



Prof. dr hab. Paweł J. Kulesza
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
Pracownia Elektroanalizy Chemicznej
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
Tel: (22) 5526344
E-mail: pkulesza@chem.uw.edu.pl

24 stycznia 2022 r.

**RECENZJA OSIĄGNIĘCIA HABILITACYJNEGO, AKTYWNOŚCI NAUKOWEJ
ORAZ DOROBKU NAUKOWO-DYDAKTYCZNEGO PANI DR INŻ AGATY
BLACHY-GRZECHNIK W ZWIĄZKU Z POSTĘPOWANIEM
KWALIFIKACYJNYM O NADANIE STOPNIA DOKTORA HABILITOWANEGO
W DZIEDZINIE NAUK ŚCISŁYCH I PRZYRODNICZYCH W DYSCYPLINIE
NAUKI CHEMICZNE**

Pani Agata Blach-Grzechnik ukończyła studia na Politechnice Śląskiej w Gliwicach uzyskując dyplom magistra inżyniera z wyróżnieniem w 2009 roku za pracę pod tytułem „*Promoted electrochemical polymerization on chemically modified electrodes*”, której promotorem był dr hab. inż. Jerzy Żak, prof. PŚ. Pracę doktorską zatytułowaną „Molekularne warstwy organiczne stosowane w procesie elektropolimeryzacji inicjowanej powierzchniowo” wykonała na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej pod kierunkiem dr. hab. inż. Jerzego Żaka, prof. PŚ. i w 2015 roku uzyskała z wyróżnieniem stopień naukowy doktora nauk chemicznych. W 2015 roku Pani dr inż. Agata Blacha-Grzechnik została zatrudniona jako asystent naukowy, a od 2017 roku objęła stanowisko adiunkta naukowego w Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego, Politechniki Śląskiej, a obecnie prowadzi badania naukowe z pogranicza chemii materiałów, elektrochemii i fotochemii.

Przesłane mi do recenzji dokumenty habilitacyjne obejmują osiągnięcie naukowe pod tytułem „Otrzymywanie i charakterystyka warstw organicznych zdolnych do fotogeneracji tlenu singletowego” stanowiące cykl 11 pozycji składający się wyłącznie z publikacji indeksowanych w bazie *Journal Citation Reports* (czyli z tzw. Listy Filadelfijskiej). Dziesięć prac ma charakter opracowań wieloautorских, a jedna jest monoautorska. Pani dr inż. Agata

Blacha-Grzechnik wydaje się mieć dominujący wkład koncepcyjny we wszystkich pracach, bowiem w sześciu pracach Habilitantka jest autorem korespondencyjnym (a w 5 pracach jest pierwszym autorem). Praca H5 to przegląd literaturowy, który formalnie można uznać jako cenny materiał pomocniczy, raczej niż jako oryginalne osiągnięcie dr inż. Blachy-Grzechnik. Inne prace stanowiące osiągnięcie naukowe są oparte na wynikach badań własnych opublikowanych w różnych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, w tym w znanych czasopismach o wysokim współczynniku oddziaływania (IF) takich jak *Electrochimica Acta* (IF = 6.901), *Applied Surface Science* (IF = 6.707) czy *Journal of the Electrochemical Society* (IF = 4.316).

