

Prof. dr hab. inż. Ewa Schab-Balcerzak  
Instytut Chemii  
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych

Katowice, 24.01.2024

**Recenzja osiągnięcia naukowego doktor Renaty Rybakiewicz-Sekity, pt.:**

*„Inżynieria molekularna elektroaktywnych związków donorowo-akceptorowych o kontrolowanych właściwościach elektrochromowych, elektroluminescencyjnych i foto(elektro)katalitycznych”*

**oraz ocena Jej dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego, w związku z postępowaniem habilitacyjnym**

Materiały przedstawione do oceny przez panią dr Renatę Rybakiewicz-Sekitę są wystarczające, aby ocenić zarówno osiągnięcie naukowe Kandydatki do stopnia naukowego doktora habilitowanego w dziedzinie Nauk Ścisłych i Przyrodniczych w dyscyplinie Nauki Chemiczne, jak i Jej dorobek naukowy, dydaktyczny i organizacyjny, zgodnie z wymaganiami określonymi w ustawie - Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późniejszymi zmianami).

Recenzja składa się z następujących części: opisu sylwetki naukowej Habilitantki, oceny osiągnięcia naukowego, oceny działalności dydaktycznej i organizacyjnej oraz wniosków końcowych.

**Sylwetka kandydatki:**

Dr Renata Rybakiewicz-Sekita ukończyła studia wyższe w 2009 roku na Wydziale Nauk Ścisłych i Przyrodniczych Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego Jana Kochanowskiego w Kielcach, uzyskując tytuł zawodowy magistra, na podstawie pracy pod tytułem „*Synteza i charakterystyka 3-arylidenoamino-5-tiometylo-1H-1,2,4-triazoli*”. Następnie w 2011 roku pani Renata Rybakiewicz-Sekita ukończyła studia podyplomowe: Zarządzanie projektami badawczymi, na Wydziale Zarządzania i Ekonomii Uniwersytetu Łazarskiego w Warszawie. Kolejnym etapem w rozwoju naukowym Habilitantki było otrzymanie w 2016 roku stopnia doktora w dyscyplinie nauk chemicznych, na podstawie rozprawy doktorskiej obronionej z wyróżnieniem, zatytułowanej „*Nowe półprzewodnikowe arylenobisimidy zawierające podstawniki triaryloaminowe. Synteza, badania*”



właściwości spektroskopowych, strukturalnych, transportowych i elektrochemicznych”, zrealizowanej na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej pod opieką prof. dr hab. Małgorzaty Zagórskiej.

W 2015 pani Rybakiewicz-Sekita została zatrudniona w Instytucie Nauk Chemicznych Uniwersytetu Kardynała Stefana Wyszyńskiego (UKSW) w Warszawie (Wydział Matematyczno-Przyrodniczy. Szkoła Nauk Ścisłych), początkowo na stanowisku asystenta, a od 2016 roku do chwili obecnej na stanowisku adiunkta. Habilitantka pracowała również na etacie chemika naukowo-badawczego w Katedrze Chemii i Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej, gdzie była zatrudniona w ramach projektu europejskiego FlexNet (2010-2011) oraz Narodowego Centrum Nauki OPUS (2020-2023).

Dr Rybakiewicz-Sekita odbyła liczne krótkoterminowe staże naukowe w bardzo dobrych ośrodkach, zarówno zagranicznych takich jak: Uniwersytet w Linköping w Laboratorium Elektroniki Organicznej na Wydziale Nauki i Technologii (grupa dr hab. E. D. Głowackiego), Uniwersytet Durham w Grupie Badawczej Organicznych Materiałów Elektroaktywnych na Wydziale Fizyki (grupa prof. A. Monckmana), Uniwersytet Johanna Keplera w Linzu w Instytucie Organicznych Ogniw Słonecznych (grupa prof. N. S. Sariciftci'iego), Instytut Maxa Plancka Badań nad Polimerami w Moguncji (grupa prof. K. Müllen'a), Komisariat ds. Energii Atomowej (CEA) w Grenoble (grupa prof. D. Djurado), jak i krajowych (Politechnika Łódzka, Katedra Fizyki Molekularnej, grupa prof. J. Ulańskiego i Politechnika Śląska, Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów, grupa prof. M. Łapkowskiego). Oprócz wymienionych kilku-, kilkunastodniowych pobytów naukowych Kandydatka odbyła dwa dłuższe - 3 miesięczne staże badawcze w Wielkiej Brytanii, na Aston University na Wydziale Inżynierii Chemicznej i Chemii Stosowanej w Birmingham (grupa prof. P. Tophama) oraz we Włoskiej Narodowej Agencji Nowych Technologii, Energii i Zrównoważonego Rozwoju Gospodarczego w Laboratorium Nanomateriałów i Urządzeń (grupa prof. P. Tassini'ego).

Habilitantka uczestniczyła i uczestniczy w realizacji licznych projektów badawczych finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki (5 projektów: Sonata, Opus i Etiuda), Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (1 projekt), Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (1 projekt), ze środków Unii Europejskiej (1 projekt) oraz projektu Polonium z programu wymiany bilateralnej pomiędzy Rzeczpospolitą Polską a Republiką Francuską, w których w pełniła rolę kierownika projektu (3 projekty) lub wykonawcy (6 projektów).

