

dr hab. inż. Piotr Michorczyk, prof. PK

Kraków, dn. 28.07.2022

Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki

Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej

Zespół Technologii Chemicznej i Katalizy Przemysłowej

piotr.michorczyk@pk.edu.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej **Pana mgr Tomasza Berniaka**

pt. "Aktywność katalityczna ugrupowań N-Hydroksyftalimidowych immobilizowanych na nośnikach kopolimerowych i krzemionkowych w aerobowym utlenianiu węglowodorów alkiloaromatycznych".

*(wykonana na zlecenie Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego
z dnia 11.07.2022)*

Informacje ogólne

Tematyka podjęta przez Pana mgr Tomasza Berniaka dotyczy opracowania nowych materiałów katalitycznych dla procesu selektywnego utleniania węglowodorów alkiloaromatycznych. W szczególności Doktorant skupił się w swoich badaniach na opracowaniu nowych metod preparatyki katalizatorów heterogenicznych zawierających finalnie ugrupowanie N-hydroksyftalimidowe (NHPI) zdeponowane na nośniku kopolimerowym oraz na mezoporowatych krzemionkach amorficznych (SBA-15, MCM-41 i MCM-48). Tak otrzymane materiały zostały zastosowane jako katalizatory w procesach utleniania p-metyloanizolu i izomerycznych ksylenów za pomocom tlenu cząsteczkowego w obecności ko-katalizatora kobaltowego. Podjęta przez Doktoranta tematyka dobrze wpisuje się w jeden z nurtów badań realizowanych od wielu lat w zespole Profesora Piotra Kuśtrowskiego (Promotora) związanych z katalitycznymi procesami selektywnego utleniania.

Procesy selektywnego utleniania związków organicznych stanowią znaczną pod względem skali produkcji i wachlarzu zastosowań grupę procesów stosowanych w syntezie chemicznej. W wielu powszechnie stosowanych technologiach „selektywnymi dawcami” tlenu są związki o niekorzystnym oddziaływaniu na środowisko naturalne, np. tlenki lub sole chromu i manganu, czy kwasy mineralne, np. kwas azotowy (V). Zdecydowanie bardziej przyjazny dla środowiska naturalnego jest tlen cząsteczkowy. Jednak w tym przypadku mamy do czynienia z szeregiem problemów. Dużym wyzwaniem jest silnie egzotermiczny charakter reakcji utleniania trudny do kontroli w reżimie wielkotonażowej produkcji, preferowany udział reakcji głębokiego/całkowitego utleniania oraz konieczność pracy poza granicami wybuchowości (szczególnie w fazie gazowej). Obecnie bardzo ważnym aspektem jest właściwy dobór układu ko-katalizatora/katalizatora o jak najmniejszej

toksyczności. Istnieje również trend do zastępowania katalizatorów homogenicznych analogami heterogenicznymi, co pozwala na łatwą separację katalizatora z mieszaniny poreakcyjnej i pracę w trybie ciągłym. Mając na uwadze powyższe, tematykę zastosowania nietoksycznych katalizatorów heterogenicznych na bazie NHPI do selektywnego utleniania wybranych związków alkilooaromatycznych uważam za jak najbardziej uzasadnioną.

Konstrukcja recenzowanej pracy jest klasyczna, tj. składa się z części literaturowej, eksperymentalnej oraz wyników i dyskusji połączonych razem. Całość dopełniają umieszczone w odpowiednich miejscach pracy: spis treści, wykaz wzorów i skrótów, streszczenia pol./ang., podsumowania cząstkowe i końcowe, cytowana literatura, informacje dodatkowe oraz prezentacja dorobku Doktoranta. Pod względem objętości, praca doktorska liczy łącznie 230 stron. Jednakże, pomimo swojej objętości, po lekturze pracy, uważam, że nie zawiera ona zbędnych elementów (no może poza spisem rysunków, tabeli i schematów strony od 197 do 204). Proporcję części literaturowej do badawczej wyważono prawidłowo, czyli ok 1:3.

