

Recenzja pracy habilitacyjnej oraz dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego dr Mariusza Majchrzaka

Podstawowe wiadomości o habilitancie

Dr Mariusz Majchrzak ukończył studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza (UAM) w Poznaniu w roku 1997 uzyskując stopień zawodowy magistra chemii i rozpoczął studia doktoranckie na tymże Wydziale. W październiku 2002 roku został zatrudniony na stanowisku asystenta w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej UAM. W roku 2003 uzyskał stopień naukowy doktora nauk chemicznych broniąc pracę doktorską p.t. „Synteza i właściwości stereoregularnych polimerów aryleno-silileno-winylenowych”, której promotorem był Prof. dr hab. Bogdan Marciniec. Od lipca 2003 roku pracuje na stanowisku adiunkta w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej Wydziału Chemii UAM. W latach 2006-2007 odbył staż podoktorski na Wydziale Chemii i Materiałów Uniwersytetu w Durham w Wielkiej Brytanii pracując w zespole dr Ezata Koshravi w ramach programu „Marie Curie Intra European Fellowship”. W dniu 26. kwietnia 2018 roku dr Mariusz Majchrzak wystąpił z wnioskiem do Centralnej Komisji do Spraw Stopni i Tytułów o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego w dziedzinie nauk chemicznych w dyscyplinie chemii na podstawie pracy habilitacyjnej p.t. „Synteza i zastosowanie styryloarenów w projektowaniu sprzężonych molekularnych i makromolekularnych związków organicznych i krzemooorganicznych”. Jako jednostkę organizacyjną do przeprowadzenia postępowania habilitacyjnego wskazał Wydział Chemii UAM. Do wniosku dołączył wszystkie wymagane dokumenty.

Ocena pracy habilitacyjnej dr Mariusza Majchrzaka.

Praca habilitacyjna dr Mariusza Majchrzaka obejmuje szeroki cykl badań nad syntezą i własnościami sprzężonych układów winylo- i winyleno-aromatycznych, z których część zawiera grupy krzemooorganiczne. Wyniki tych badań zostały opublikowane w 8-miu artykułach naukowych i są także przedmiotem dwóch patentów. Praca ma charakter zwarty. Tematycznie jest związana z pracą doktorską habilitanta, ale wybiega daleko poza nią.

Sprzężone związki molekularne i makromolekularne zawierające rozbudowane ugrupowania arenowe lub heteroarenowe połączone lub podstawione grupami olefinowymi są przedmiotem zainteresowania ze względu na ich ciekawe własności optyczne, elektryczne i optoelektroniczne. Znajdują one zastosowanie w produkcji organicznych diod świecących, tak zwanych OLED-ów, używanych w różnego typu wyświetlaczach. Służą także do wytwarzania urządzeń fotowoltaicznych, między innymi ogniw solarnych. W wielu ośrodkach prowadzone są badania nad syntezą nowych sprzężonych alkeno-arenów i alkeno-

heteroarenów, które dawałyby materiał emitujący światło o odpowiedniej długości fali, miałyby małą tendencję do krystalizacji, wykazywałyby termiczną i elektryczną stabilność, a także były łatwo przetwarzalne. W ten ważny kierunek syntez wpisuje się cykl badań objętych pracą habilitacyjną dr Mariusza Majchrzaka.

Przyjęta przez habilitanta strategia syntez polegała na budowaniu złożonych sprzężonych struktur alkenowo-arenowych molekularnych i makromolekularnych w wyniku łączenia mniejszych fragmentów z zachowaniem E-stereoregularności. W tym celu badał on tandemowe reakcje prowadzące do tworzenia wiązań węgiel-węgiel i węgiel-krzem katalizowane związkami metaloorganicznymi. Najczęściej pierwszym ich etapem było tworzenie wiązania C-C w reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaura, którą zastosował w kilku seriach syntez. Prowadził je w celu otrzymania różnych sprzężonych aromatycznych terminalnych olefin, którymi były różne styrenowe pochodne: prostych i podstawionych węglowodorów aromatycznych, karbazoli, ferrocenów, tiofenu i stilbenu. Produkty te dzięki terminalnym grupom olefinowym były wykorzystane w drugim etapie jako reagenty w reakcji silylującego sprzęgania generującej wiązanie Si-C, bądź w reakcji metatezy generującej wiązanie C=C celem rozbudowania cząsteczek E-sprzężonych alkenoarenów i alkenoheteroarenów.