Dr Rybakiewicz-Sekita może się wykazać bogatą współpracą z instytucjami naukowymi, zagranicznymi (Środkowoeuropejski Instytut Technologiczny w Czechach, Uniwersytet w Linköping w Szwecji, Uniwersytet Durham w Anglii, Uniwersytet w Nantes we Francji, Instytut Chemii Makromolekularnej Akademii Nauk Republiki Czeskiej) jak i krajowymi (Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawski Uniwersytet Medyczny Zakład Bioanalizy i Analizy Leków oraz Zakład Chemii Organicznej, Politechnika Łódzka Katedra Fizyki Molekularnej i Politechnika Śląska Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów), co również świadczy o jej istotnej aktywności naukowej realizowanej nie tylko w jednym ośrodku badawczym.

Analizując rozwój kariery naukowej, odbyte staże naukowe i prowadzoną współpracę można stwierdzić, że zainteresowania badawcze pani dr Rybakiewicz-Sekity mieszczą się w obszarze dotyczącym opracowania nowych półprzewodników organicznych i określania ich potencjału aplikacyjnego w wybranych urządzeniach. Pomimo komercjalizacji wielu urządzeń opartych na organicznych związkach elektroaktywnych, w celu doskonalenia ich technologii w kierunku polepszenia parametrów pracy poszukuje się m.in. innowacyjnych rozwiązań materiałowych, co sprawia, że tematyka badawcza Habilitantki jest jak najbardziej aktualna.

Na całokształt dorobku naukowego doktor Rybakiewicz-Sekity składa się 25 publikacji w recenzowanych czasopiśmie naukowych znajdujących się na liście Journal Citation Reports (JCR), o łącznej liczbie wpływu  $IF = 124,075$ , co daje wysoką średnią wartość 4,963 na jedną pracę, trzy punktowane publikacje pokonferencyjnie, dwa patenty oraz jedno zgłoszenie patentowe. Liczba cytowań wszystkich prac oraz indeks Hirscha, jak podaje Habilitantka, wynosi odpowiednio 395 (348 bez autocytowań) i 12. Dorobek Kandydatki uzupełniają prezentacje na konferencjach krajowych i międzynarodowych - 64 prezentacje, w tym 37 wystąpień, gdzie autorem prezentującym była Kandydatka, obejmujące 2 wykłady na zaproszenie, 6 komunikatów ustnych oraz prezentacje plakatowe.

Przed uzyskaniem stopnia doktora Habilitantka była współautorem 8 prac z listy JCR o sumarycznej liczbie wpływu 34,04 (średnia wartość na jedną publikację wynosi 4,255), natomiast po doktoracie opublikowała 17 artykułów, o sumarycznej liczbie wpływu 90,035 (średnia wartość na jedną publikację wynosi 5,296). Biorąc pod uwagę zarówno liczbę opublikowanych artykułów oraz IF, to obserwuje się wzrost aktywności naukowej Habilitantki po otrzymaniu stopnia doktora. Średnia liczba wpływu IF przypadająca na jedną publikację wzrosła z 4,255 na 5,296, co wskazuje



na Jej rozwój. Wypracowane parametry bibliometryczne, w pełni upoważniają panią dr Rybakiewicz-Sekitę do ubiegania się o stopień naukowy doktora habilitowanego.

**Ocena osiągnięcia naukowego zatytułowanego:** „*Inżynieria molekularna elektroaktywnych związków donorowo-akceptorowych o kontrolowanych właściwościach elektrochromowych, elektroluminescencyjnych i foto(elektro)katalitycznych*”

Podstawę osiągnięcia naukowego stanowi cykl 11 prac, w tym jeden patent (T1) i dziewięć publikacji oryginalnych (P2-P10) oraz jeden artykuł przeglądowy (P1), opublikowanych w latach 2017-2023 o łącznej liczbie wpływu 53,619 (średnio 5,3619 na pracę), co świadczy o ich wysokim poziomie naukowym. Przedstawione prace są opublikowane w czasopismach o międzynarodowej cyrkulacji: *Journal of Materials Chemistry C*, (2 prace), *Chemistry - A European Journal* (1 praca), *Chemical Papers* (1 praca), *Journal of Physical Chemistry B* (1 praca), *Electrochimica Acta* (2 prace), *Optical Materials* (1 praca), *Advanced Sustainable Systems* (1 praca), *Advanced Materials Interfaces* (1 praca). Prace opublikowano w bardzo dobrych oficynach wydawniczych (ACS (1 praca), RSC (2 prace), Elsevier (3 prace), Springer (1 praca) i w Wiley (3 prace)). Warto zwrócić uwagę, że Habilitantka publikuje w czasopismach o coraz wyższym poziomie naukowym, co potwierdza nie tylko jej rozwój, ale również znaczenie podjętej tematyki badawczej.

Prowadzona współpraca jak i uzyskane finansowanie z 4 projektów: NCBiR POL-NOR, NCN OPUS 10, NCN OPUS 17 i NCN SONATA 15, w których pierwszych dwóch Habilitantka pełniła rolę kierownika, w dwóch kolejnych odpowiednio głównego wykonawcy i wykonawcy, przyczyniło się do realizacji osiągnięcia habilitacyjnego, ponieważ wyniki uzyskane w ramach finansowanych badań Kandydatka uwzględniła w publikacjach (P3, P5, P7, P9 i P10) wchodzących w skład cyklu prac prezentowanych w niniejszej rozprawie habilitacyjnej.