Analiza wstępu literaturowego

Część literaturowa opiera się na trzech podrozdziałach ściśle związanych z tematyką pracy. Łącznie liczy 43 stron, na których przedstawiono syntetyczny opis najważniejszych treści zawartych w 125 odnośnikach literaturowych. W pierwszym podrozdziale opisano ogólnie procesy utleniania związków chemicznych. Zdefiniowano procesy selektywnego i całkowitego utleniania (np. LZO), przedawniono najważniejsze grupy katalizatorów oraz procesy przemysłowe wielkotonażowe, w których stosowany jest tlen cząsteczkowy. Wśród wymienionych na stronie 16 przez Doktoranta umieściłbym jeszcze dodatkowo procesy utleniania naftalenu/o-ksylenu do bezwodnika ftalowego oraz benzenu/butenów do bezwodnika maleinowego. Oba procesy spełniają kryterium wielkotonażowej skali produkcji i przy okazji są bardzo ciekawe technologicznie. Na końcu tego podrozdziału Doktorant przedstawił mechanizm reakcji utleniania związków organicznych w fazie ciekłej z wyszczególnieniem etapów inicjacji, propagacji i terminacji.

Drugi podrozdział został poświęcony N-hydroksyftalimidowi i jego pochodnym. Rozdział ten stanowi aktualne kompendium wiedzy dotyczącej metod syntezy, właściwościami fizykochemicznymi i katalitycznymi NHFI. Zebrane informacje są usystematyzowane i zestawione w przejrzysty sposób. Wysoko oceniam część poświęconą opisowi mechanizmu tworzenia się rodników PINO i ich dezaktywacji w warunkach reakcji. Przykłady syntez i zastosowań okraszono czytelnymi schematami reakcji, a wyniki katalityczne porównano w tabelach od 4-1 do 4-3. Moje drobne uwagi dotyczące podrozdziału drugiego związane są z użyciem sformułowań dekompozycja (rozkład) rodnika PINO (Rys. 4-7). W tym przypadku, np. dimery mogą powstawać w wyniku rekombinacji dwóch rodników PINO bez konieczności wcześniejszego jego rozkładu. Ponadto, w tabelach 4-1 do 4-3 dla przejrzystości

zestawień wyników katalitycznych warto byłoby wprowadzić dodatkową kolumnę z odnośnikami literaturowymi (z opisów pod tabelami nie wynika, które z danych pochodzą z jakiego źródła).

W ostatnim trzecim podrozdziale zebrano literaturowe informacje dotyczące sposobów nanoszenia/osadzania ugrupowań NHPI na różnych nośnikach heterogenicznych. Opisano sposoby osadzania gotowego NHPI na powierzchni nośników krzemionkowych, zeolitowych oraz wybranych sieci metaloorganicznych (MOF). Ponadto, opisano preparatyki umożliwiające generowanie NHPI na etapie syntezy katalizatora (np. TJU-68-NHPI) oraz sposoby immobilizacji NHPI/prekursorów oraz jego pochodnych na różnych nośnikach polimerowych (np. polistyrenie, kopolimerach DVB-PS oraz inne kopolimery). Przedstawiono również ciekawe rozwiązania, w którym zarówno ugrupowanie NHPI jak i kobalt (II) zostały unieruchomione na nośniku krzemionkowym lub ugrupowania NHPI zostały zaszczipione na żelazowo-krzemowych strukturach typu *core-shell* $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$. Takie rozwiązania wydają się atrakcyjne aplikacyjnie ze względu na łatwość separacji układu katalizator/ko-katalizator z mieszaniny poreakcyjnej.

Podsumowując analizę części literaturowej, stwierdzam, że została napisana poprawnie i na temat. Nie zawiera zbędnych podrozdziałów mało powiązanych z tematem rozprawy. Ponadto, niewielki jest udział uchybień edytorskich (również w pozostałej części pracy), które wypunktowałem w osobnym paragrafie, w końcowej części mojej recenzji. Moim zdaniem po ujednorodnieniu części drugiej i trzeciej wstęp teoretyczny może zostać opublikowana jako cenny przegląd stanowiący aktualizację obecnego stanu wiedzy odnośnie właściwości katalitycznych katalizatorów na osnowie NHPI.