Reakcja Suzuki-Miyaura polega na sprzęgnięciu grupy aromatycznej lub olefinowej pochodzącej z kwasu boronowego, $RB(OH)_2$, z grupą arylową pochodzącą z halogenoarenu. Jest ona katalizowana kompleksami palladu na zerowym stopniu utlenienia i przebiega w obecności zasady. Wydajność i selektywność tej reakcji zależą w dużym stopniu od struktury katalizatora. Najczęściej rzeczywisty katalizator jest formowany „in situ” z jednego z kompleksów metalu dostępnych w handlu i z ligandów, najczęściej fosfin. Habilitant adoptując tą reakcję do swoich syntez badał ją stosując otrzymane przez siebie dwa kompleksy palladu (0) stanowiące rzeczywiste katalizatory biorące udział w cyklu katalitycznym. Dzięki temu podejściu jego wyniki nabierają większego znaczenia, gdyż są niezależne od sposobu tworzenia rzeczywistego katalizatora pracującego w układzie reakcyjnym. Katalizatory stosowane przez dr Majchrzaka miały ściśle określone struktury i były przez niego scharakteryzowane metodami spektroskopowymi, a po raz pierwszy metodą rentgenostrukturalną. Badania tych katalizatorów z użyciem modelowych reagentów wykazały ich dużą katalityczną aktywność. Pozwalały one otrzymać produkty w sposób selektywny z blisko teoretyczną wydajnością i obniżyć temperaturę procesu eliminując uboczne reakcje polimeryzacji pochodnej styrenowej.

Po przebadaniu reakcji w układzie modelowym habilitant zastosował ją do syntez nowych związków pochodnych styrenu. Otrzymał i scharakteryzował całą serię monostyrylo i distyrylo podstawionych węglowodorów aromatycznych: benzenu, naftalenu, antracenu i pirenu. Powiększył ją o pochodne fluorobenzenowe i tiofenowe. Reakcję Suzuki-Miyaura wykorzystał także do syntezy pochodnych styrylowych karbazoli. Wprowadzanie grup karbazolowych do sprzężonych układów aromatycznych jest szczególnie cenne ze względu na ciekawe własności optyczne, które fragmenty karbazolowe wnoszą do materiału. Wykazują one niezwykle wysoką ruchliwość ładunku elektrycznego, fotoprzewodnictwo i elektroluminescencję. Ważnym etapem tych syntez były reakcje podstawienia jednego, a

zwłaszcza dwóch, atomów bromu do karbazolu. Pozycja podstawienia atomów bromu decyduje o miejscu podłączenia grupy winylobenzenowej do karbazolu, a to z kolei ma wielki wpływ na optoelektryczne własności budowanego sprzężonego układu alkenoarenowego. Opracowana przez habilitanta metoda pozwoliła na wprowadzenie do niego karbazolu z dużą wydajnością w określone jego pozycje (3, 3 i 6 oraz 2 i 7). Podłączenie grupy alkenowej do karbazolowego azotu z zastosowaniem katalizatora przeniesienia międzyfazowego zwiększyło rozpuszczalność związku karbazolowego ułatwiając reakcję Suzuki-Miyaura. Zastosowanie w katalizatorze tej reakcji ligandu tritolilofosfinowego o dużej zawadzie przestrzennej, chociaż wydłużało czas reakcji, zwiększało jej selektywność.