Badania naukowe prowadzone przez dr inż. Blachę-Grzechnik dotyczą opracowania nowych organicznych warstw fotoaktywnych, które mogą zostać wykorzystywane jako źródła tlenu singletowego. Wytwarzanie takich warstw odbywało się w procesach elektrochemicznego „szczepienia” powierzchni lub polimeryzacji elektrochemicznej. W swoim dorobku naukowym Habilitantka posiada obecnie 34 publikacje, w tym 22 prace po uzyskaniu stopnia naukowego doktora (z czego 11 prac stanowi osiągnięcie naukowe), co w odczuciu recenzenta świadczy o znacznej aktywności naukowej Habilitantki. Należy również wspomnieć o dodatkowej monografii naukowej, w której Pani dr inż. Blacha-Grzechnik jest współautorem, opublikowanej w czasopiśmie nieindeksowanym w systemie *JCR*. Jej prace były cytowane przez innych badaczy ponad 200 razy z wykluczeniem autocytowań, ich indeks Hirscha wynosi 10, a całkowity współczynnik oddziaływania czasopism, w których były opublikowane jest na poziomie bliskim 120. Przeliczając liczbę cytowań niezależnych na liczbę opublikowanych prac daje to liczbę cytowań przypadającą na jedną publikację wynoszącą około 6 (5.88). Z kolei średni IF opublikowanych prac wynosi 3,5. Aktywność naukowa dr inż. Agaty Blachy-Grzechnik wyraża się liczbą ponad 2,8 prac rocznie, a prace te są cytowane średnio rocznie ponad 16 razy przez innych autorów. Wprawdzie powyższe parametry mają charakter orientacyjny, ale wskazują na wysoki wpływ działalności naukowej Habilitantki na rozwój nauki w skali międzynarodowej. Dynamika publikowania przez Panią Blachę-Grzechnik w ostatnich latach jest wysoka i doprowadziła do ugruntowania pozycji Habilitantki w środowisku naukowym, co wskazuje, że jest Ona dojrzałym naukowcem mającym predyspozycje na samodzielnego pracownika naukowego.

Tematyka osiągnięcia habilitacyjnego Pani dr inż. Agaty Blachy-Grzechnik dotyczy nowej i ważnej problematyki z pogranicza elektrochemii, chemii materiałów i fotochemii, która obejmowała otrzymywanie oraz szeroką charakterystykę właściwości nowych fotoaktywnych warstw organicznych nanoszonych na podłoża stałe, a także wykorzystanie

takich układów jako źródła tlenu singletowego dla warstw antybakteryjnych oraz w procesach fotokatalitycznych. Cząsteczka singletowa, czyli forma bez niesparowanych elektronów powstaje w procesie fotoindukcji, w którym pod wpływem oświetlenia związek fotoaktywny (fotosensybilizator) przekazuje swoją nadmierną energię do atmosfery tlenu trypletowego (podstawowa forma tlenu cząsteczkowego). Tlen singletowy jest wysoce reaktywny i zarazem selektywny. Silne właściwości utleniające tlenu singletowego mają istotnie znaczenie w jego oddziaływaniu na organizmy żywe. W przypadku zastosowania w medycynie należy przede wszystkim wymienić terapię fotodynamiczną stosowaną jako terapia przeciwnowotworową. Celem prac dr inż. Blachy-Grzechnik było opracowanie metod formowania fotoaktywnych warstw organicznych w procesie (elektro)chemicznego szczepienia powierzchni lub polimeryzacji elektrochemicznej oraz określenie możliwości zastosowania takich układów jako źródła tlenu singletowego. Zakres prac badawczych składał się z trzech głównych etapów: (i) otrzymania fotoaktywnej warstwy organicznej, (ii) charakterystyki struktury oraz właściwości fizykochemicznych warstw, oraz (iii) określenia właściwości fotoaktywnych, tj. efektywności fotogeneracji tlenu singletowego przez utworzone układy. Główne zainteresowania Pani dr inż. Agaty Blachy-Grzechnik związane są z wytwarzaniem nowych fotoaktywnych warstw organicznych kowalencyjnie związanych z powierzchnią materiałów stałych w procesie elektrochemicznego szczepienia i w procesie elektrochemicznej polimeryzacji pochodnych fenotiazyny lub zawierających jednostki fulerenowe. Habilitantka w swoich badaniach wykorzystuje technikę elektrochemiczną (woltamperometrię cykliczną), szereg technik spektroskopowych (spektroskopia UV-Vis, spektroskopia w podczerwieni (IR), spektroskopia Ramana, rentgenowska spektroskopia fotoelektronowa (XPS)) oraz techniki mikroskopowe (mikroskopia sił atomowych, AFM). Dr inż. Blacha-Grzechnik koncentruje się na efektywności fotogenerowania tlenu singletowego przez otrzymane układy, a wybrane z nich, zastosowała jako warstwy antybakteryjne lub jako źródło $^1\text{O}_2$ w syntezie związków wysokowartościowych (askarydolu i junglonu) czy przy oczyszczaniu wody z fenolu.

