

Prof. dr hab. Andrzej Dworak

Zabrze, 16 listopada 2017 roku

Recenzja

Dorobku naukowego oraz rozprawy habilitacyjnej dr Justyny Walkowiak-Kulikowskiej „Synteza i reaktywność fluorowanych pochodnym styrenowym jako potencjalnych bloków budulcowych do tworzenia nowych materiałów polimerowych”

Podstawa opracowania recenzji

Recenzję opracowano na podstawie pisma WCH/276/FL/2017 Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Do opracowania recenzji wykorzystano w pierwszym rzędzie przekazane przez dr Justynę Walkowiak-Kulikowską materiały: Załącznik nr 2A „Synteza i reaktywność fluorowanych pochodnym styrenowym jako potencjalnych bloków budulcowych do tworzenia nowych materiałów polimerowych”, zawierający opis naukowego osiągnięcia uważanego przez Autorkę za podstawę do złożenia wniosku o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego, informacje o autorze, informacje o dotychczasowym zatrudnieniu, wykaz monotematycznych artykułów naukowych stanowiących podstawę postępowania oraz omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych Autorki, załącznik 3A „Wykaz opublikowanych prac naukowych oraz informacja o osiągnięciach dydaktycznych, współpracy naukowej i popularyzacji nauki”, a także publikacje, wymienione przez Autorkę jako podstawa Jej wniosku.

Informacje podstawowe o habilitantce

Dr Justyna Walkowiak-Kulikowska swoją działalność naukową związała z Wydziałem Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Na tej uczelni wykonała pracę magisterską (rok 2002), tam również obroniła pracę doktorską (rok 2006). Obie prace, wykonane pod kierunkiem prof. dr. hab. Henryka Koroniaka, dotyczyły chemii fluorowanych związków organicznych.

Po obronie pracy doktorskiej habilitantka, pozostając związana z macierzystym wydziałem, odbyła dwa dość długie staże podoktorskie: w zespole prof. Guentera Haufe z Uniwersytetu w

Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych jest instytutem Polskiej Akademii Nauk

Munster i dwuletni staż w grupie prof. Weroniki Gouverneur w Oksfordzie, współpracującej z zespołem dr. Ameduri z Montpellier. Te staże, jak można wnioskować, skierowały zainteresowania badawcze habilitantki w kierunku syntezy fluorowanych pochodnych styrenu i ich polimeryzacji.

Osiągnięcie naukowe, będące podstawą wniosku o nadanie stopnia naukowego

Osiągnięcia naukowe habilitantki, określane przez nią jako podstawa postępowania, podzielić można na dwie części: synteza i optymalizacja warunków otrzymania fluorowanych pochodnych styrenu (fluorostyrenu, α -mono, α -di i α -trimetylostyrenu), a następnie eksperymenty nad ko- i terpolimeryzacją tych monomerów.

Autorka uzasadnia wybór fluorowanych związków, które otrzymuje i bada, interesującymi właściwościami otrzymanych z ich udziałem polimerów. Uzasadnienie to jest słuszne. Od lat 60-tych, gdy DuPont wprowadził na rynek nafion, fluorowe polimery zawierające grupy sulfonowe są szeroko stosowane jako protonowymienne membrany w ogniwach paliwowych. Niezależnie od poznawczego postępu uzyskanego przez wprowadzenie do ogniw paliwowych innych materiałów, jak np. ciecze jonowe, fluorowanym polimerom poświęca się wiele uwagi. Fluorowane pochodne styrenu są pod tym względem obiecujące: oczekiwać można od nich interesujących właściwości, a pierścień aromatyczny można łatwo modyfikować, np. sulfonować, wprowadzając w ten sposób grupę zapewniającą przewodność protonową. Na przeszkodzie stoi jednak trudna dostępność monomerów, komercyjnie przeważnie nieosiągalnych i wymagających złożonej syntezy i niechęć tych monomerów do polimeryzacji: homopolimery nie powstają w ogóle, a kopolimery niechętnie.

Pracom optymalizującym warunki syntezy poświęcone są publikacje, oznaczone H1, H2, H4 i H6.

W pracy „Halofluorination of alkenes mediated by 1,1,3,3,3-pentafluoropropene-diethylamine adduct” Autorka opisuje (między innymi) optymalizację syntezy fluorostyrenu przy zastosowaniu wymienionego w tytule adduktu jako źródła fluorowodoru. Autorka otrzymują produkt z dobrą wydajnością. Monomer jest jednak niestabilny. Autorzy poprawnie sugerują, że łatwo ulega on polimeryzacji rodnikowej, której jednak towarzyszy szybka eliminacja fluorowodoru. Produkt polimeryzacji był niestabilny i nie był badany.

W dalszych pracach Autorka skupia swoją uwagę na syntezie fluorowanych pochodnych α -metylostyrenu.

