracach (14 stron),

- 2-stronicowe podsumowanie badań,
- listę cytowanych prac zawierającą 121 pozycji z lat 1893 – 2017,

oraz ze 70-stronicowego wydruku trzech wchodzących do zbioru publikacji wraz z materiałami dodatkowymi znajdującymi się na internetowych stronach czasopisma. Rozprawę uzupełnia płyta CD z plikami *cif* i *checkcif* dla dwóch z trzech badanych kryształów oraz z pięcioma bardzo efektownymi filmami ilustrującymi efekty piezochromiczne.

Zanim przejdę do meritum, czyli omówienia naukowych wyników prac mgr Andrzejewskiego, kilka słów o na temat Jego Autoreferatu. Jest przygotowany bardzo efektownie, napisany logicznie, bardzo poprawnym językiem angielskim, dobrze ilustrowany. Mam jednak pewien niedosyt, wynikający być może z przywiązania do formy opracowania książkowego, które siłą rzeczy jest znacznie bardziej obszerniejsze. Wstęp (w wersji książkowej zwany zwykle literaturowym) jest tutaj niezmiernie zwięzły, wręcz szkicowy i zawiera encyklopedyczne informacje dotyczące pojęcia chemii koordynacyjnej, materiałów typu MOF (czyli porowatych polimerów koordynacyjnych posiadających sieć metalo-organiczną) oraz zjawisk występujących w wysokich ciśnieniach, zwłaszcza w materiałach MOF. Wstęp ten odwołuje się do 92 publikacji i stanowi raczej zbiór wskazówek, gdzie szukać potrzebnych informacji, niż informacji samych w sobie. Brakuje mi w nim pogłębionego opisu zjawisk fizycznych istotnych z punktu widzenia tematyki rozprawy, a więc np. teorii piezochromizmu i amorfizacji pod wpływem wysokiego ciśnienia – na tematykę tę nie ma tym bardziej miejsca w dołączonych publikacjach oryginalnych – ale muszę zaakceptować ten stan rzeczy, jako nieodłączny dla rozprawy w takiej, a nie innej formie.

Trudniej jest mi się natomiast pogodzić z brakiem wyraźnie sformułowanego celu pracy. A przecież taki rozdział powinien koniecznie znaleźć się może nawet na samym początku Autoreferatu; wszak tytuł dysertacji nie oddaje w pełni jej zawartości – wspomina tylko o przemianach strukturalnych w polimerach koordynacyjnych, nie mówiąc nic ani o zmieniającej się wymiarowości sieci polimerowej w poszczególnych kryształach, ani o piezochromizmie, czy amorfizacji. Jaki więc cel postawił sobie Autor, prócz – co oczywiste – napisania bardzo ciekawych wysokociśnieniowych strukturalnych prac naukowych? Ślad sformułowania celu znajdujemy w krótkim podsumowaniu badań. Autor pisze tam (str. 37): „*celem badań było odkrycie nowych, indukowanych ciśnieniem własności polimerów koordynacyjnych zawierających Co(II) jako centrum metaliczne. W związku z tym podjęto badania kompleksów o różnej wymiarowości strukturalnej, ponieważ Co jest pierwiastkiem występującym w związkach o różnorodnym zabarwieniu*”. Z pewnością nie jest to szczęśliwe i wyczerpujące sformułowanie celu pracy.

Przechodzę teraz do omówienia poszczególnych prac wchodzących w skład rozprawy. Wszystkie one dotyczą przemian strukturalnych w kryształach polimerów koordynacyjnych, którym to przemianom towarzyszy zjawisko piezochromizmu, czyli zmiany intensywności i rozkładu widma absorpcji światła w kryształach w zakresie widzialnym pod wpływem przyłożonego ciśnienia. W jednym z kryształów Autor odnotowuje także intrygujące zjawisko odwracalnej amorfizacji próbki pod najwyższymi ciśnieniami. Podstawą wszystkich rozważań są wyniki wysokociśnieniowej i temperaturowej analizy strukturalnej przeprowadzonej bądź to na monokryształach – w laboratorium UAM, bądź to na materiałach polikrystalicznych – w Instytucie Paula Scherrera w Szwajcarii. Nie są to badania proste i rutynowe, i ciągle jeszcze stosunkowo niewiele laboratoriów potrafi je z sukcesem prowadzić. Bez wątpienia, Zakład Chemii Materiałów Wydziału Chemii UAM należy do światowej czołówki w tej dziedzinie.