Habilitantka dzieli swoje osiągnięcie naukowe na dwie główne części dotyczące odpowiednio (1) warstw formowanych w procesie (elektro)chemicznego szczepienia powierzchni, które obejmują prace opisujące elektrochemiczną redukcję soli diazoniowych ([H1]-[H3]) i samoorganizujące się monowarstwy organiczne ([H4]) oraz (2) warstw wytworzonych w procesie polimeryzacji elektrochemicznej, w skład której wchodzi warstwy organiczne zawierające pochodne fenotiazyny ([H6]-[H9]) i warstwy organiczne zawierające kowalencyjnie związane fuleren C_{60} ([H10],[H11]). Praca [H5] to przegląd literatury

tematycznej. Zaproponowane układy fotoaktywne mogą mieć zastosowanie jako (i) powłoki przeciwdrobnoustrojowe [H4] lub (ii) jako źródło tlenu singletowego w procesach fotokatalitycznych [H6-H11].

W moim odczuciu na szczególne wyróżnienie zasługują następujące prace: [H3] *Photogeneration of singlet oxygen by the phenothiazine derivatives covalently bound to the surface-modified glassy carbon*, *Applied Surface Science* **371** (2016) 151–159, w której na powierzchni stałej z węgla szklanego zostały kowalencyjnie unieruchomione wybrane fotosensybilizatory na bazie fenotiazyny: Azure A (AA), Azure C (AC), Toluidine Blue O (TBO) i tionina (Th) w czteroetapowym procesie. Wiązanie kowalencyjne między tworzącą się warstwą organiczną a powierzchniowymi atomami powstało w wyniku elektrochemicznej redukcji soli diazoniowych wytwarzającej warstwę cząsteczkową zdolną do wiązania podstawowych pochodnych fenotiazynowych posiadających w swojej strukturze grupę aminową. Skuteczność takich warstw organicznych aktywowanych promieniowaniem laserowym w procesie fotogeneracji była monitorowana w fazie roztworu za pomocą 1,3-difenyloizobenzofuranu (DPBF), powszechnie stosowanego jako pułapka $^1\text{O}_2$. Wykazano, że właściwości fotochemiczne takich związanych fotosensybilizatorów są zachowane, podobnie jak w przypadku elektropolimeryzowanych i elektroszczepionych warstw fenotiazynowych. Stopień pokrycia powierzchni przez poszczególne pochodne fenotiazyny, wyznaczony w pomiarach elektrochemicznych, malał w kierunku: Th>AC>AA>TBO. Obserwowana wydajność procesu zależna była od struktury chemicznej fenotiazyny analogicznie do warstw fenotiazyn związanych bezpośrednio z powierzchnią. Dodatkowo wykazano, że otrzymane warstwy charakteryzują się wysoką stabilnością oraz nie ulegają degradacji, przez co mogą być ponownie użyte jako źródło $^1\text{O}_2$. Stwierdzono, że nowo zsyntetyzowane układy fotoaktywne mogą być brane pod uwagę w syntezie wysokowartościowych chemikaliów i w oczyszczaniu ścieków. Praca [H8] *Formation of poly(Azure A)-C₆₀ photoactive layer as a novel approach in the heterogeneous photogeneration of singlet oxygen*, *Applied Surface Science* **457** (2018) 221–228, przedstawia otrzymanie cienkiej warstwy fotoaktywnej zawierającej dwa rodzaje fotosensybilizatorów: fuleren C₆₀ i Azure A, które zostały elektroosadzone na podłożu szkła przewodzącego ITO/szkło. Współosadzone związki organiczne: monomer i C₆₀ na powierzchni ITO/szkło tworzą stabilną fotoaktywną warstwę (PAA_C60), która może być aktywowana przez promieniowanie UV i Vis w celu wygenerowania cząsteczki $^1\text{O}_2$ w reakcji utleniania α -terpinenu w chloroformie. Osadzona powłoka dwufotosensybilizatora generuje tlen singletowy z wyższą skutecznością niż jednoskładnikowa warstwa organiczna, dzięki czemu może być uważana za atrakcyjną