Tematyka prac przedstawionego cyklu habilitacyjnego (P1-P10 i T1) jest spójna i dotyczy nowoczesnych związków organicznych o założonej budowie chemicznej gł. typu donor-akceptor-donor, syntezowanych i badanych w kierunku zastosowania w urządzeniach elektronicznych i elektrochromowych, oraz w procesie redukcji tlenu do nadtlenu wodoru. Wszystkie prace tworzące cykl habilitacyjny są wieloautorskie, co jest uzasadnione, biorąc pod uwagę zakres i interdyscyplinarny charakter opisanych badań. Habilitantka dołączyła stosowne oświadczenia

współautorów wyjaśniające ich wkład w powstanie danej pracy oraz opisała w nich swój udział. W większości prac Kandydatka jest autorem współkorespondującym (P2-P7, P9 i P10) lub korespondującym (P1) i Jej rola wiodąca nie budzi wątpliwości, biorąc pod uwagę podany Jej wkład w powstanie prac.

Analizując oświadczenia Kandydatki oraz współautorów artykułów można stwierdzić, że Habilitantka była pomysłodawczynią koncepcji prac i przeprowadzonych badań oraz brała udział w planowaniu jak i wykonaniu eksperymentów, analizie otrzymanych wyników, przygotowaniu manuskryptów jak i odpowiedzi dla recenzentów. Pani dr Rybakiewicz-Sekita zaprojektowała i opracowała warunki otrzymywania wszystkich związków opisanych w pracach cyklu habilitacyjnego, jak i podjęła się syntezy części z nich. Do badań otrzymanych związków zastosowała Habilitantka sprzężone techniki elektrochemiczne (woltamperometrię cykloniczną - CV) i spektroskopowe (spektroskopię UV-vis-NIR, Ramana i elektronowego rezonansu paramagnetycznego), którymi się biegle posługuje. Przeprowadziła badania spektroskopowe (P5 i T1) i elektrochemiczne związków opisanych w pracach P5, P6, P7 i P8 i P10 oraz monomerów (P5), które następnie zastosowała do polimeryzacji elektrochemicznej (T1, P5 i P7), a dla otrzymanych polimerów przeprowadzania spektroelektrochemiczne (P5, P10) i ramanowskie badania spektroelektrochemiczne (P5). W ramach pobytów naukowych, dr Rybakiewicz-Sekita uczestniczyła w wytworzeniu i badaniu niektórych urządzeń, np. diod OLED, na Uniwersytecie w Durham (P2), fotodiody na Uniwersytecie Johannes Keplera w Linzu (P3), mikroelektrod i tranzystorów elektrochemicznych na Uniwersytecie Linköping (P10). W trakcie stażu na Uniwersytecie Linköping Habilitantka przeprowadziła także badania fotokatalityczne związków przedstawionych w pracy P8.

Biorąc pod uwagę tematykę prac cyklu habilitacyjnego można stwierdzić, że zainteresowania Habilitantki są zorientowane na ustalenie zależności pomiędzy budową chemiczną zaprojektowanych i syntezyowanych elektroaktywnych związków małocząsteczkowych i polimerów, a wybranymi właściwościami decydującymi o możliwościach konkretnych zastosowań. Kandydatka wykazała możliwość sterowania właściwościami elektrochemicznymi, spektroelektrochemicznymi oraz foto(elektro)katalitycznymi poprzez oddziaływanie odpowiednio dobranych elementów donorowych i akceptorowych zaprojektowanych związków. Wyniki eksperymentalne dotyczące właściwości optycznych, elektrochemicznych i spektroelektrochemicznych związków opisanych w pracach P2 i P4-P7 Habilitantka uzupełniła obliczeniami kwantowo-chemicznymi. Cennym dopełnieniem badań podstawowych jest określenie potencjału aplikacyjnego otrzymanych związków w wybranych



urządzeniach. Biorąc pod uwagę aspekt aplikacyjny syntezowanych i analizowanych przez Habilitantkę związków stanowiących osiągnięcie habilitacyjne można wyróżnić obszary badawcze dotyczące: opracowania związków dla (i) OLED (P2, P6), (ii) fotodetektorów (P3), (iii) kondensatorów elektrochemicznych (T1), (v) urządzeń elektrochromowych (P4, P5, P7), fotokatalitycznej redukcji tlenu do nadtlenu wodoru (P8 i P9) i organicznych tranzystorów elektrochemicznych (P10).

Oprócz samych osiągnięć będących podstawą habilitacji istotny jest też sposób ich przedstawienia zawarty w *Omówieniu osiągnięć naukowych*, świadczący o umiejętności opisu szerokiego zakresu badań, co jest ważne w pracy promotora szczególnie pod kątem przygotowania rozpraw doktorskich, których to w przyszłości Habilitantka będzie promotorem.