Analiza części eksperymentalnej

Część eksperymentalną rozpoczyna opis przeprowadzonych syntez prekursorów/pochodnych NHPI, nośników i katalizatorów. Należy nadmienić, że przepisy preparatywne są bardzo klarowne. Doktorant podaje wyłącznie te informacje, które są niezbędne do odtworzenia preparatyk w innych laboratoriach. Szczegółowość przepisów wzrasta tam, gdzie istnieje możliwość popełnienia błędu mającego istotny wpływ na odtwarzalność syntezy. Zestawienia tabelaryczne wraz z schematami etapów syntez ułatwiają analizę dużego materiału badawczego przedstawionego w rozprawie. Również w przypadku opisu przeprowadzonych badań fizykochemicznych dostarczono odpowiedni zasób informacji eksperymentatorowi. Niewielkie moje uwagi dotyczą opisu parametrów katalitycznych. Mianowicie, w rozdziale poświęconym metodyce obliczeń parametrów katalitycznych, Doktorant opisuje metodę obliczania stopnia przereagowania (stopnia konwersji), selektywności do produktów zidentyfikowanych za pomocą GC i wydajności produktu głównego na przykładzie p-metyloanizolu, natomiast w różnych wątkach sytuacyjnych wspomina również o wartościach TOF i TON (np. tabela 7-10, 7-16, 7-17). W zawiązku z powyższym proszę o wyjaśnienie w trakcie obrony

sposobu obliczeń w/w parametrów katalitycznych. W jaki sposób w obliczeniach skorzystano z ilościowego oznaczania grup NHPI do oznaczeń TON i TOF?

Wyniki badań własnych oraz dyskusję połączono razem (Rozdział 7) przedstawiając etapy badawcze w trzech podpunktach. Każdy z etapów podsumowano z osobna oraz całość badań w formie podsumowania zbiorczego połączzonego z wnioskami.

Badania otwiera seria eksperymentów poświęconych układom katalitycznym z NHPI wbudowanym do kopolimeru diwinylobenzenu ze styrenem. Za cel Doktorant postawił sobie opracowanie metody połączenia poprzez wiązanie kowalencyjne aktywnych ugrupowań NHPI z siecią nośnika polimerowego. Aby zrealizować to zadanie przeprowadził kolejno syntezę estru diizopropylowego kwasu 4-winyloftalowego (VDPE), następnie kopolimeryzację rodnikową w masie otrzymanego estru VDPE z DVB (czynnikiem sieciującym) i styrenem. Grupę aktywną NHPI wygenerował poprzez hydrolizę ugrupowań estrowych w VDPE, dehydratację do bezwodnika i w ostatnim etapie konwersję bezwodnika do N-hydroksyftalimidowego ugrupowania. Skuteczność etapów konwersji grupy estrowej do NHPI potwierdził techniką FTIR. Niewątpliwie opracowanie wieloetapowej metody preparatyki katalizatora z wbudowanymi grupami NHPI można uznać za duży sukces Doktoranta. Bazując na dopracowanej wstępnie metodyce, w kolejnym etapie zsyntezował i scharakteryzował fizykochemicznie serię materiałów o zawartości VDPE w polimerze w zakresie od 10 do 90 % mol oraz czynnika sieciującego DVB w zakresie 1-11 % mol. Bazując na pomiarach FTIR ustalono, że zarówno zawartość monomerów VDPE jak i DVB ma wpływ na efektywność wprowadzenia NHPI. W przypadku monomeru VDPE po przekroczeniu ok 50 % mol. zawartości w masie reakcyjnej (w procesie kopolimeryzacji) zaobserwowano powstawianie nieaktywnych dimerów i trimerów. Również w przypadku czynnika sieciującego Doktorant zauważył związek pomiędzy jego udziałem, a stopniem wprowadzenia NHPI do sieci kopolimeru. Jakkolwiek, wpływ zawartości czynnika sieciującego na efektywność wprowadzenia NHPI do sieci (tworzenie się dimerów i trimerów) nie został wyjaśniony. Na przełomie stron 101/102 wątek ten nie został doprecyzowany. Prosiłbym więc, Doktoranta o zaproponowanie wyjaśnienia efektu DVB. Czy może mieć to związek z różnicami w szybkości polimeryzacji użytych monomerów?