alternatywę w heterogenicznych reakcjach syntezy drobnych substancji chemicznych w zakresie światła widzialnego. Ostatnią pracą, która zwróciła moją uwagę jest publikacja [H10] *Electrochemically Polymerized Terthiophene–C₆₀ Dyads for the Photochemical Generation of Singlet Oxygen*, *The Journal of Physical Chemistry C* **123**, (2019) 25915–25924, w której przedstawiono tworzenie się fotoaktywnej warstwy poli(tertiofenu) (TTh) z kowalencyjnie dołączonym fulerenem C₆₀ - diada TTh-C₆₀. Fotosensybilizatory zostały unieruchomione na podłożu z tlenku indu-cyny (ITO) w procesie polimeryzacji elektrochemicznej. Badania prowadzono na dwóch związkach różniących się rodzajem połączenia tertiofenu i pierścienia pirolidyny: bezpośrednim (C₆₀TTh) lub pośrednim przez ugrupowanie winylowe (C₆₀TThVin). Wykazano, że polimeryzacja elektrochemiczna powstałych diad zachodzi przez podstawnik TTh i prowadzi do otrzymania warstwy polimeru sprzężonego z kowalencyjnie związanymi jednostkami C₆₀ (odpowiednio: P(C₆₀TTh) oraz P(C₆₀TThVin)). Zaobserwowano także, że obecność ugrupowania winylowego w strukturze diady, znacząco zwiększa skuteczność procesu formowania warstwy. Osadzane powłoki, na bazie tertiofenu - fuleren - diady, mogą być aktywowane przez naświetlanie zielonym światłem, oraz dzięki przeniesieniu energii pomiędzy jednostkami organicznymi i C₆₀ są w stanie generować tlen singletowy do fotooksydacji mieszaniny reakcyjnej. Transfer energii między polimerami łańcuchami politiofenowymi i fulerenami jest nieco mniej wydajny dla struktury zawierającej grupę winylową. Osadzona fotoaktywna warstwa zawierająca fotosensybilizator C₆₀ może być uznana za alternatywę w obszarze heterogenicznych reakcjach utleniania aktywowanych przez światło widzialne. Głównym celem pracy było stworzenie struktury diady, która wykorzystując szerszy zakres długości fal świetlnych, wytwarza aktywną formę ¹O₂.

Po zapoznaniu się ze wszystkimi publikacjami naukowymi składającymi się na osiągnięcie naukowe Pani dr inż. Agaty Blachy-Grzechnik chciałbym zwrócić uwagę na ich wysoką jakość zarówno merytoryczną jak i edyorską świadczącą o dojrzałości naukowej Habilitantki.

