

Prof. Krzysztof Winkler
Wydział Chemii
Uniwersytet w Białymstoku
Ciołkowskiego 1K
15-245 Białystok

10 września 2022 r.

**Recenzja osiągnięć dr inż. Małgorzaty Czichy w związku z postępowaniem
habilitacyjnym w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych
w dyscyplinie nauki chemiczne**

Podstawa prawna – Pismo Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne z dnia 1 kwietnia 2022 r.; – Ustawa z dn. 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018, poz. 1668 z późniejszymi zmianami)

Informacje ogólne

Recenzję opracowałem na podstawie dostarczonej z pismem Przewodniczącej Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej z dnia 15 lipca 2022 r. dokumentacji zawierającej załączniki określone w wymaganiach określonych przez Radę Doskonałości Naukowej.

Pani Małgorzata Czichy uzyskała tytuł magistra na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w 2003 r. Jej praca magisterska, wykonana pod kierunkiem dr hab. inż. Wincentego Turka, dotyczyła otrzymywania i badania katalizatorów zawierających heteropolianiony wbudowane w matrycę poli(N-metylopirolu). Stopień naukowy doktora Kandydatka otrzymała również na Politechnice Śląskiej, broniąc w 2009 r. pracę na temat „*Badania właściwości elektrochemicznych i spektroelektrochemicznych tertiofenowinylenów podstawionych grupą fenyłowinylową*”. Promotorem doktoratu był prof. Mieczysław Łapkowski. Po obronie doktoratu została zatrudniona na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej, początkowo na stanowisku asystenta, a następnie od 2016 r. adiunkta. Pracując w zespole kierowanym przez prof. Łapkowskiego Kandydatka zajmowała się w tym czasie badaniami tworzenia i właściwości polimerów przewodzących. Tematykę tą realizowała głównie w ramach pracy w

macierzystej jednostce. Odbyła w tym czasie cztery krótkoterminowe staże szkoleniowe, od 1 tygodnia do 1,5 miesiąca w zagranicznych zespołach naukowych w Holandii (Technische Univeriteit Eindhoven), Francji (Institute for Nanosciences and Cryogenics, Grenoble) i Nowej Zelandii (Massey University oraz Otago University).

Wniosek o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego Pani Czichy złożyła w kwietniu 2022 r. W ramach osiągnięcia naukowego przedłożony został cykl 9-ciu monotematycznych publikacji zatytułowany „*Badanie inicjowanych elektrochemicznie reakcji sprzęgania wybranych kationorodników oraz aminorodników na użytek projektowania nowych prekursorów wielowymiarowych związków π -sprzężonych*”.

Ocena osiągnięcia naukowego

Przedłożone osiągnięcie naukowe składa się z 9-ciu oryginalnych wieloautorskich prac opublikowanych w czasopismach z listy filadelfijskiej. Osiągnięcie naukowe stanowi logicznie zaplanowany ciąg publikacji dotyczących tworzenia i badania π -skoniugowanych polimerów wielowymiarowych. Autorka przedstawia wyniki badań procesów elektropolimeryzacji monomerów zawierających sprzęgającą jednostkę perimidynową, dwa centra sprzęgające, ugrupowanie perimidynowe oraz pirolowe, tiofenowe lub karbazolowe jak również tertiofenowych pochodnych fulerenowych. Szczególnie ciekawe i trudne ze względów eksperymentalnych i interpretacji wyników badań, wydają się prace dotyczące procesów elektrodowych z udziałem pierwszych dwóch grup monomerów. Prace w tym zakresie wymagały przeprowadzenia syntezy monomerów z wykorzystaniem zaawansowanych procedur wymagających rozdziału tworzących się izomerów, co w większości przypadków sprawiało autorom duże kłopoty. Połączenie metod obliczeniowych i pomiarów elektrochemicznych umożliwiło zaproponowanie mechanizmu tworzenia układów makromolekularnych z udziałem ugrupowania pirymidynowego, czego przykładem są wyniki prac opublikowanych w *Materials* 14 (2021) 2167, *Electrochimica Acta* 370 (2021) 137669 oraz *Dyes and Pigments* 178 (2020) 10839. Pierwsza z wymienionych prac pokazuje, że zastosowanie odpowiedniego zakresu potencjałowego w procesie polimeryzacji pozwala kontrolować strukturę łańcucha polimerowego oraz wzajemnej orientacji tych łańcuchów w przestrzeni trójwymiarowej. W pracy opublikowanej w *Dyes and Pigments* autorom udało się wydzielić izomery amidynowej pochodnej 4'-(4,4'-isopropylidenediphenoxy)bis(phthalic anhydride). Izomery te wykazują znaczące różnice w optycznych i elektrochemicznych właściwościach. Utlenianie w roztworze zawierającym jedynie jeden z wydzielonych

izomerów prowadziło do tworzenia stałej fazy polimerowej w warunkach elektrochemicznych. Zagadnieniom związanym z różnicami w reaktywności różnych izomerów monomerów ftaloperinonowych poświęcony był też artykuł opublikowany w *Electrochimica Acta* 370 (2021) 137669.