Przedstawione przez dr Rybakiewicz-Sekitę 59-stronicowe *Omówienie osiągnięć naukowych*, wsparte 114 pozycjami literaturowymi, składa się z wprowadzenia wraz z motywacją podjęcia badań opisanych w cyklu prac, obszernego opisu wyników uzyskanych z przeprowadzonych badań, podsumowania z wypunktowanymi najważniejszymi osiągnięciami i wykazem syntezowanych związków oraz opisu obecnie prowadzonych prac, a także istotnych planów badawczych na najbliższe lata. Pomimo faktu, że rozdział ten jest bardzo starannie przygotowany i czyta się z go z przyjemnością to z racji funkcji recenzenta pozwolę sobie zwrócić uwagę na kilka drobnych niedociągnięć: (i) nie do końca jednolity sposób cytowania pozycji literaturowych, a mianowicie w kilku przypadkach tj. pozycje 16, 79, 82, 86 i 102 zawierają pełne tytuły czasopism w przeciwieństwie do pozostałych, gdzie stosowane są ich skróty, (ii) w tekście słowo rysunek (Rysunek) i tabela (Tabela) niepotrzebnie pisane są z dużej litery, (iii) opis rys. 9 jest częściowo nieadekwatny do jego zawartości, (iv) w opisie rys. 10, 13, 14 i 24 należało zacytować prace, odpowiednio P4, P5 i P9, w których te rysunki są też zamieszczone, (v) nieco mylący jest zapis struktury diody na str. 15, z którego nie wynika (.../10%TFA-cNDI/CBP(20nm)/TPBi...), że warstwę aktywną stanowiła pochodna diimidu (TFA-NDI) w matrycy CBP i też pojawia się nieco inne oznaczenie tego samego związku niż na rys. 2 oraz (vi) wykaz związków syntezowanych i przebadanych w ramach osiągnięcia habilitacyjnego zawarty w tabeli 8 dotyczący pracy P10 nie jest do końca zgodny z jej zawartością, a mianowicie w P10 opisano jedną pochodną polimeru G-PEDOT, a nie pięć jak to sugeruje tabela 8. Jednakże należy podkreślić przejrzystość i rzeczowość *Omówienia osiągnięć naukowych*. Opis istotnych wyników składających się na osiągnięcia Habilitantki uzupełnia

7 tabel oraz 26 rysunków, w wielu przypadkach przygotowanych lub modyfikowanych na potrzeby niniejszego *Omówienie osiągnięć naukowych*. Lektura tego rozdziału nie tylko umożliwia zapoznanie się z najważniejszymi wynikami przedstawionymi w publikacjach, ale także pozwala na poznanie motywacji Habilitantki do podejmowania badań.

W celu otrzymania związków elektroaktywnych Habilitantka zastosowała strategię łączenia odpowiednich bloków budulcowych stanowiących jednostki o charakterze elektronodonorowym (D) i elektroakceptorowym (A) o różnym stopniu odpowiednio wzbogacenia lub zubożenia w elektrony. Dodatkowym kryterium doboru elementów donorowych była ich zdolność do polimeryzacji. Habilitantka opracowała metody syntezy związków o założonej budowie chemicznej wykorzystując różne reakcje sprzęgania C-C oraz polimeryzację elektrochemiczną i w niektórych przypadkach, również chemiczną. Praca przeglądowa P1 przedstawiająca wykorzystanie trójfenyloaminy (TFA) jako donorowego bloku budulcowego do otrzymania związków o różnej sekwencji elementów donorowych i akceptorowych, a w konsekwencji o zróżnicowanych właściwościach, była punktem wyjścia do postawienia hipotezy badawczej, w myśl której kontrola oddziaływań donorowo-akceptorowych poprzez zastosowanie inżynierii molekularnej pozwala na modyfikowanie w pożądanym kierunku właściwości, m.in. elektrochemicznych i elektronowych nowych syntezowanych półprzewodników organicznych. Istotę stanowi poznanie mechanizmów decydujących o przebiegu zachodzących procesów elektrochemicznych, elektrochromowych i fotokatalitycznych do badań, których zastosowała Habilitantka sprzężone techniki elektrochemiczne i spektroskopowe. Praca P1 stała się też inspiracją dla pani doktor do przebadania wcześniej syntezowanych pochodnych TFA pod kątem możliwości zastosowania ich w nowej generacji organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED), wykorzystujących termicznie aktywowaną opóźnioną fluorescencję (TADF). Wybraną do badań pochodną diimidu zawierającą 2 grupy TFA, jako podstawniki rdzenia naftalenowego (TFA-NDI) zastosowała Habilitantka do przygotowania warstwy aktywnej OLED, wytwarzając diodę emitującą promieniowanie z zakresu bliskiej podczerwieni. Kontynuując badania, mające na celu otrzymanie układów D-A-D i produktów ich polimeryzacji, jako jednostkę donorową wybrała Habilitantka, ditienopirol (DTP), którego różne pochodne są szeroko badane dla potrzeb urządzeń elektronicznych i elektrochromowych. Jako element akceptorowy zastosowała, podobnie jak w P1, diimid naftalenowy otrzymując układ A-D (NBI-DTP-NHEtHex) i D-A-D (NDI-(DTP)<sub>2</sub>) (P3, T1),

charakteryzujące się małą przerwą energetyczną ( $E_g=1,52$  i  $1,65$  eV). Związek symetryczny NDI-(DTP)<sub>2</sub>, jak wykazała Habilitantka ulegał elektropolimeryzacji, a powstały polimer (poli[NDI-(DTP)<sub>2</sub>]) był półprzewodnikiem ambipolarnym o  $E_g=1,11$  eV i o właściwościach elektrochromowych. Stosując szczegółowe badania EPR i UV-vis-NIR oraz korelując wyniki z pomiarów CV, obserwowane zmiany barwy zachodzące podczas procesów redoksowych przypisała Habilitantka odpowiednim formom polimeru, stwierdzając różną odpowiedź elektrochemiczną polimeru w zakresie UV-vis-NIR na proces utleniania i redukcji. Interesujące i cenne właściwości otrzymanego polimeru skłoniły panią Rybakiewicz-Sekitę do podjęcia prób zastosowania poli[NDI-(DTP)<sub>2</sub>] do konstrukcji fotodiody o strukturze ITO/poli[NDI-(DTP)<sub>2</sub>]/Al lub MgO<sub>x</sub>/Al (P3) oraz kondensatora elektrochemicznego (EC) (T1). Badania fotodiod i EC wykazały potencjał polimeru, jako materiału dla fotodetektorów (P3) i dla urządzenia magazynującego energię, jako warstwy modyfikującej elektrody węglowe, a osiągnięcie to objęte jest ochroną patentową (T1), która dotyczy także syntezy monomeru i polimeru. Stwierdzono, że właściwości kondensatora zależały od metody nanoszenia poli[NDI-(DTP)<sub>2</sub>] na elektrodę węglową. Do przygotowania warstwy polimeru zastosowano polimeryzację potencjostatyczną i potencjodynamiczną. Wykorzystanie polimeryzacji potencjodynamicznej zapewniło odpowiednio rozwiniętą powierzchnię warstwy polimeru o dużej porowatości. Zaletą otrzymanego i badanego przez Habilitantkę polimeru jest możliwość zastosowania go do przygotowania anody i katody kondensatora elektrochemicznego.