Reakcja sprzęgania Suzuki-Miyaura była także zastosowana przez habilitanta do syntez nowych distyryloferrocenów, związków które posłużyły dalej do syntez nowych materiałów zawierających grupę metallocenową sprzężoną z układem aromatycznym. Opracowane syntez były wysoko wydajne oraz regio- i stereo-selektywne, a otrzymane nowe związki były szczegółowo scharakteryzowane. Jeden z nich został zbadany metodą rentgenograficzną, która wykazała bardzo ciekawą jego budowę krystalograficzną. Nie można także pominąć zastosowania opracowanej przez dr Majchrzaka metodologii prowadzenia sprzęgania Suzuki-Miyaura do budowy rodziny nowych E-arylenostilbenów, które były reagentami w dalszych syntezach rozbudowanych połączeń stilbenu.

W drugim etapie tandemowych syntez π -sprzężonych układów aromatyczno-olefinowych dr Majchrzak zastosował dwie reakcje sprzęgania wykorzystujące produkty z terminalnymi grupami olefinowymi otrzymane w procesie Suzuki-Miyaura. W celu połączenia fragmentów arenoalkenowych poprzez wiązanie C=C habilitant zastosował reakcję metatezy używając dobrze zdefiniowane katalizatory rutenowe Grubbsa. Łącząc w ten sposób dwie cząsteczki otrzymanych w pierwszym etapie sprzężonych winyloarenów lub winyloheteroarenów otrzymał szeroką rodzinę nowych pochodnych stilbenu z rozbudowanymi π -sprzężonymi podstawnikami aromatycznymi. Związki te mają duży potencjał do zastosowań w optyce i elektronice oraz jako materiały biologicznie aktywne. Zwracają uwagę wysokie stereoselektywności i wydajności opracowanych syntez tych połączeń.

Znaczną część pracy dr Mariusza Majchrzaka stanowią syntezы sprzężonych związków alkenoarenowych i ich polimerów zawierające fragmenty krzemoorganiczne. W tych syntezach zastosował on reakcję sililującego sprzęgania, która była odkryta przez Profesora Marcińca i jego współpracowników. Jest to reakcja kondensacji winylosilanów z terminalnymi alkenami katalizowana kompleksami metali rutenu, irydu i żelaza, w której fragment związku krzemoorganicznego łączy się z alkenem z wydzieleniem etylenu. Jest więc formalnie podobna do metatezy, ale różni się od niej mechanizmem i najczęściej prowadzi do innych produktów niedostępnych na drodze metatezy. W metatezie ulega zerwaniu i reformacji wiązanie olefinowe, natomiast w sililującym sprzęganiu pęka wiązanie krzemu z grupą winylową i powstaje nowe wiązanie krzemu z węglem grupy olefinowej reagenta alkenowego. Reakcja sililującego sprzęgania pozwoliła dr Majchrzakowi przyłączyć fragmenty krzemoorganiczne do terminalnych grup winylowych produktów sprzęgania Suzuki-Miyaura. Dzięki zastosowaniu odpowiedniego kompleksu rutenu (II) jako katalizatora uzyskał wysokie wydajności i selektywności tych reakcji uzyskując 90-100% izomeru trans.

Otrzymał i scharakteryzował szereg nowych E-stereoregularnych sprzężonych połączeń sililoalkenoarenowych o rozbudowanej strukturze. Szczególnie ciekawe były reakcje sprzęgania związków zawierających po dwie terminalne funkcje alkenowe, gdyż prowadziły one do interesujących nowych stereoregularnych polimerów. Stopnie polimeryzacji tych polimerów były stosunkowo niskie, co prawdopodobnie było spowodowane sztywnością struktury makrocząsteczek. Warto nadmienić że polimery te nie mogą być otrzymane metodą polimeryzacji metatetycznej ADMET, a więc prace habilitanta otwierają nową do nich drogę.