Tematyka badawcza dysertacji – synteza, struktura i właściwości fizykochemiczne kryształów polimerów koordynacyjnych i materiałów typu MOF – to problematyka bardzo aktualna zarówno z punktu widzenia badań podstawowych, jak i aplikacji. Nie będę się tu starał jakoś specjalnie tego uzasadniać – za dowód niech wystarczy bardzo wysoki *impact factor* czasopisma, w którym ukazały się dwie publikacje Doktoranta.

I

W pierwszej z prac wchodzących w skład rozprawy (tutaj uwaga: będę omawiał prace w odwrotnej kolejności do tej prezentowanej w Autoreferacie – zgodnie z rosnącą wymiarowością sieci metal-ligand), a dotyczącej 1-wymiarowego polimeru koordynacyjnego CoCl_2bpp , Autor prezentuje dane strukturalne otrzymane w 5 różnych temperaturach (od 296 do 100 K) oraz pod 10 różnymi ciśnieniami (od ciśnienia atmosferycznego do 291 GPa). Udało mu się dzięki nim zidentyfikować trzy fazy strukturalne: jednoskośną fazę α (w warunkach normalnych), rombową fazę β (powyżej 1.93 GPa) oraz trójskośną fazę γ (powyżej 2.39 GPa), oraz wyjaśnić strukturalne mechanizmy stojące za przemianami. I tak: przemiana $\alpha \rightarrow \beta$ wiąże się z obrotami pierścieni pirydylowych w cząsteczkach bpp , zanikiem osi 2_1 i porządkowaniem się łańcuchów metal-ligand. Przy przemianie $\beta \rightarrow \gamma$, na skutek ściśnięcia struktury, następuje zbliżenie sąsiednich łańcuchów, powstanie nowych wiązań Co-Cl i zmiana koordynacji kobaltu z tetraedrycznej na oktaedryczną (jak podkreśla Autor, zmienia się topologia układu wiązań koordynacyjnych). Sąsiednie łańcuchy metal-ligand łączą się ze sobą i wymiarowość polimeru koordynacyjnego wzrasta do 2. Zwiększaniu

się ciśnienia towarzyszy efekt piezochromizmu; kryształ w fazie α jest niebieski, w fazie β – zielony, a w fazie γ – bezbarwny.

Obszerne wyniki strukturalne prezentowane przez Doktoranta (15 zbiorów danych i obliczeń na ich podstawie) nie budzą moich zastrzeżeń, poza zwyczajowymi, mogącymi tu paść uwagami dotyczącymi kompletności zbioru danych dyfrakcyjnych uzyskanych w pomiarach z użyciem komory wysokociśnieniowej z kowadełkami diamentowymi i konsekwencjami z tego wynikającymi. Jestem pewien, że Doktorant wspomni o tym w swoim referacie lub w komentarzu do niniejszej recenzji. Autor prezentuje także przekonujące dane dotyczące zależności parametrów sieci i objętości komórki elementarnej w funkcji ciśnienia.

Mam natomiast pewne wątpliwości, co do interpretacji zjawisk piezochromicznych, a właściwie jej braku. Autor nie próbuje nawet zasugerować modelu opisującego to zjawisko (być może wykraczałoby to poza zakres pracy z dziedziny chemii), ale informacje na ten temat z pewnością można znaleźć w literaturze. Jakiś ślad zamysłu idącego w tym kierunku pozostawił Autor w prawej dolnej części rysunku 30 z Autoreferatu (str. 35), ale jak w kilku innych przypadkach, lakoniczność prezentacji uniemożliwiła pełniejszą dyskusję (N.B. w drugiej z prac, dotyczącej kryształu AMU-1, Autor wspomina o wstępnych obliczeniach dotyczących modelowania widm VIS, ale nie pisze o tym nic w swoim Autoreferacie). Nie wiemy więc, dlaczego kryształ CoCl_2bpp jest niebieski, ze wzrostem ciśnienia staje się zielony, a wreszcie traci kolor.

II

Druga praca wchodząca w skład rozprawy dotyczy 2-wymiarowego porowatego polimeru koordynacyjnego $\text{CoBdcDabco}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Autor wysyntezyował go jako pierwszy i nazwał AMU-1), który można w pełni zasadnie zaklasyfikować jako materiał typu MOF. Także i w tym przypadku Doktorant wykonał godną podziwu pracę badawczą wykonując 13 dyfraktometrycznych pomiarów temperaturowych (od 296 do 100 K) oraz 20 pomiarów wysokociśnieniowych (od ciśnienia atmosferycznego do 3.59 GPa). Pozwoliły one na zidentyfikowanie dwóch odmian strukturalnych AMU-1: jednoskośnej fazy α oraz trójskośnej fazy β . Faza α występuje w warunkach normalnych; faza β pojawia się po podniesieniu ciśnienia do 0.33 GPa (i utrzymuje się co najmniej do 3.6 GPa) lub po obniżeniu temperatury do 225 K.