Kolejnym etapem badań Kandydatki w syntezie półprzewodników małowymiarowych, które można traktować też jako monomery, i polimerów o budowie D-A-D, było określenie wpływu budowy jednostki akceptorowej (P4). W zaprojektowanych związkach elementem donorowym był także DTP, połączony pierścieniem tiofenu z grupą elektronoakceptorową. Przeprowadzając odpowiednie badania Habilitantka wykazała wpływ budowy akceptora na właściwości fotoluminescencyjne (PL), potencjał jonizacji i  $E_g$ . Otrzymane związki małowymiarowe charakteryzowały się niską  $E_g$ , a ich właściwości PL zależne były od polarności rozpuszczalnika, co wyjaśniono stosując obliczenia kwantowo-mechaniczne. Ze wszystkich związków, za wyjątkiem jednego zawierającego strukturę imidu pięcioczłonowego, stosując elektropolimeryzację Habilitantka otrzymała polimery wykazujące stabilny elektrochromizm w zakresie widzialnym i w biskiej podczerwieni.



W dalszych swoich badaniach dr Rybakiewicz-Sekita nadal wykorzystywała DTP poddając go funkcjonalizacji przy pirolowym atomie azotu grupami elektronoakceptorowymi i otrzymując dwa monomery, z których syntezowała polimery stosując elektropolimeryzację (P5). Do wyjaśnienia mechanizmu ich procesów redoksowanych zastosowane przez Habilitantkę badania spektroelektrochemiczne UV-vis-NIR i ramanowskie wsparto obliczeniami kwantowo-chemicznymi. Do przygotowania kolejnej serii związków D-A-D, jako jednostkę donorową zastosowała Habilitantka karbazol, często stosowany jako blok budulcowy dla materiałów dla optoelektroniki. Jako grupy akceptorowe wykorzystwała tiadiazol (CTD), benzotiadiazol (CBTD1 i CBTD2) i diimid naftalenowy (CNDI) (P6 i P7), czyli grupy wcześniej już stosowane do otrzymania związków opisanych w pracy P4 i P3 (P4: DTP-TD, DTP-BTD, DTP-NDI i P3: NDI-(DTP)<sub>2</sub>). Można było oczekiwać w *Omówieniu osiągnięć naukowych*, na podstawie wyników opisanych w P4 i P3 informacji, dlaczego akurat takie grupy akceptorowe zostały wybrane. Jak wynika z pracy P6 CBTD1 i CBTD2 były one już wcześniej opisane i charakteryzowane spektroskopowo oraz elektrochemiczne w literaturze przez innych autorów. Po określeniu właściwości absorpcyjnych, emisyjnych jak i elektrochemicznych, do dalszych badań wybrała Habilitantka związek ze strukturą benzotiadiazolu (CBTD2), który zastosowano do wytworzenia warstwy aktywnej diody elektroluminescencyjnej. Dioda zawierająca CBTD2 rozproszony molekularnie w matrycy PVK:PBD w ilości 1% wag. charakteryzowała się wydajnością prądową 1 cd/A i luminancją osiągającą 6000 cd/m<sup>2</sup>. Można mieć wątpliwości, czy faktycznie, jak twierdzi Habilitantka w *Omówieniu osiągnięć naukowych*, jest to bardzo duża luminancja, jak na diody niewspomagane efektem TADF. Znane są związki niebędące emiterami TADF także zawierające strukturę karbazolu, dające znacznie lepsze parametry OLED, jednakże duży wpływ ma oczywiście struktura samej diody [Organic Electronics 108 (2022) 106571]. Związki opisane w pracy P6 ulegały elektropolimeryzacji. Najciekawsze właściwości wykazywał polimer otrzymany z CNDI i jego właściwości UV-vis, redoksove i spektroelektrochemiczne oraz analizę morfologii warstwy poliCNDI na ITO (AFM i SEM) znajdujemy w pracy P7.