Związki otrzymane przez habilitanta mają interesujące własności fotochemiczne predestynujące je do zastosowań optoelektronicznych i fotowoltaicznych. Ważnym więc fragmentem pracy dr Majchrzaka były badania własności fotofizycznych jego związków. Były one wykonane z udziałem specjalistów od fotochemii i chemii teoretycznej. Ciekawych wyników dostarczyły badania połączeń zawierających chromoforowe ugrupowanie karbazolowe. Dowiodły one, że obecność krzemu może w znaczny sposób modyfikować własności emisyjne światła luminescencji tych związków. W polarnym rozpuszczalniku obecność grupy sililowej podłączonej przez mostek winylenofenylenowy do karbazolu zwiększa wielokrotnie intensywność emitowanego światła i wywołuje jego batochromowe przesunięcie. Zjawisko to wiąże się ze znacznym obniżeniem energii wzbudzenia π - π^* przez udział krzemu. Obszerne badania fizykochemiczne, zwłaszcza spektralne i elektrochemiczne, były wykonane także dla rodziny związków arenostilbenowych i heteroarenostilbenowych. Wykazały one znaczną zależność tych własności od struktury tych związków. Stilbenotiofeny wyróżniają się tworzeniem π -sprzężonych polimerów w procesie elektrochemicznego utleniania, natomiast obecność antracenu w strukturze związków stilbenowych wywołuje silne zmiany w ich widmie UV.

Praca habilitacyjna dr Mariusza Majchrzaka została wykonana na wysokim poziomie naukowym z dużą starannością. Jest ona opublikowana w dobrych czasopismach o międzynarodowym obiegu i wysokich współczynnikach IF np. w Dalton Transactions (IF 4.097), Advanced Synthesis and Catalysis (IF 4.632), Physical Chemistry Chemical Physics (IF 4.123). Wszystkie prace są wieloautorskie. W 6-ciu publikacjach habilitant występuje jako autor korespondencyjny, a w 5-ciu jest pierwszym autorem. Wiodący udział dr Majchrzaka w formowaniu koncepcji i strategii badań jego pracy habilitacyjnej jest bezsporny. Udział specjalistów z innych dziedzin (chemia teoretyczna i fotochemia) był konieczny. Udział habilitanta w organizowaniu i wykonaniu pracy doświadczalnej musiał być także duży, gdyż według oświadczeń całkowity jego udział w publikacjach H1-H8 stanowił ok. 2/3 wszystkich udziałów. Warto nadmienić, że w skład pracy habilitacyjnej dr Majchrzaka wchodzi także dwa patenty, co potwierdza znaczenie aplikacyjne wyników jego badań.

Praca habilitacyjna dr Mariusza Majchrzaka jest bardzo wartościowa. Rozszerza ona wiedzę w dziedzinie chemii złożonych związków aromatycznych o nowe klasy połączeń chemicznych i nowe metodologie ich syntez. Wzbogaca także chemię związków krzemoorganicznych. Wnoszę o przyjęcie jej przez Komisję do Postępowania Habilitacyjnego dr Mariusza Majchrzaka oraz przez Radę Wydziału Chemii Uniwersytetu im Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Ocena dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego dr Mariusza Majchrzaka.