W kolejnym etapie badań szczegółowo scharakteryzowano skład powierzchniowy i masowy odpowiednio techniką XPS oraz analizatorem pierwiastkowym. Określono również stopień pęcznienia dla wybranych serii materiałów oraz dla materiału 60%NHPI-5%DVB termiczną stabilność w gazie inertnym (pomiar termogravimetryczne). Ciekawym pomysłem było użycie reakcji wzorcowej hydroaminowania do ustalenia liczby dostępnych grup NHPI w matrycy polimerowej. Wykorzystując eter-tertbutylowinyłowy jako cząsteczkę sondę udało się Doktorantowi oszacować, że w przypadku materiału 60%NHPI-5%DVB dostępne jest 60 % ugrupowań NHPI.

Właściwości katalityczne otrzymanych materiałów kopolimerowych z ugrupowaniami NHPI przebadat w reakcji utleniania tlenem cząsteczkowym p-metyloanizolu. Przedstawienie ogromnej liczby wyników badań katalitycznych w postaci map dwuwymiarowych było bardzo dobrym rozwiązaniem. Bowiem, ułatwiło zasadniczo ocenę właściwości katalitycznych w grupach w funkcji czasu prowadzenia reakcji utleniania p-metyloanizolu i składu kopolimerowych katalizatorów. Uzyskane wyniki dowiodły, że przereagowanie p-metyloanizolu jest wypadkową kilku parametrów, w tym zawartości NHPI i DVB. Doktorant wywnioskował, że katalizatory o mniejszym stopniu usieciowania i mniejszej zawartości NHPI charakteryzują się lepszymi właściwościami katalitycznymi (uzyskiwano wyższe stopnie przereagowania). Z kolei analiza wydajności do produktów reakcji w funkcji czasu i składu katalizatorów (udziału DVB i monomeru NHPI) potwierdziła sekwencyjność powstawania produktów, tzn. następczość utleniania alkohol-aldehyd-kwas. Po długich czasach reakcji np. 6 h obserwowano spadek zawartości alkoholu i aldehydu oraz wzrost zawartości kwasu. Porównując wyniki katalityczne uzyskane w reakcji utleniania prowadzonej w obecności katalizatora i ko-katalizatora, bez ko-katalizatora oraz bez katalizatora zaproponował mechanizm reakcji wyjaśniający rolę obu komponentów w cyklu. Podrozdział dotyczący kopolimerowych katalizatorów wieńczą testy stabilności wykonane dla reprezentatywnego katalizatora 60%NHPI-5%DVB. Wykonane próby pracy w cyklach oraz po rekonstrukcji ugrupowań NHPI dowiodły, że proces odtworzenia grup NHPI przywraca pierwotną aktywność katalizatorowi. W tym miejscu, nasuwa się pytanie jak na tle katalizatora heterogenicznego w analogicznych warunkach wypadłby katalizator homogeniczny.

Mając na uwadze problemy wynikające z właściwości nośników polimerowych, w kolejnych eksperymentach (w Rozdziale 7.2 i 7.3) Doktorant skupił się na syntezie katalizatorów zawierających ugrupowania NHPI związane z powierzchniowymi grupami Si-OH nośnika. Opracował szereg metod preparatyki umożliwiających zaszczepienie prekursorów ugrupowania NHPI na powierzchni krzemionek. W podrozdziale 7.2 Doktorant skupił się na osadzaniu ugrupowania NHPI stosując procedury preparatyki grafting-onto i grafting-from. Otrzymane materiały scharakteryzował różnymi technikami (XPS, FTIR, ^{13}C NMR) celem potwierdzenia depozycji i w niektórych przypadkach odbezpieczenia grupy NHPI na powierzchni krzemionek. Z kolei, zachowanie struktury mezoporowatej nośników po osadzeniu NHPI potwierdził na podstawie badań niskotemperaturowej adsorpcji azotu i dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD). Należ w ty miejscu nadmienić, że w przypadku badań ^{13}C NMR Doktorant posłużył się dodatkowo obliczeniami kwantowo-chemicznymi w interpretacji uzyskanych widm. Niestety złożoność (wieloetapowość) preparatyk oraz zapewne niskie stężenie grup hydroksylowych (wiążących) na powierzchni SBA-15 sprawiły, iż syntezowane materiały charakteryzowały się pośrednią aktywnością katalityczną w procesach utleniania p-metyloanizolu i izomerycznych ksylenów. W tej części pracy brakło mi dyskusji dotyczącej składu produktów reakcji. Przede wszystkim opisu zmian w selektywności produktów w funkcji czasu i składu katalizatorów. Być