Kolejny wątek badań podjęty przez panią dr Renatę Rybakiewicz-Sekitę dotyczył opracowania półprzewodników organicznych, jako homogenicznych fotokatalizatorów do fotokatalitycznej redukcji tlenu do nadtlenu wodoru, w celu opracowania bardziej ekologicznych metod otrzymywania H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (P8 i P9). Motywacją do podjęcia tego typu badań było nawiązanie współpracy z grupą badawczą z Uniwersytetu w Linköping, która wykazała, że niektóre półprzewodniki organiczne zawierające w strukturze perylenodiimid czy chinakrydon mogą być

stosowane jako wysokowydajne heterogeniczne katalizatory do wytwarzania  $H_2O_2$ . Habilitantka przeprowadziła modyfikacje strukturalne chinakrydonu, diimidów perylenowego i naftalenowego w kierunku ich hydrofilizacji, w celu otrzymania katalizatorów homogenicznych (P8). Badania spektroskopowe (UV-vis i PL) i dynamicznego rozpraszania światła otrzymanych związków w  $H_2O$  wykazały, że tworzą one homogeniczne roztwory. Habilitantka przeprowadziła badania CV w celu określenia energii granicznych orbitali molekularnych syntezowanych związków i skorelowała otrzymane dane ze stabilnością katalizatora, wyrażoną liczbą cykli katalitycznych. Wykazała, że o liczbie cykli katalitycznych decyduje energia HOMO, a wraz z jej obniżeniem rośnie stabilność katalizatora. Badania mechanizmu redukcji tlenu do nadtlenu wodoru wykazały, że jest to proces jednoelektronowy w zastosowanych układach katalitycznych. Habilitantka przeprowadziła optymalizację układu katalitycznego analizując pH roztworów oraz rodzaj zastosowanego donora elektronów (szczawian, glukoza, mrówczan i etanol), wykazując, że optymalne jest pH 7 i wykorzystanie szczawianu do przygotowania układu katalitycznego. W przypadku zastosowania funkcjonalizowanego diimidu naftalenowego stwierdzono, że jest możliwy proces fotokatalityczny bez obecności donora elektronów. W tym kierunku badań, czyli otrzymania nadtlenu wodoru bez dodatku donorów w procesie fotoelektrochemicznym podążyła Habilitantka (P9). Realizując postawioną hipotezę badawczą, że donorowo-akceptorowe związki wielkocząsteczkowe mogą być stosowane jako fotoelektrokatalizatory w elektrolitach wodnych, kandydatka otrzymała dziewięć monomerów D-A-D, co prawda opisanych w literaturze, ale nie badanych szczegółowo pod względem ich właściwości optycznych i elektrochemicznych oraz niestosowanych do otrzymania polimerów, jak wynika z artykułu P9. Jednostkę elektronoakceptorową stanowił benzotiadiazol, stosowany już wcześniej przez Kandydatkę (P4 i P6), benzoooksadiazol, benzoselenadiazol i naftylobistiadiazol, a donorową tiofen, tienotiofenem, bitiofenem i etylenodioksytiofen. Habilitantka wykazała, że wszystkie monomery za wyjątkiem związku zawierającego beznotiadiazol podstawiony grupami CN, ulegały elektropolimeryzacji, co umożliwia utworzenie warstwy polimeru na powierzchni elektrody. Dodatkowo jeden z monomerów zbudowany z beznotiadiazolu i dwóch pierścieni tiofenu (Th-BTD) poddała Habilitantka także polimeryzacji chemicznej. Przeprowadzone przez panią doktor badania otrzymanych warstw polimerów wykazały ich szeroki zakres absorpcji UV-vis i znaczny wpływ na energię HOMO i LUMO struktury polimeru. Habilitantka badając procesy fotoelektrokatalitycznego wytwarzania nadtlenu wodoru przy wykorzystaniu otrzymanych polimerów wytypowała związek o najwyższej aktywności katalitycznej (p(Th-BTD)), który poddała

optymalizacji w celu ustalenia wpływu pH roztworu elektrolitu, rodzaju stosowanego surfaktantu (dodecylosiarczanu sodu, bromku heksadecylotrimetyloamoniowego i chlorku heksadecylodipyridyniowego) oraz podłoża polimeryzacji (ITO, FTO) na procesy redukcji tlenu do  $H_2O_2$ . Na podstawie wyznaczonej gęstości prądu fotokatalitycznego Habilitantka stwierdziła, że polimer otrzymany z monomeru zawierającego benzotiadiazol i dwa pierścienie tiofenu osadzony na FTO z dodatkiem dodecylosiarczanu sodu jest zdecydowanie konkurencyjnym materiałem, w stosunku do stosowanego poli(3-heksylotiofenu). Jednakże badania SEM przed i po 8 godzinach fotoelektrolizy wykazały, że warstwa polimeru ulegała nieodwracalnym procesom degradacji i/lub niepożądanego domieszkowania. W trakcie ośmiogodzinnego procesu fotoelektrolizy otrzymano ~3 mM nadtlenu wodoru, co może wskazywać na przydatność opracowanego układu do wytwarzania  $H_2O_2$  o stężeniach w skali mikro- i milimolowej. Dalsze badania dotyczące elektroaktywności polimerów w środowisku wodnym Habilitantka ukierunkowała na otrzymanie warstw, do których mogą wnikać jony z elektrolitu dla zastosowań w tranzystorach elektrochemicznych (OECT) ważnych dla rozwoju bioelektroniki (P10). W celu otrzymania polimerów elektroaktywnych dla OECT Kandydatka zaproponowała i opracowała metodę syntezy amfifilowej pochodnej poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytiofenu) (PEDOT-u). W celu otrzymania PEDOT-u o większym powinowactwie do wody niż klasyczny PEDOT, do hydroksymetylo 3,4-etyleno-1,4-dioksytiofenu przyłączyła ugrupowanie oligo(oksyetylenowe) otrzymując monomer z grupami hydrofilowymi zwiększającymi także polarność, który poddała elektropolimeryzacji (G-PEDOT). Szczegółowe badania CV wykazały różnice pomiędzy PEDOT-em klasycznym i funkcjonalizowanym, wskazując na możliwość zastawiania G-PEDOT jako składnika warstwy aktywnej w OECT, co poparto zarejestrowanymi charakterystykami prądowo-napięciowymi tranzystora opartego na tym polimerze. Ważnym dokonaniem Habilitantki było opracowane metody nanoszenia warstw tego polimeru polegającej na elektropolimeryzacji monomeru *in situ* w kanale tranzystora elektrochemicznego i mikroelektrody, pozwalającej na wytworzenie tranzystora o dobrych parametrach pracy.