Mariusz Majchrzak rozpoczął pracę badawczą w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej jeszcze jako student IV-ego roku na Wydziale Chemii UAM. Później kontynuował ją jako uczestnik studiów doktoranckich na tym Wydziale w latach 1997-2000, a następnie już jako pracownik Zakładu Chemii Metaloorganicznej UAM. Warto nadmienić, że jako student odbył w ramach Programu „Tempus” sześciomiesięczny staż na uniwersytecie w Bari we Włoszech pod opieką naukową Prof. Michele Aresta. Od samego początku badania naukowe prowadził pod kierunkiem Prof. dr Bogdana Marcińca twórcy znanej w świecie szkoły naukowej chemii krzemooorganicznej i metaloorganicznej. Po wykonaniu pracy magisterskiej na temat alkoksylanów jako składników katalizatorów Zieglera-Natty polimeryzacji propyleny zajęli się problemami reakcji hydrosililowania. Wykonał badania na temat fotokatalizy karbonylowymi kompleksami żelaza reakcji hydrosililowania olefin opublikowane w czasopiśmie *Inorganic Chemistry Communication*. Następnie przedmiotem jego badań była odkryta przez Profesora Marcińca i jego współpracowników reakcja sililującego sprzęgania. Zastosował ją do cyklizacji bis(winylosililo)ferrocenu otrzymując nowe bisililoferroceny, co zostało opublikowane w bardzo dobrym czasopiśmie *ACS Organometallics*. Reakcje sililującego sprzęgania badał pod kątem kontroli selektywności działania różnych katalizatorów w kierunku syntez stereoregularnych nienasyconych związków krzemooorganicznych i ich zastosowania w syntezie polimerów. Te badania były przedmiotem pracy doktorskiej Mariusza Majchrzaka na temat „Syntezy i właściwości stereoregularnych polimerów aryleno-silileno-winylenowych”. Doświadczenia wyniesione z tych badań niewątpliwie były mu pomocne w wykonywaniu pracy habilitacyjnej.

Po wykonaniu pracy doktorskiej habilitant poświęcił się badaniom nad opracowaniem nowych wydajnych syntez nienasyconych sprzężonych olefin aromatycznych. Wykorzystywał w nich różne reakcje katalizowane kompleksami metali przejściowych, Suzuki-Miyaury, Hecka, Hiyamy i sililującego sprzęgania. Syntezy były często prowadzone z użyciem kombinacji tych reakcji, a nawet przy zastosowaniu metody „one pot”. Wyniki tych prac były przedmiotem szeregu publikacji w czasopismach z listy filadelfijskiej. W późniejszym okresie badania te były prowadzone równolegle z realizacją pracy habilitacyjnej i często były tematycznie z nią związane. Habilitant zajmował się także innymi obszarami badawczymi w tym funkcjonalizowaniem klatkowych silseskwioksanów i polisiloksanów, co powiększyło jego dorobek publikacyjny o cztery artykuły w renomowanych czasopismach. Brał także udział w badaniach syntezy winylogermanów, których wyniki były opublikowane w prestiżowym czasopiśmie *Chemistry A European Journal*.

Dr Mariusz Majchrzak odbył dwuletni staż naukowy w Uniwersytecie w Durham w Wielkiej Brytanii, gdzie pracował z dr Koshravi nad systemami samo-leczących się polimerów. Plonem tych badań były dwie publikacje i rozdział w materiałach zjazdowych oraz dwa wykłady i trzy prezentacje na zjazdach. Po powrocie ze stażu habilitant brał udział jako wykonawca w wielu grantach finansowanych przez Komitet Badań Naukowych i NCN. Uczestniczył również w grantie finansowanym przez firmę General Electric i był kierownikiem grantu z 7 Programu Ramowego Unii Europejskiej. Dr Majchrzak brał udział w bardzo efektywnej współpracy z zespołem fizykochemików kierowanym przez Profesora

Marciniaka. Dotyczyła ona badań własności fizykochemicznych, zwłaszcza optycznych i elektrycznych związków olefinowo-aromatycznych, będących przedmiotem syntez w zespole profesora Marciniaka. Owoce tej współpracy było osiem publikacji w czasopiśmie o międzynarodowym obiegu.