Dwuwymiarowe warstwy AMU-1 tworzone są przez skoordynowane z jonem Co^{2+} , prostopadłe do siebie ligandy Dabco i Bdc. Warstwy łączą się ze sobą przy pomocy wiązań

wodorowych pomiędzy cząsteczkami wody i grup karboksylowych. Przejście fazowe $\alpha \rightarrow \beta$ jest związane z zanikiem płaszczyzny symetrii, co powoduje niewielką deformację komórki elementarnej, obroty i skręcenia cząsteczek w strukturze krystalicznej. Piezochromizm występuje w całym zakresie badanych ciśnień, od 0.29 do 3.51 GPa, kiedy to kolor kryształu zmienia się od purpurowego, poprzez pomarańczowy, aż do żółtego. Zdaniem Autora jest to pierwszy opisany w literaturze przypadek MOFu wykazującego efekt piezochromizmu. Warto podkreślić, że uzyskane charakterystyki optyczne kryształu AMU-1 predestynują go do zastosowań jako czujnik ciśnienia, lepszy niż dotychczas stosowane: rubin, czy YAG aktywowany samarem. Dowodzą tego krzywe kalibracyjne zamieszczone w materiałach dodatkowych do publikacji oryginalnej.

III

Trzecia z prac zamieszczonych w rozprawie – gotowa w formie manuskryptu i materiałów dodatkowych, lecz nieprzyjęta jeszcze do druku – dotyczy kryształu typu MOF, $\text{Co}_2(\text{Bdc})_2\text{Dabco}\cdot 4\text{DMF}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (w skrócie: 2-2-1-4) posiadającego 3-wymiarową sieć metalo-organiczną uformowaną przez połączenia płaszczyzn $\text{Co}_2(\text{Bdc})_2$ przez pozostające w stanie nieporządku cząsteczki Dabco. Cząsteczki DMF oraz cząsteczki wody znajdują się wewnątrz luk stanowiących 28% objętości struktury. Doktorant nie dostarczył w tym przypadku pliku *cif*, co nieco utrudnia analizę wyników.

W odróżnieniu od poprzedniego kryształu, struktura badanego MOFu jest znana, lecz Doktorant jako pierwszy przeprowadził na kryształach 2-2-1-4 pomiary wysokociśnieniowe. W wyniku 7 monokrystalicznych dyfraktometrycznych pomiarów temperaturowych (od 296 do 100 K) i 19 proszkowych pomiarów wysokociśnieniowych (od ciśnienia atmosferycznego do 3.43 GPa) Doktorant potwierdził występowanie tetragonalnej fazy α w zakresie temperatur od temperatury pokojowej do przynajmniej 100 K i w zakresie ciśnień od ciśnienia atmosferycznego do 0.69 GPa, pokazał że przy ciśnieniu 0.7 GPa pojawia się przypuszczalnie rombowa faza β , która powyżej 2.18 GPa ulega stopniowej, lecz odwracalnej, amorfizacji.

Monokryształ 2-2-1-4 okazał się niewdzięcznym obiektem badań dyfrakcyjnych, czy to w warunkach normalnych, czy to w funkcji temperatury, a przede wszystkim pod wysokimi ciśnieniami. Wyniki udokładnienia struktury w temperaturze pokojowej oraz w niższych temperaturach charakteryzują się dość wysokimi czynnikami rozbieżności i dużą resztkową gęstością elektronową. Może to wynikać z nieporządku panującego w strukturze, ale także z nie najwyższej jakości monokryształów. Uzyskane monokryształy nie pozwoliły na

przeprowadzenie dyfrakcyjnych badań wysokociśnieniowych, Autor posiłkował się więc wysokociśnieniowymi synchrotronowymi badaniami proszkowymi. Manuskrypt nie dostarcza informacji, czy Doktorant podjął próbę udokładnienia struktury metodą Rietvelda, ale można przypuszczać, że i to podejście zakończyło się niepowodzeniem. Wyniki proszkowe posłużyły natomiast do wyznaczenia parametrów sieci, zarówno w fazie tetragonalnej, jak i w hipotetycznej fazie rombowej oraz w przypadku kilku ciśnień, pod którymi próbka ulega częściowej amorfizacji. Autor nie wspominał w manuskrypcie o sposobie indeksowania otrzymanych diagramów proszkowych. Opis Tabeli 1 manuskryptu (błędnie oznaczonej jako Tabela 3 – str. 53) informuje, że parametry sieci rombowej fazy β oraz fazy częściowo zamorfizowanej otrzymano na podstawie tylko dwóch refleksów 110 i 002. To oczywisty błąd. Można zgodzić się na szacunkowe określanie objętości komórki elementarnej przy założeniu układu tetragonalnego (tak jak na Rys. 5 manuskryptu – str. 60), ale skąd biorą się parametry komórki rombowej w Tabeli S3 (str. 78) – nie wiadomo.