Wczesnym etapom dimeryzacji towarzyszącym procesom polimeryzacji piryłowych i perimidynowych reagentów poświęcone były prace opublikowane w *Electrochimica Acta* 200 (2016) 296-304 oraz *Journal of Physical Chemistry C* 124 (2020) 14350-14362. Z tych dwóch prac druga zasługuje na szczególną uwagę. Przedstawia ona wyniki kompleksowych badań polimeryzacji monomerów zawierających reaktywne ugrupowania perimidynowe i pirolowe. Wyniki badań przedstawione w tej pracy pokazują, że w procesie tworzenia polimeru biorą udział obydwa ugrupowania reaktywne. Modyfikacja części perimidynowej monomeru prowadzi natomiast do zablokowania procesu polimeryzacji z udziałem tego fragmentu cząsteczki. Tworzone elektrochemicznie polimery, a szczególnie hybrydy będące produktami polimeryzacji z udziałem zarówno ugrupowania pirolowego jak i perimidynowego, wykazują bardzo złożone właściwości elektrochemiczne. Autorom pracy udało się określić mechanizm procesów elektrodowych dla tych makromolekularnych układów. Biorąc pod uwagę złożoność badanych struktur oraz kompleksową metodykę badań pozwalającą na interpretację procesów z udziałem tych układów oceniam, że jest to jedna z najciekawszych prac w dorobku Kandydatki.

Praca opublikowana w *Electrochimica Acta* 200 (2016) 296-304 dotyczyła natomiast procesów elektrodowych z udziałem diarylowych pochodnych pirolu. Wykazano, że obecność dużych podstawników aryłowych uniemożliwia międzycząsteczkowe sprzężanie i tworzenie układów spolimeryzowanych.

Inna grupa prac dotyczy badania procesów elektropolimeryzacji tertiofenowych pochodnych fulerenowych oraz badania ich właściwości fizykochemicznych. Strukturalnie są to prostsze układy w porównaniu do monomerów zawierających ugrupowanie perimidynowe. Różne struktury i długości separatora łączącego fuleren z grupą tiofenową pozwalają kontrolować wydajność procesu polimeryzacji oraz komunikację elektronową pomiędzy dwoma centrami redoks w tworzącym się polimerze. Analizując wyniki badań przedstawionych w pracy opublikowanej w *Journal of Physical Chemistry C* 123 (2019) 25915-25924 i komentarz do publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego, trudno mi jest zrozumieć określenie polimeryzacji katodowo-anodowej w odniesieniu do procesów elektrodowych z udziałem diad fulerenowo-tiofenowych. W układach tych polimeryzacji ulega ugrupowanie tertiofenowe

podczas polaryzacji anodowej, tworząc polimer z ugrupowaniami fulerenowymi w łańcuchach bocznych. W tej ciekawej publikacji autorzy przypisali sygnałom prądowym procesy elektrodowe z udziałem elektroaktywnych ugrupowań w tworzącym się polimerze. Myślę, że nieco więcej uwagi powinni poświęcić dominującemu sygnałowi w zakresie redukcji sieci fulerenowej. Koncepcja pułapkowania ładunku w zewnętrznej warstwie fulerenowej, którą autorzy starają się wyjaśnić naturę tego sygnału prądowego, wymaga jednak dodatkowych badań. Rozumiem jednak, że omawiana publikacja skupia się na zagadnieniach związanych z wykorzystaniem tworzonych polimerów, jako fotosensybilatorów do tworzenia tlenu singletowego, a badanie mechanizmów procesów elektrodowych można uznać za nieco poboczny problem w tym przypadku.