może pomimo niskiego stopnia przereagowania oczekiwane produkty powstają z wysokimi selektywnościami, co mogłoby stanowić zaletę tych katalizatorów. Szczególnie w przypadku utleniania p-ksylenu warto by było przedyskutować, czy w badanym układzie reakcyjnym powstający pośrednio kwas 4-metylobenzoesowy ulega dalszemu utlenianiu do kwasu tereftalowego. Tu prosiłbym Doktoranta o komentarz odnośnie selektywności produktów.

Trzeci i ostatni etap badań Doktoranta opisany w podrozdziale 7.3 wynikał z obserwacji, iż metody grafting-from i grafting-onto zastosowane do osadzania wybranych prekursorów grup NHPI w etapie drugim nie pozwalają uzyskać na powierzchni nośnika mezoporowatego ich równomiernego rozłożenia w całej objętości oraz wysokiego stężenia powierzchniowego. Mając na uwadze powyższe Doktorant podjął się opracowania uproszczonych procedur syntezy. Ponadto, w celu zmniejszenia zawady przestrzennej jako prekursor NHPI zastosował bezwodnik (4-chlorodimetylosilano) ftalowy, który pozwala bezpośrednio połączyć ugrupowania aktywne NHPI z grupami Si-OH krzemionki bez dodatkowych łączników organicznych. Zabieg ten miał na celu zwiększenie równomiernego rozłożenia ugrupowań NHPI wewnątrz kanałów krzemionkowych materiałów. Wykorzystując wspomniany prekursor Doktorant przeprowadził serię syntez dobierając proporcje masowe prekursor/krzemionka w zakresie 0,1-1,0 i dwie różne temperatury (0 i 100 °C) w etapie wiązania prekursora z powierzchnią nośnika. Skuteczność osadzania NHPI na krzemionce zweryfikował na podstawie badań FTIR, XPS, ¹³C NMR. Masę osadzonego prekursora ustalił na podstawie analizy termogravimetrycznej, natomiast zachowanie uporządkowanej struktury mezoporowatej SBA-15 na podstawie wyników badań XRD i niskotemperaturowej sorpcji azotu. Dowiódł ponadto, na podstawie testów płukania rozpuszczalnikami o różnej polarności, trwałości procesu immobilizacji. W przypadku tych serii katalizatorów przeprowadził szczegółowe badania katalityczne wyłącznie w reakcji utleniania p-ksylenu. Po optymalizacji zawartości ko-katalizatora oraz temperatury reakcji Doktorant ustalił wstępnie warunki utleniania, w których porównał właściwości katalityczne otrzymanych dwóch serii. W obu przypadkach uzyskano lepsze wyniki (wyższe stopnie konwersji surowca) niż w obecności serii katalizatorów syntezowanych metodami graftingu-from i graftingu-onto opisanej w podrozdziale 7.2. Ponadto, wyniki porównań zmian stopnia konwersji w cyklach dowiodły wyższej stabilności katalizatora SBA-15_1.0NHPI-0 w porównaniu z SBA-15_1.0NHPI-100. W tym miejscu rodzi się pytanie czy materiały z najwyższą i najniższą zawartością wprowadzonego NHPI syntezowane w 0 i 100 °C będą ulegać podobnej dezaktywacji w cyklach? Czy większa dyspersja wpłynie na wzrost stabilności w cyklach?

Ciekawą i ostatnią wykonaną serią badań było określenie wpływu porowatości i powierzchni właściwej nośnika krzemionkowego na właściwości katalityczne materiałów z ugrupowaniami NHPI. W tej serii eksperymentów użyto uporządkowane mezoporowate nośniki krzemionkowe (SBA-15, MCM-41 i MCM-48) oraz żel krzemionkowy o nieuporządkowanej strukturze porów. We wszystkich

przypadkach Doktorant zastosował jednakową proporcję masową prekursor NHPI/nośnik. Podobnie jak poprzednie serie katalizatorów materiały na różnych nośnikach krzemionkowych scharakteryzowano fizykochemicznie, a ich aktywność przebadano w reakcji utleniania p-ksylenu. Wykazano, że materiał na bazie MCM-41 charakteryzuje się najlepszymi właściwościami katalitycznymi, co Doktorant przypisał obecności porów o heksagonalnym ułożeniu.