Bliższe przyjrzenie się serii diagramów dyfrakcyjnych w funkcji ciśnienia (str. 57 i 76) prowadzi do wniosku, że istotnie następuje poszerzenie i rozszczepienie pików, ale że może to być proces ciągły, począwszy – jeśli nie od ciśnienia atmosferycznego – to przynajmniej od 0.7 GPa w górę, a symetria wynikająca z komplikowania się profili dyfrakcyjnych niekoniecznie musi być rombowa. Autor zresztą ma również pewne wątpliwości w tej kwestii. Przy okazji pytanie o słaby pik na diagramach proszkowych, np. z Rys. 3 (str. 57), położony przy $2\theta \approx 3.2^\circ$. Jakie jest źródło jego pochodzenia; nie należy bowiem ani do fazy 2-2-1-4, ani do kwarcu, będącego czujnikiem ciśnienia. I jeszcze jedno: na str. 58 u góry Autor pisze, że w fazie zamorfizowanej zanika rozszczepienie pików. Czy na pewno, a jeśli tak, to z czego to może wynikać?

Brakuje mi, tak jak w przypadku interpretacji efektu piezochromizmu, modelu amorfizacji. Autor, odnotowując silne poszerzenie pików 110 w funkcji ciśnienia, a słabe – pików 002 (dotyczy to także innych refleksów), wyciąga wniosek, że maleje korelacja w kierunkach prostopadłych do osi c , zaś porządek wzdłuż kierunku c pozostaje zachowany. Wskazuje to na kluczową rolę ligandów Bdc koordynujących jony Co^{2+} w warstwach prostopadłych do c . Wydaje się to być słuszną sugestią, choć bardziej zaawansowane analizy (tu nawiązując do teoretycznych rozważań dotyczących konformacji cząsteczek zawartych w manuskrypcie) wymagają potwierdzenia eksperymentalnego, a to można uzyskać dopiero po przeprowadzonych z sukcesem udokładnieniach wysokociśnieniowych. Chciałbym także zrozumieć jak zachowuje się realna struktura kryształu w procesie postępującej amorfizacji: czy kryształ dzieli się na zmniejszające się domeny oddzielone wyraźnymi granicami, czy też

pojawia się w nim nieporządek, w sposób ciągły obniżający dalekozasięgowy porządek kryształu? Jakie oddziaływania są odpowiedzialne za niszczenie porządku, a jakie za jego odbudowę?

Kończąc omówienie poszczególnych prac wchodzących w skład rozprawy pozwolę sobie jeszcze na jedną uwagę dotyczącą pomiarów widm absorpcyjnych. Wprawdzie efekty piezochromiczne w badanych materiałach są bardzo spektakularne, a obserwacje mikroskopowe (nade wszystko zrealizowane przez Doktoranta filmy) nie pozostawiają żadnych wątpliwości, to jednak zarejestrowane ilościowo zmiany kształtu i natężenia widm nie są przekonujące. Właściwie tylko zbiór widm dla kryształu AMU-1 nie budzi żadnych wątpliwości: rysunki 5 a i b z publikacji II (str. 82) pokazują jednoznacznie przesunięcia długofalowej granicy widm ku krótszym falom i ich zawężanie się. Natomiast widma z prac I (str. 110), a zwłaszcza III (str. 56), nie różnią się tak zasadniczo od siebie, by uzasadniać wyraźne zmiany koloru próbek. Prowadzi to nawet do pewnych nieścisłości. I tak, ważny w kontekście podsumowania pracy schemat z Rys. 32 (str. 38) i ze str. 49, w większości poprawny, strukturę z pracy III (2-2-1-4) charakteryzuje jako hipochromiczną (tu uwaga: w języku polskim angielsko-łaciński przedrostek *hypo* to *hipo*). Wynika to w istocie z charakteru widm absorpcyjnych, ale obserwacje mikroskopowe wskazują wyraźnie na charakter hipsochromiczny – i tak powinna zostać opisana ta próbka (co zresztą potwierdza kierunek strzałki na rysunku). N.B. podpis pod Rys. 2 (str. 56) w manuskrypcie pracy III jest błędny i powinien uwzględniać termin „hypsochromic”. Czy zatem wszystkie te problemy nie wiążą się z trudnościami pomiaru widm w komorze wysokociśnieniowej prowadzącymi do niezbyt precyzyjnych wyników? Proszę o komentarz Doktoranta w tej sprawie.