Reasumując, uważam, że uzyskana wiedza dotycząca wybranych właściwości oraz mechanizmów procesów redoksowych, elektropolimeryzacji, elektrochromowych i fotokatalitycznych z przeprowadzonych przez dr Rybakiewicz-Sekitę szczegółowych badań, z wykorzystaniem technik spektroskopowych, elektrochemicznych i spektroelektrochemicznych obszernej liczby zaprojektowanych i syntezowanych związków elektroaktywnych, umożliwia



wyciągnięcie wniosków, które dają podstawy do racjonalnego projektowania materiałów o z góry założonych właściwościach, dla zastosowań w urządzeniach elektronicznych i elektrochromowych oraz w procesie redukcji tlenu do nadtlenu wodoru. Prace cyklu habilitacyjnego stanowią bardzo dobrą podstawę do dalszego rozwoju dr Rybakiewicz-Sekity w zakresie badań podstawowych jak i aplikacyjnych półprzewodników organicznych. Stwierdzam, że osiągnięcie naukowe przedłożone przez dr Rybakiewicz-Sekita wnosi ważny wkład w rozwój dyscypliny i spełnia kryteria wymagane w procedurze habilitacyjnej.

### **Ocena działalności dydaktycznej i organizacyjnej**

W zakresie działalności dydaktycznej pani dr Renata Rybakiewicz-Sekita od 2015 roku prowadzi zajęcia na UKSW dla kierunków chemia, biologia i fizyka. Była zaangażowana w organizację nowej pracowni chemii organicznej i utworzenie stanowiska do zajęć dydaktycznych z woltamperometrii cyklicznej. Obecnie jest koordynatorką pracowni chemii organicznej i prowadzi zajęcia laboratoryjne z chemii organicznej, fizycznej (ćwiczenia z CV), nieorganicznej i ogólnej. Prowadziła także zajęcia dydaktyczne w placówkach zagranicznych w ramach programu ERASMUS+ dla nauczycieli akademickich, w którym kilkakrotnie brała udział. Była promotorem 5-ciu prac licencjackich i opiekunem naukowym 5-ciu prac magisterskich w latach 2010-2023. Sprawowała opiekę nad realizacją pracy doktorskiej obronionej w Instytucie Chemii Fizycznej PAN w 2022, w zakresie syntezy oraz pomiarów spektroskopowych i elektrochemicznych. Była recenzentem 3 prac licencjackich i jednej magisterskiej. Habilitantka recenzowała 6 artykułów wysłanych do czasopism z listy JCR, co zaczyna być świadectwem uznania Jej kompetencji przez środowisko naukowe.

Pani dr Renata Rybakiewicz-Sekita ma znaczne osiągnięcia organizacyjne. Była organizatorem konferencji PTChem Students Section Spring Meeting 2011 Poland oraz głównym redaktorem Materiałów Zjazdowych, głównym organizatorem konferencji polsko-szwedzkiej: LOE on tour, Warszawa 2017, współorganizatorem dwóch konferencji: Chemistry in Sustainable Development - Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, Instytut Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk/Warszawa 2011, z udziałem laureata Nagrody Nobla prof. Yuan Tseh Lee oraz 6th Delegates Assembly of EYCN, Murzasichle 2011, a także członkiem komitetu organizacyjnego trzech konferencji międzynarodowych (3rd EuCheMS Chemistry Congress Chemistry - the Creative Force, Niemcy, 2010 oraz 8th i 9th International Workshop on Surface Modification for Chemical

and Biochemical Sensing – Polska, 2027 i 2019). Uczestniczyła również w komitetach organizacyjnych i naukowych 25 konferencji krajowych takich jak: Seminaria Doktorantów Chemików (ChemSession 2014, 2016, 2018, 2019, 2021 i 2022) oraz XIX Warszawskiego Seminarium Doktorantów Chemików w 2023, Sekcji Studenckiej 62-go Zjazdu PTChem w 2019, ośmiu Zjazdów Sekcji Studenckiej PTChem w 2010, 2011, 2013 i w 2014, Kryształki Molekularne 2017 i Kryształy Molekularne 2016.

Osiągnięcia Habilitantki w ramach popularyzacji nauki obejmują współorganizację Pikniku Naukowego Polskiego Radia i Centrum Nauki Kopernik w Warszawie w 2013, w którym również brała udział jako wystawca stoiska z ramienia PTChem. Ponadto jest autorką artykułu popularno-naukowego „Ciekawe oblicze chemii” (Wiadomości Ciech nr 5, 2012).