Autorka informuje, że dotychczas opisane drogi syntezy tych monomerów były kosztowne, a co gorsza, próby zwiększenia skali syntezy powodowały istotne pogorszenie wydajności. Autorka zaproponowała ulepszoną drogę syntezy α -fluorometylostyrenu, wychodzącą z aldehydu, pozwalającą otrzymać monomer z lepszą wydajnością w większej ilości. Co więcej, bromowa pochodna otrzymanego monomeru łatwo prowadzi do fosfonowanego związku. Szkoda, że Autorka nie opisuje polimeryzacji tego monomeru ani właściwości otrzymanego materiału.

Dla otrzymania α -difluorometylostyrenu Autorka w pierw syntezuje (znany) środek fluorujący, który w reakcji z benzofenonem daje w kilku krokach z umiarkowaną wydajnością pożądany monomer.

Najsilniej fluorowany α -trifluorometylostyren Autorka otrzymuje z dobrą wydajnością drogą sprzęgania Suzuki z kwasu fenyloborowego i 2-bromo-3,3,3-trifluoropropanu.

W wyniku opisanych pomysłowych prac syntetycznych Autorka uzyskuje szereg homologiczny fluorowanych pochodnych α -metylostyrenu, co pozwala rozpocząć badania procesu ich polimeryzacji i właściwości otrzymanych polimerów.

Fluoropodstawione pochodne styrenu znane są z niechęci do polimeryzacji. Znane są, lub przynajmniej spekulowane, powody takiego zachowania. Autorka sprawdza te fakty, stwierdzając, że α -trifluorometylostyren nie homopolimeryzuje. Nie tworzy on także kopolimerów z szeregiem badanych przez Autorkę pochodnych olefin. Zaskakujące, że trifluorometylostyren wbudowywany jest do łańcucha w procesie terpolimeryzacji z halogenowymi pochodnymi etenu. Wbudowuje się go niewiele, kilka procent, ale fakt istnienia efektu nazywanego przez Autorkę „efektem synergistycznym spowodowanym wysoką reaktywnością komonomerów” wydaje się być niewątpliwy, mimo prób krytycznej analizy wyników Autorki, dokonanych przez recenzenta. Mechanizm tego procesu byłby niewątpliwie bardzo interesujący, choć jego zbadanie nie wydaje się proste.

Wiadomo (Autorka zresztą ten fakt sprawdziła), że trifluorometylostyren kopolimeryzuje, choć niechętnie, ze styrenem, jeśli jego zawartość w mieszaninie reakcyjnej (i w powstałym kopolimerze) nie jest wysoka. Niestety, niska reaktywność trifluorometylostyrenu powoduje, że proces trwa długo, a silne przeniesienie zmniejsza masy molowe otrzymanych kopolimerów.

Skloniło to Autorkę do podjęcia badań nad procesem kopolimeryzacji rodnikowej styrenu z trifluorometylostyrenem w warunkach odwracalnej terminacji. Z wielu znanych metod takiej kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej Autorka wybrała proces oparty na degeneracyjnym przeniesieniu aktywności łańcucha (to znaczy zachodzącym między termodynamicznie jednakowymi species). Wybór ten należy ocenić jako właściwy, szczególnie, że zastosowanie tego procesu w polimeryzacji halogenowanych alkenów opisano poprzednio.

Jako czynnik przeniesienia aktywności łańcucha Autorka wybiera jodoperfluoroheksan. Osiąga częściowo kontrolowany przebieg procesu kopolimeryzacji: logarytm konwersji zmienia się liniowo z czasem reakcji, a masy molowe rosną wraz ze wzrostem stopnia przemiany monomerów, przynajmniej gdy masy molowe kopolimerów nie są zbyt wysokie, a zawartość merów pochodzących od fluorowanego monomeru nie przekracza kilkunastu procent. Stopień kontroli procesu nie jest zbyt wysoki, niższy niż w przypadku polimeryzacji styrenu z degeneracyjnym przeniesieniem łańcucha. Samo jednak ustalenie, że drogą kopolimeryzacji z degeneracyjnym przeniesieniem aktywności łańcucha można w sposób w przybliżeniu kontrolowany otrzymać kopolimery, zawierające mery pochodzące od fluorometylostyrenu należy uznać za istotne osiągnięcie.

Ustalenie drogi syntezy kopolimerów otworzyło drogę do badania ich właściwości. Autorka wskazuje we wstępach literaturowych do swoich publikacji, że zakres właściwości, które należy zbadać, jest bardzo szeroki. Ten pogląd trzeba podzielić. Autorka analizuje jedynie właściwości termiczne (wytrzymałość termiczna rośnie ze wzrostem zawartości fluorowanych monomerów) i kąt zwilżania. Ten ostatnio rośnie, gdy do z natury hydrofobowego polistyrenu wprowadzić hydrofobowe jednostki pochodzące od fluorowanego polistyrenu, wzrost ten jest jednak niewielki.