I wreszcie kilka rozmaitych mniej istotnych uwag i spostrzeżeń poczynionych przeze mnie podczas lektury rozprawy:

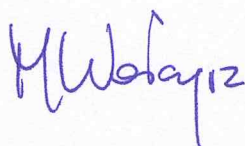
- Autor sporą uwagę przykładą do aplikacji – zastosowań MOF-ów w różnych dziedzinach życia. To słuszne, ale często niewiele mające wspólnego z aktualnie rozwiązywanym problemem naukowym koncesje na rzecz recenzenta, czy decydenta. Wiele takich fragmentów znajduje się w załączonych publikacjach; można je znaleźć także w Autoreferacie. Do zbędnych należy np. fragment o fazach amorficznych na str. 12 Autoreferatu, które nijak się mają do zjawiska amorfizacji wysokociśnieniowej, zwłaszcza odwracalnej. Ale jeśli już Autor napisał o nich, to proszę o wyjaśnienie następującego zamieszczonego tam paradoksu: z jednej strony Autor pisze, że fazy

amorficzne są mniej stabilne, a zatem lepiej rozpuszczalne w wodzie, z drugiej zauważa, że leki zaadsorbowane w amorficznych związkach typu MOF wolniej uwalniają się w organizmie.

- W opisie Tabeli 3 (str. 24) występuje „*short-range correlation information*”. Co to za parametr?
- Rys. S9 (str. 92) prezentuje dwa proszkowe diagramy dyfrakcyjne, o których nie wiemy w jaki sposób zostały zmierzone,
- Tekst publikacji II (str. 80, prawa kolumna) odsyła czytelnika do rysunków S11 *a* i *b*, których nie ma w materiałach dodatkowych,
- W manuskrypcie pracy III (np. str. 58) Autor używa symbolu [z] do oznaczenie kierunku z w kryształach. Nie jest to oznaczenie przyjęte w praktyce, lepiej pisać więc: „kierunek z” lub „kierunek c”,
- Na tej samej stronie powinno być C_s zamiast Cs, no a w pracy krystalograficznej konieczne $\bar{1}$, a nie -1, jako wskaźnik Millera,
- Na str. 61, 6 wiersz od góry, powinno być *leading* zamiast *loading*,
- Rysunki S1 *a* i *b* (str. 72) pokazują struktury form I i II związku $\text{Co}_2(\text{Bdc})_2\text{Dabco}$, a nie – jak w podpisie – powyższego związku zawierającego cząsteczki „gości”,
- Na Rys. 19 (str. 26), Rys. 2 (str. 56) i na Rys. S3 (str. 73) jest błędne oznaczenie osi odciętych, powinna tam być długość fali.

Reasumując: rozprawa doktorska mgr. Andrzejewskiego jest dobrze wykonaną pracą eksperymentalną z dziedziny krystalografii chemicznej, dostarczającą nowego i ciekawego materiału badawczego i dokładającą kolejne cegiełki do światowej wiedzy na temat wysokociśnieniowych strukturalnych przemian fazowych w kryształach. Prace Doktoranta zostały opublikowane w czołowym amerykańskim czasopiśmie chemicznym. Nie ulega więc wątpliwości, że Autor wypełnił wymagania merytoryczne stawiane dobrej jakości pracom badawczym, w tym rozprawom doktorskim. Dostrzeżone i opisane przeze mnie uchybienia i niedoskonałości dysertacji w niewielkim tylko stopniu wazą na ogólnie pozytywnej ocenie Jego dorobku naukowego. Mogę zatem stwierdzić, że przedłożona mi do recenzji praca spełnia warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14 III 2003 r. o stopniach naukowych i tytułach naukowych oraz o stopniach i tytułach w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65/03, poz. 595 z późn. zm.) oraz w rozporządzeniu Ministra Edukacji Narodowej i Sportu z dnia 15 I 2004 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskim i habilitacyjnym

oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. nr 15/04, poz. 128 z późn. zm.). Zgodnie więc z przyjętym trybem postępowania wynikającym z art. 33 pkt. 1 ustawy z dnia 18 III 2011 r. o zmianie ustawy *Prawo o szkolnictwie wyższym*, ustawy o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz o zmianie niektórych innych ustaw (Dz. U. nr 84, poz. 455) **pozytywnie oceniam rozprawę doktorską mgr Michała Andrzejewskiego i wnioskuję o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**



Prof. dr hab. Marek Wołczyr