Badania dotyczące procesów elektrodowych z udziałem tertiofenowych pochodnych fulerenowych opisane w pracy opublikowanej w *Polymers* 13 (2021) 2816 dotyczyły tworzenia dimerów stabilizowanych oddziaływaniami $\pi-\pi$. Autorzy pokazują, że układy te charakteryzują się wysoką trwałością, co mnie trochę dziwi, nawet w warunkach wieloelektronowej redukcji sieci fulerenowych. Te niewątpliwie ciekawe wyniki badań wymagają bardziej przekonujących argumentów potwierdzających interpretację uzyskanych wyników. Interpretacja wyników tych prac przedstawiona w omawianej publikacji opiera się w dużej mierze na analizie rozkładu poziomów energetycznych LUMO w dimerze. Należy jednak zwrócić uwagę, że energia poziomów odpowiadających przeniesieniu pierwszej, drugiej i trzeciej pary elektronów na sieci fulerenowe jest niemalże taka sama (różnice w granicach 0,03-0,04 eV). Trudno jest tak małymi zmianami energetycznymi tłumaczyć różnice w potencjałach redukcji odpowiadających tworzeniu $C_{60}^- - C_{60}$ oraz $C_{60}^{2-} - C_{60}^-$, $C_{60}^{2-} - C_{60}^-$ oraz $C_{60}^{2-} - C_{60}^{2-}$... Właściwie należałoby oszacować wpływ ładunku zlokalizowanego na jednej sieci fulerenowej w dimerze, w wyniku procesu elektroredukcji na energię poziomów energetycznych drugiego fragmentu fulerenowego. Wymaga to zastosowania bardziej złożonych technik obliczeniowych, ale pełne wytłumaczenie obserwowanego zachowania elektrochemicznego dimerów warte jest tego trudu. Podobne zachowanie elektrochemiczne, związane z tworzeniem struktur dimerów opisano również w artykule opublikowanym w *Electrochimica Acta* 141 (2014) 51-60. W pracy tej wyniki badań elektrochemicznych uzupełniono pomiarami UVPS pozwalającymi ustalić rozkład poziomów energetycznych w fazie stałej tworzącego się polimeru.

Praca opublikowana w *Journal of Electroanalytical Chemistry* 772 (2016) 103-109 wnosi, w mojej opinii, najmniej nowych informacji w zakresie badań polimerów tiofenowych

pochodnych fulerenu. Wyniki badań przedstawionych w tym artykule są dość przewidywalne, chociaż dostarczają informacji o wzajemnym oddziaływaniu klatek fulerenowych i tworzeniu klastrów w stałej fazie polimerowej. Nie wiem jednak, co autorzy rozumieją pod pojęciem klastrów. Czy są to fragmenty łańcucha zawierające sekwencję monomerów z kowalencyjnie przyłączoną siecią fulerenową, czy też agregaty klatek fulerenowych różnych łańcuchów oddziaływujące między sobą?

Podsumowując, prace Pani dr Małgorzaty Czichy stanowią znaczący wkład w badania nowych polimerów przewodzących, szczególnie posiadających więcej niż jedno centrum reaktywne oraz polimerów zawierających w swoich strukturach sieci fulerenowe. Chciałbym podkreślić, że prace wchodzące w skład osiągnięcia naukowego pokazują, że Kandydatka potrafi zaprojektować układy, których badania wnoszące znaczący wkład w poznanie mechanizmów procesów tworzenia polimerów przewodzących i ich aktywności elektrochemicznej. Habilitantka ustrzegła się też rutyny w swoich pracach, przez co czyta się je z niegasnącym zainteresowaniem. Wyniki prac Pani Czichy zostały opublikowane w liczących się czasopismach naukowych, posiadających w większości wysokie współczynniki IF. Nie opieram swojej oceny na analizie wskaźników bibliometrycznych publikacji tworzących osiągnięcie naukowe, uważam jednakże, że dobry dorobek zasługuje na dobrą ocenę. Dodatkowo, należy podkreślić, że w zdecydowanej większości publikacji, dr Czichy deklaruje znaczącą rolę związaną z ogólnie rozumianą organizacją prac stanowiących podstawę publikacji (od 60% do 20%, w większości jest to 50% lub powyżej 50%). Oświadczenia współautorów poświadczają ten dominujący udział Pani Czichy w powstaniu publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego. Trochę dziwi mnie jednak stosunkowo mały udział deklarowany przez osoby wykonujące obliczenia teoretyczne. Niejednokrotnie analiza uzyskanych rezultatów badań eksperymentalnych opiera się na wynikach tych prac i deklarowany skromny udział tych autorów jest w moim odczuciu zanizony. W przeważającej części publikacji Kandydatka jest autorem korespondującym. Świadczy o przygotowaniu Habilitantki do prowadzenia samodzielnych badań. Rozczarowuje mnie natomiast stosunkowo małe zainteresowanie świata nauki publikacjami wchodzącymi w skład osiągnięcia naukowego. Tych 9 prac doczekało się około 30 cytowań (z wyłączeniem cytowań własnych), co jest wynikiem raczej przeciętnym.

Wyniki prac przedstawionych w publikacjach wchodzących w skład osiągnięcia naukowego zostały omówione w autoreferacie. Zaproponowany układ tego podsumowania nie jest zbyt klarowny i raczej trudno jest czytelnikowi (przynajmniej tak było w moim przypadku)

usystematyzować dokonania Habilitantki. Opis jest zbyt szczegółowy, niejednokrotnie różnym związkom przypisywane są te same numery. Utrudnia to odbiór tekstu.