Kończąc chciałbym nadmienić, że przedstawiona praca zawiera ogromny materiał badawczy. Moje uwagi i zapytania mają charakter wyłącznie polemiczny. Praca od samego początku do końca została poprowadzona systematycznie i wyniki są w pełni wiarygodne. Ciąg zaproponowanych eksperymentów jest logiczny, a uzyskane wyniki poprawnie zinterpretowane. O wartości naukowej prezentowanych badań świadczyć może udział Doktoranta w publikacjach i konferencjach naukowych. Pan mgr Tomasz Berniak jest współautorem czterech publikacji w czasopiśmie naukowym o zasięgu międzynarodowym, z czego trzy związane są ściśle z zagadnieniami przedstawionymi w rozprawie doktorskiej. Widać więc duży potencjał publikacyjny i można się spodziewać kolejnych prac z tej tematyki w najbliższej przyszłości. Doktorant prezentował również swoje wyniki 12 razy na konferencjach krajowych i zagranicznych zarówno w formie komunikatów ustnych jak i wystąpień plakatowych (posterów).

Oczywiście uważna lektura pracy wykazała uchybienia natury edytorskiej. Dostrzeżone błędy wypunktowałem poniżej. Jednak, ich ilość (biorąc pod uwagę objętość pracy) jest naprawdę niewielka, co dowodzi dużej staranności Doktoranta podczas przygotowywania pracy.

Usterki edytorskie i inne:

- Z opisu do tabeli 4-3 wynika, że zawarte w niej wyniki dotyczą katalitycznego utleniania alkoholi (mono- i dihydroksylowych). Podczas gdy, zestawiono również utlenianie eterów, amin, amidów i węglowodorów. Ponadto, warunki reakcji dla przejrzystości byłoby lepiej zestawić w tabeli. Przydałby się też czas reakcji.
- W tekście na stronie 101 i w opisie do rysunku 7-2 na str. 102 produkty częściowej dezaktywacji zdefiniowano jako „dwu/trzy pierścieniowe. Zapewne chodzi o dimery i trimery NHPI.
- Często wymiennie używana jest konwersja i stopień konwersji (powinno być stopień konwersji);
- Str. 102 w tekście (linia 1) „... konwersji p-metyloanizolu w Tabeli 7-3” podczas gdy w tabeli tej na str. 108 zestawiono wyniki hydroaminowania NHPI eterem tert-butyłowinylowym.
- Str. 111, „... największą wydajność 18,8%.” o wydajność jakiego produktu chodzi?
- Str. 169 wymiennie użyto konwersja/wydajność, które nie są tożsame do opisanego stopnia konwersji p-ksylenu.
- Dostrzeżone literówki: Str. 84, Paragraf 6.2.5. jest „równanie Braggów” powinno być Braggów; Rys.7-16 opis „... w trakcie” powinno być „... w trakcie”; Rys.7-48 w legendzie nazwa ostatniego z

wymienionych katalizatorów powinna być SBA-15_1.ONHPI-0; Rysunek 7-50 (B) opis osi y dotyczy stopnia konwersji p-ksylenu, a nie tlenu.

Wnioski końcowe

Recenzowana praca doktorska przedstawia badania stanowiące oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Prezentowane badania są aktualne i stanowią spójną całość. Doktorant wykazał się bardzo dobrym przyswojeniem metod preparatyki nowoczesnych materiałów oraz technik badawczych stosowanych do charakterystyki fizykochemicznej i katalitycznej. Mając na uwadze powyższe stwierdzam, że recenzowana praca w pełni spełnia kryteria stawiane kandydatom w Ustawie - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020r poz.85 z późn. zm.). Wnoszę więc o dopuszczenia Pana mgr Tomasza Berniaka do publicznej obrony pracy doktorskiej przed Radą Dyscypliny Nauk Chemicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Ponadto, mając na uwadze nowatorstwo, wysoki poziom naukowy przeprowadzonych badań oraz dorobek naukowy Doktoranta spełniający wymagania Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego składam wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej.