Dr Rybakiewicz-Sekita pełniła i liczne pełni funkcje organizacyjne. W trakcie studiów była wiceprzewodniczącą Studenckiego Koła Naukowego (UJK, Kielce, 2007-2008). Była członkiem (2010-2013), a następnie przewodniczącą (2011-2012) Wydziałowej Rady Doktorantów Politechniki Warszawskiej, wiceprzewodniczącą Sekcji Studenckiej PTChem (2010-2013), doradcą Sekcji Studenckiej PTChem (2013-2014), członkiem Wydziałowej Komisji Rekrutacyjnej UKSW (2016), członkiem Wydziałowej Komisji Kwalifikacyjnej do przyznania finansowania w studenckim programie „Erasmus+” UKSW (2018-2019). Od 2016 roku do chwili obecnej jest członkiem Zarządu Oddziału Warszawskiego PTChem, Rady Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego Szkoły Nauk Ścisłych UKSW oraz Komisji Rady Studium Języków Obcych UKSW.

Za swoje osiągnięcia Habilitantka była wielokrotnie nagradzana zarówno w kraju jak i na forum międzynarodowym. Otrzymała 5 nagród za najlepsze prezentacje na konferencjach międzynarodowych (International Symposium on Flexible Organic Electronics (ISFOE11), Thessaloniki, Grecja 2011, 13 JCF Frühjahrssymposium, Erlangen, Niemcy 2011, 246th American Chemical Society National Meeting, Indianapolis, USA 2013) i krajowych (konferencja "Od MPD do KNOW" organizowana dla doktorantów Politechniki Warszawskiej, Rawa Mazowiecka 2013, dorocznej konferencji doktorantów organizowanej przez Oddział Warszawski PTChem „ChemSession’12” 2012). W 2016 roku otrzymała Nagrodę Rektora UKSW za aktywność i zaangażowanie w działalność dydaktyczną, organizacyjną i badawczą. Otrzymała nagrodę w ramach konkursu europejskiego "Honorary Award for Young Scientist" - NANOFORCE Nanotechnology for Chemical Enterprises, Czechy 2013 i nagrodę specjalną ERiNET za wynalazek:



Innovatorenpreis 2018 Forschungsinstitut für Erfinderförderung, Innovationen und Netzwerkmanagement, Targi iENA'2018 Niemcy i wyróżnienie za wynalazek P-418333, podczas konferencji „Warsaw Venture Day”, przyznane przez: Innowacyjną Polskę, BTM, Innovation Hub, Centrum Zarządzania Innowacjami i Transferem Technologii Politechniki Warszawskiej oraz wyróżnienie projektu pt. „Nowy materiał elektrodowy do budowy superkondensatora, zmieniający kolor podczas ładowania i rozładowania”, który zakwalifikowano do udziału w 3-miesięcznym programie akceleracyjnym Wielki Zderzacz Pomysłów - zaadresowanym do naukowców posiadających pomysł na innowacyjny projekt technologiczny o potencjale komercyjnym (2016). Jest laureatką konkursu międzynarodowego organizowanego przez European Young Chemist's Network oraz Young Chemists Committee (USA) - Young Chemists Crossing Borders (2013). Jest finalistką konkursu na innowacyjny projekt technologiczny StartTech Competition, Innovation Hub, Warszawa 2017.

Ponadto otrzymała liczne stypendia, a mianowicie Stypendium Centrum Studiów Zaawansowanych Politechniki Warszawskiej dla wybitnych doktorantów (2011), Stypendium Rektora Politechniki Warszawskiej dla doktorantów za wybitne osiągnięcia w nauce (2010-2015), stypendia i wsparcie towarzyszące dla mazowieckich doktorantów z programu Mazowia 13 "Rozwój nauki - rozwojem regionu" (2013), Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla wyróżniających się doktorantów (2012) i Stypendium Ministra Edukacji i Nauki dla wybitnych młodych naukowców wykazujących się znaczącymi osiągnięciami w działalności naukowej (2021). Jest też dwukrotną stypendystką programu Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej "START" (2013 i 2014).

## **Wnioski końcowe**

Podsumowując, stwierdzam, że przedstawione do oceny osiągnięcie naukowe „*Inżynieria molekularna elektroaktywnych związków donorowo-akceptorowych o kontrolowanych właściwościach elektrochromowych, elektroluminescencyjnych i foto(elektro)katalitycznych*” w postaci spójnego cyklu 10 publikacji i patentu powstałych w ciągu 7 lat (2017-2023), gdzie w 9-ciu pracach Habilitantka jest autorem współkorespondującym lub korespondującym będące podstawą wniosku dr Renaty Rybakiewicz-Sekity w sprawie uzyskania stopnia naukowego doktora habilitowanego ma istotną wartość merytoryczną, a jej wkład w planowanie i realizację badań jest

niezaprzeczalny. Uważam, że osiągnięcie naukowe dr Renaty Rybakiewicz-Sekity spełnia kryteria stawiane rozprawom habilitacyjnym i stanowi podstawę do ubiegania się o stopień naukowy doktora habilitowanego w dyscyplinie nauki chemiczne. Habilitantka otrzymała wiele nowych i znaczących wyników, które przedstawiła w czasopismach z listy JCR o wysokim współczynniku wpływu, a fragment wyników objęto ochroną patentową, co jest wyznacznikiem wartości naukowej Jej pracy.

Na podstawie oceny dokumentacji przedstawionej przez dr Renaty Rybakiewicz-Sekitę stwierdzam, że całokształt Jej dokonań naukowych, dydaktycznych, organizacyjnych oraz współpracy międzynarodowej spełnia warunki wymagane od kandydatów do uzyskania stopnia naukowego doktora habilitowanego, zgodnie z Prawem o Szkolnictwie Wyższym i Nauce z dnia 20 lipca 2018 r. **Zatem wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Łódzkiego o dopuszczenie dr Renaty Rybakiewicz-Sekity do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.**

*Schab-Balceruk*