Swoje naukowe doświadczenie dr inż. Blacha-Grzechnik zdobyła nie tylko w kraju, ale także za granicą. Odbyła krótkoterminowe staże naukowe w *Politecnico di Milano* (Włochy), *Institute for nanosciences and cryogenics* (Francja) oraz *Technische Universiteit Eindhoven*, (Holandia). Uczestniczyła w kilku konferencjach międzynarodowych i krajowych, wygłosiła 2 referaty ustne oraz prezentowała swoje wyniki w postaci posterowej 4 razy. Ponadto przedstawiała wyniki swoich badań podczas wykładów na zaproszenie w innych jednostkach naukowych: *Politecnico di Milano*, Włochy oraz Katedrze Chemii Fizycznej,

Wydziału Chemicznego, Politechniki Warszawskiej. Dodatkowo współpracuje z międzynarodowymi i krajowymi ośrodkami naukowymi, w tym *Institut de Chimie et des Matériaux Paris Est*, Francja (dr. Davy Louis-Versace), *Politecnico di Milano*, Włochy (prof. Gianlorenzo Bussetti), czy *Politechnika Warszawska*, Polska (dr. Krzysztofem Durką). Dr inż. Blacha-Grzechnik jest/była kierownikiem 2 projektów badawczych (PRELUDIUM i SONATA), wykonawcą w 2 projektach finansowanych przez Unię Europejską (HORYZONT 2020) oraz 2 w grantach OPUS (NCN). Była recenzentem artykułów naukowych między innymi w takich czasopismach jak: *ACS Applied Materials & Interfaces*, *Electrochimica Acta*, *Polymer Chemistry*, *The European Physical Journal Plus* czy *Chemistry - Methods*. Szkoda, że Habilitantka nie podała liczby recenzowanych publikacji. Brała udział jako członek w dwóch międzynarodowych komitetach organizacyjnych konferencji naukowych. Jest członkiem jednego towarzystwa naukowego - *International Society of Electrochemistry*. Dr inż. Blacha-Grzechnik aktywnie prowadzi działalność organizacyjną na Wydziale Chemii Politechniki Śląskiej gdzie jest członkiem: Komisji Egzaminu Inżynierskiego dla kierunku Chemia, Komisji Programowej kierunku Makrokierunek: *Industrial and Engineering Chemistry*, opiekunem roku dla studentów Makrokierunku: *Industrial and Engineering Chemistry* oraz była członkiem Rady Wydziału i opiekunem głównym projektów *Project Based-Learning (PBL)* realizowanych w ramach programu POWER. Za swoje osiągnięcia otrzymała w latach 2018 i 2019 nagrody JM Rektora Politechniki Śląskiej.

Pani dr inż. Agata Blacha-Grzechnik prowadziła różnorodną działalność dydaktyczną na Politechnice Śląskiej, w tym wykłady zarówno w języku polskim jak i angielskim oraz zajęcia laboratoryjne i ćwiczenia. Jest koordynatorem dwóch przedmiotów: *Principles and Fundamentals of Nanotechnology* (kierunek studiów: Makrokierunek: *Industrial and Engineering Chemistry*, II stopień, wykłady) oraz *Crystallography* i Nowoczesne materiały węglowe (kierunek studiów: Chemia, odpowiednio: I i II stopień, wykłady). Była i jest promotorem 13 projektów inżynierskich i 8 prac magisterskich oraz jest promotorem pomocniczym dwóch doktoratów. Habilitantka podejmowała działania w zakresie popularyzacji nauki m.in. prowadzenie warsztatów, dni otwartych Politechniki Śląskiej oraz serii wykładów dla uczniów szkół średnich.

W podsumowaniu, w związku ze wszczętym przez Radę Wydziału Chemii Politechniki Śląskiej postępowaniem o nadanie Pani dr inż. Agacie Blaszce-Grzechnik stopnia naukowego doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne chciałbym stwierdzić, że - po zapoznaniu się z załączonymi dokumentami przygotowanymi przez Kandydatkę - Jej obecne osiągnięcia naukowe w pełni

spełniają wymogi ustawowe i zwyczajowe, a zatem uzasadniają wniosek o dopuszczenie do dalszego postępowania kwalifikacyjnego w sprawie nadania Pani dr inż. Agacie Blasze-Grzechnik stopnia naukowego doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Pawel Kulesza', with a stylized, cursive script.

prof. dr hab. Paweł Kulesza