Szeroka gama możliwości, otwieranych przez dostępność kopolimerów fluorowanego styrenu oczekuje na zbadanie. Autorka nie odnosi się do zamierzeń w tej dziedzinie ani w swoich publikacjach, co zrozumiałe, ani w tekście autoreferatu.

Doniosłość naukowych osiągnięć Autorki wydaje się być wykazana poza uzasadnioną wątpliwość. Autorka skutecznie optymalizowała drogi syntezy fluorowanych alkenów, czyniąc te monomery dostępne do badań procesów polimeryzacji. Autorka ustala możliwość otrzymania kopolimerów drogą polimeryzacji z degeneracyjnym przeniesieniem aktywności łańcucha. Opisuje także bardzo wstępne i dość fragmentaryczne wyniki badań właściwości otrzymanych polimerów.

Wydaje się, że Autorka od niedawna zajmuje się badaniem procesów polimeryzacji i właściwości polimerów. Tym zapewne można tłumaczyć pewne braki i niezręczności, np. terminologiczne. Nie rzutują one jednak na wyżej opisane znaczenie prac Autorki.

Wyniki, będące przedmiotem osiągnięcia naukowego, zostały opisane w 7 publikacjach, z czego 5 w czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej.

Inne osiągnięcia naukowe Autorki

Autorka podaje, że jej dorobek naukowy obejmuje 16 publikacji, w tym 9 publikacji w czasopiśmie ujętych w bazie Journal Citation Reports. Prace te początkowo dotyczyły prac z dziedziny syntezy związków fluorowanych; ostatnio wydają się skupiać na badaniu procesów polimeryzacji.

Prace Autorki były cytowane (bez autocytowań) 40 razy. Wynika stąd indeks Hirscha równy 5.

Dr Walkowiak-Kulikowska jest autorką szeregu wystąpień na międzynarodowych konferencjach.

Autorka uczestniczyła w realizacji wielu projektów badawczych, niektórymi kierowała. Odbyła dwa staże zagraniczne, niewątpliwie istotne dla jej rozwoju naukowego. Aktywnie uczestniczy w procesie dydaktycznym na swojej uczelni.

Podsumowanie

Ustawa o stopniach naukowych z dnia 14 marca 2003 (Dz.U. 2003 Nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami) stanowi, że:

„Art. 16. 1. Do postępowania habilitacyjnego może zostać dopuszczona osoba, która posiada stopień doktora oraz osiągnięcia naukowe lub artystyczne, uzyskane po otrzymaniu stopnia doktora, stanowiące znaczny wkład autora w rozwój określonej dyscypliny naukowej lub artystycznej oraz wykazuje się istotną aktywnością naukową lub artystyczną” (podkreślenie moje).

Doniosłość badań Autorki, stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego, aczkolwiek oparta na niewielkiej liczbie publikacji, musi zostać uznana za znaczną, co wykazałem wyżej.

Trudność sprawia natomiast rozstrzygnięcie, czy Autorka „wykazuje się istotną aktywnością naukową”. „Twarde” dane muszą być rozpatrywane i analizowane na tle osiągnięć środowiska i zamierzeń Autorki. Indeks Hirscha $H=5$ i 40 cytowań publikacji same w sobie nie tworzą wystarczającej podstawy do pozytywnego rozstrzygnięcia w środowisku badaczy polimerów, w którym dane scjentometryczne kandydatów do stopnia naukowego doktora habilitowanego są na ogół co najmniej dwukrotnie wyższe. Autorka nie opisuje swoich dalszych naukowych zamierzeń, ani nie dyskutuje rozwoju swoich prac.

Nie znajduję wystarczających podstaw, by na podstawie lektury dokumentów recenzję zamknąć jednoznacznie pozytywną konkluzją. Jak wspomniałem wyżej, lektura publikacji pozwala wnioskować, że Habilitantka posiada istotne osiągnięcia naukowe. Nie potrafię jednak wyciągnąć jednoznacznego wniosku dotyczącego wymaganej przez Ustawę „istotnej aktywności naukowej”. Być może, aspekt ten nie został wystarczająco jasno opisany w przekazanych dokumentach. Dlatego proszę Przewodniczącego Komisji, by zgodnie z art. 18a pkt 10 Ustawy o stopniach naukowych z dnia 14 marca 2003 roku zaprosił Habilitantkę na rozmowę o jej osiągnięciach naukowych i dalszych zamierzeniach badawczych. Od wyników takiej rozmowy czynię zależną definitywną konkluzję recenzji.



Prof. dr hab. Andrzej Dworak