Stwierdzam, że mimo drobnych uwag dotyczących interpretacji wyników badań oraz innych moich zastrzeżeń osiągnięcia Habilitantki w syntezie i badaniach nowych polimerów ze sprzężonym układem wiązań podwójnych są znaczące. Jestem przekonany, że przedłożone osiągnięcie naukowe stanowi istotny wkład w rozwój dyscypliny nauki chemicznej.

Ocena istotnej aktywności naukowej realizowanej w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej, w szczególności zagranicznej

Ta strona działalności naukowej Habilitantki nie wygląda imponująco. Swoją działalność naukową Pani Czichy skupiła przede wszystkim na pracy w macierzystej jednostce. W tym czasie odbyła cztery krótkoterminowe staże szkoleniowe, od 1 tygodnia do 1,5 miesiąca, w zagranicznych zespołach naukowych. Przeglądając listę współautorów publikacji można przypuszczać, że miesięczny pobyt w zespole prof. Davida Officer'a w Massey University, Nowa Zelandia był dość owocny i rozpoczął wieloletnią współpracę. Osoba prof. Officer'a pojawia się bowiem na liście autorów szeregu publikacji tworzących dorobek naukowy Pani Czichy.

Podsumowanie osiągnięć naukowo-badawczych

Całkowity dorobek naukowy Kandydatki obejmuje 24 (jeżeli dobrze policzyłem) prace oryginalne opublikowane w czasopismach znajdujących się w bazie JCR. 16 artykułów ukazało się drukiem po uzyskaniu przez Panią Czichy stopnia doktora i są to niemalże w całości prace opublikowane w znaczących czasopismach naukowych. Wszystkie prace są wieloautorskie, ale w części z nich Kandydatka jest autorką korespondującą. Szkoda, że Pani Czichy nie pokusiła się o napisanie artykułu przeglądowego do czasopisma recenzowanego, który pokazywałby jej umiejętności syntetycznego podsumowania stanu wiedzy w dziedzinie jej badań ze szczególnym uwzględnieniem wyników badań własnych. Publikacje współautorstwa Pani dr Małgorzaty Czichy były cytowane około 100 razy, wyłączając cytowania własne, a wartość indeksu Hirscha wynosi 7. Są to raczej przeciętne parametry bibliometryczne, ale moim zdaniem mieszczą się one w wymaganiach stawianych osobie ubiegającej się o stopień naukowy doktora habilitowanego. Kandydatce powierzano też recenzje artykułów naukowych dla *Electrochimica Acta*, oraz czasopism z grupy wydawniczej MDPI.

Kandydatka jest też współautorem licznych wystąpień w formie ustnej i plakatowej na konferencjach naukowych.

Działalność organizacyjna i dydaktyczna

Pozytywnie oceniam umiejętność Pani Czichy w zdobywaniu funduszy na działalność naukową. Kandydatka kierowała projektem badawczym w ramach konkursu NCN SONATA-1. Jest też obecnie wykonawcą w projekcie w ramach konkursu OPUS-21 .

Bardzo dobrze należy ocenić działalność dydaktyczną Pan dr inż. Małgorzaty Czichy. Będąc zatrudniona na stanowisku, najpierw asystenta, a następnie adiunkta prowadziła liczne zajęcia, w tym wykłady, z zakresu chemii fizycznej, katalizy, chemii polimerów oraz nanotechnologii. Opracowała Ona treści programowe dla trzech nowych przedmiotów: Zastosowanie Nanomateriałów, Nowoczesne Metody Organiczne oraz Kataliza w Chemii Polimerów. Była koordynatorem do spraw zgodności z Systemem Zapewniania Jakości Kształcenia dla szeregu przedmiotów. Pani Czichy kierowała szeregiem prac dyplomowych, inżynierskich i magisterskich. Była też promotorem pomocniczym w dwóch otwartych przewodach doktorskich. Regularnie recenzuje prace inżynierskie oraz magisterskie realizowane na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej. Szereg innych aktywności świadczy też o jej zaangażowaniu w pracę dydaktyczną Wydziału. Między innymi, brała udział w realizacji dwóch projektów dydaktycznych w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój. Była też zaangażowana w działalność popularyzującą naukę. Tak duża aktywność dydaktyczna zasługuje na szczególne uznanie.

Podsumowując, stwierdzam, że dorobek naukowy, organizacyjny i dydaktyczny dr inż. Małgorzaty Czichy spełnia wymagania Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz. U. 2018, poz. 1668 z późniejszymi zmianami) i jest odpowiedni do nadania Jej stopnia naukowego doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne.



Krzysztof Winkler