Dorobek naukowy dr Mariusza Marciniaka jest obszerny i wartościowy. Jest on współautorem 42 artykułów naukowych opublikowanych w czasopiśmie z listy filadelfijskiej i 4-ech rozdziałów w monografiach. Jego 38 artykułów naukowych zostało opublikowanych po uzyskaniu przez niego stopnia doktora, Prace habilitanta ukazały się w bardzo dobrych czasopiśmie, na co wskazuje wysoka średnia wartość współczynnika IF około 3 i sumaryczna wartość punktów MNiSW, która wynosi 1395. Dr Majchrzak jest także współautorem 16-tu patentów, (w tym 2 europejskie 4 amerykańskie i 10 polskich) oraz 7 zgłoszeń patentowych (w tym 4 zagraniczne i 3 polskie), co świadczy o wartości użytkowej wyników jego badań. Prace dr Majchrzaka znalazły oddźwięk w literaturze światowej. Liczba ich cytowań bez samocytowań wynosi 319, (wszystkich cytowań jest 405) a liczba Hirscha 12 (wg. bazy WEB of Science). Biorąc pod uwagę, że średni czas życia publikacji dr Majchrzaka wynosi 7,4 lat $[\Sigma(2018 - \text{rok publikacji})/\text{liczba publikacji}]$ jest to wynik dobry. Wyniki badań habilitanta były osiemdziesięciokrotnie przedstawiane na zjazdach naukowych, głównie międzynarodowych w postaci 16 wykładów, w tym 6 wygłoszonych osobiście na zaproszenie, 10 komunikatów i 54 posterów. Uczestniczył on w wielu projektach naukowych. Był kierownikiem grantu europejskiego i wykonawcą w dwóch grantach międzynarodowych oraz głównym wykonawcą i wykonawcą w 4-ech grantach NCN, 6-ciu grantach MNiSW i w grantach NCBiR. Za swoje osiągnięcia naukowe dr Majchrzak otrzymał zespołową nagrodę Ministra Edukacji Narodowej w 2004 roku i dwie nagrody Rektora UAM w 2006 i 2008 roku.

Dr Majchrzak brał udział w organizacjach kilku międzynarodowych zjazdów naukowych w tym 16th International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry, Poznań 2005 i 17th International Symposium on Homogeneous Catalysis, Poznań 2010 oraz 4th and 5th International School on Molecular Catalysis.

Dr Majchrzak był zaangażowany w pracę dydaktyczną na Wydziale Chemii UAM. Wprawdzie nie prowadził on wykładów, ale prowadził seminaria i ćwiczenia laboratoryjne z chemii nieorganicznej i chemii ogólnej dla studentów I-ego i II-ego roku studiów. Prowadził także pracownię licencjacką oraz ćwiczenia laboratoryjne z chemii metaloorganicznej i katalizy dla studentów IV-ego roku studiów stacjonarnych. Jest on współautorem skryptów akademickich, w tym także jednego dla kierunku anglojęzycznego napisanego w języku angielskim. Opiekował się 10-cioma studentami wykonującymi prace magisterskie i studentami realizującymi indywidualny tok studiów, oraz miał pod opieką merytoryczną i techniczną jedną doktorantkę. Nie można także pominąć jego zaangażowania w promocję Wydziału Chemii UAM wśród uczniów szkół średnich.

Dr Mariusz Majchrzak jest wartościowym dynamicznie rozwijającym się pracownikiem naukowym. Biorąc pod uwagę wykonaną przez niego na wysokim poziomie naukowym pracę habilitacyjną, jego cenny i obszerny dorobek naukowy i doświadczenie w pracy dydaktycznej i organizacyjnej jestem w pełni przekonany, że powinien on otrzymać stopień doktora

habilitowanego nauk chemicznych, w dyscyplinie chemia. Spełnia on wszystkie kryteria zapisane w Ustawie o Stopniach i Tytule Naukowym z dnia 14 marca 2003 roku oraz w Rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 roku. Wnoszę więc do Komisji do Spraw Postępowania Habilitacyjnego dr Mariusza Majchrzaka powołanej przez Centralną Komisję do Spraw Stopni i Tytułów oraz do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie dr Mariusza Majchrzaka do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'M. Majchrzak', is written over a horizontal line.