

prof. dr hab. Franciszek Kasprzykowski

Ocena osiągnięcia naukowego, zatytułowanego
„Synteza i zastosowanie styryloarenów w projektowaniu E-stereoregularnych
sprzężonych, molekularnych i makromolekularnych związków organicznych i
krzemoorganicznych”

oraz aktywności naukowej, organizacyjnej i dydaktycznej dra Mariusza Majchrzaka,
ubiegającego się o nadanie stopnia doktora habilitowanego

Pan dr Mariusz Majchrzak urodził się 21 stycznia 1971 roku w Gnieźnie. Studia magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu ukończył w czerwcu 1997 roku, obroną pracy magisterskiej p.t.: „Alkoksylany jako składniki katalizatorów polimeryzacji olefin”, wykonanej pod kierunkiem pana prof. dr hab. Bogdana Marcińca. W trakcie tych studiów odbył on półroczny staż w ramach programu Tempus na Uniwersytecie w Bari (University of Bari Aldo Moro, Włochy), w grupie prof. Michele Aresty. We wrześniu tego samego roku rozpoczął studia doktoranckie, zakończone 21 lutego 2003 roku nadaniem mu przez Radę Wydziału Chemii UAM stopnia doktora nauk chemicznych w zakresie chemii na podstawie rozprawy doktorskiej p.t.: „Synteza i właściwości stereoregularnych polimerów silyleno-aryleno-winylowych”. Promotorem w jego przewodzie doktorskim był pan prof. dr hab. Bogdan Marciniec. Wyniki prac uzyskane w trakcie przygotowywania rozprawy doktorskiej, stały się podstawą trzech publikacji (z tego okresu pochodzą w sumie cztery publikacje) i również trzech polskich patentów (zgłoszenia patentowe w 2003 roku, publikacja patentów w roku 2006). Od dnia 1 stycznia 2002 roku do 30 czerwca 2003 roku pracował na Wydziale Chemii UAM na stanowisku asystenta, a od dnia 1 lipca 2003 roku został zatrudniony na tym samym wydziale na stanowisku adiunkta w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej, gdzie pracuje do chwili obecnej. Jest on współautorem 38 oryginalnych prac opublikowanych po uzyskaniu stopnia doktora w czasopismach z listy JCR, sześciu patentów zagranicznych, dwunastu polskich i pięciu zgłoszeń patentowych. Sumaryczny współczynnik wpływu czasopism w których publikował on swoje prace wynosi $IF=117,515$. Jego prace były cytowane 384 razy a uzyskany przez niego indeks Hirscha wynosi 11. Pan dr Mariusz Majchrzak brał udział w realizacji trzech grantów zagranicznych, przy czym w jednym z nich pełnił rolę kierownika i zarazem głównego wykonawcy, w pozostałych dwóch rolę wykonawcy. Brał on także udział w realizacji 11 grantów krajowych, przy czym w czterech z nich był głównym wykonawcą, w pozostałych – wykonawcą. Został on zaproszony do wygłoszenia pięciu wykładów na konferencjach odbywających się w Polsce i jednego na konferencji we Francji. Jest także współautorem dziesięciu wykładów wygłoszonych na konferencjach krajowych i zagranicznych oraz 54 prezentacji posterowych na konferencjach krajowych i zagranicznych. Pełnił również rolę opiekuna i współautora prezentacji posterowych młodych naukowców. Jest on także współautorem pięciu skryptów akademickich (w tym jednego w języku angielskim).

Pan dr Mariusz Majchrzak prowadzi też intensywną pracę dydaktyczną. Obejmuje ona głównie ćwiczenia laboratoryjne z chemii ogólnej i nieorganicznej oraz bardziej zaawansowane ćwiczenia z chemii związków metaloorganicznych i katalizy. Prowadził także proseminarium z podstaw chemii nieorganicznej dla studentów I i II roku studiów licencjackich. Był opiekunem dziesięciu magistrantów oraz opiekował się studentami chemii I i II stopnia realizującymi indywidualny tok studiów. Sprawował także opiekę merytoryczną i techniczną nad jedną doktorantką (promotor – prof. dr hab. Bogdan Marciniec).

Pan dr Mariusz Majchrzak jest autorem pięciu recenzji prac opublikowanych w czasopismach z listy JCR. Należy on do Polskiego Towarzystwa Chemicznego (PTChem, od 2008 roku do chwili obecnej), był członkiem Marie Curie Fellows Association (MCFA, od 01.2006 do 12.2012) i The Polymer Interdisciplinary Research Centre (IRC), Durham, UK (od 01.2006 do 12.2007).

Na przedstawione do oceny osiągnięcie naukowe składa się osiem publikacji w czasopismach z listy JCR oraz dwa polskie patenty. Sumaryczny współczynnik wpływu tych publikacji wynosi około 28. Oba patenty oraz sześć publikacji wchodzących w skład przedstawionego do oceny osiągnięcia naukowego dotyczy głównie (ale nie tylko) metod syntezy związków stanowiących jego podstawę. Dwie publikacje poświęcone zostały szeroko rozumianym badaniom fizykochemicznym otrzymanych związków.

Sprężone układy aromatyczno-winylenowe cieszą się dosyć sporym zainteresowaniem, ze względu na ich potencjalne praktyczne zastosowanie. Polimery tego typu wykazują zdolność do przewodzenia prądu elektrycznego. Wykorzystywane są one między innymi do otrzymywania materiałów służących do konstrukcji organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED) i innych półprzewodnikowych elementów skonstruowanych z materiałów organicznych, np. cienkich (i elastycznych) wyświetlaczy, czy też ekranów telewizyjnych. Zaletą tych ostatnich jest bardzo wysoki kontrast uzyskiwanych obrazów, wysoka wierność odtwarzania barw, możliwość konstrukcji bardzo cienkich, elastycznych ekranów. Wiele z tych elementów może być produkowane metodą druku. Nie są one jednak pozbawione wad, do których należą m.in. stosunkowo niska trwałość diod emitujących światło niebieskie i wrażliwość na kontakt z wodą, co może nastąpić na skutek uszkodzenia warstwy zewnętrznej takiego ekranu. Ponadto, obecnie tego typu ekrany są wielokrotnie droższe od tych opartych na innych technologiach. Istnieją także organiczne diody elektroluminescencyjne emitujące światło białe (WOLED). Duże nadzieje wiąże się także z potencjalnym zastosowaniem tego typu materiałów do otrzymywania organicznych ogniw fotowoltaicznych. Co prawda, sprawność tego typu ogniw skonstruowanych dotychczas jest niższa niż tych opartych na tradycyjnych, nieorganicznych materiałach półprzewodnikowych (np. polikrystalicznym krzemie), jednakże w ostatnich latach udało się zbudować organiczne ogniwo fotowoltaiczne o sprawności powyżej 10%. Stwarza to pewne nadzieje, że uda się skonstruować takie elementy o sprawności zbliżonej lub lepszej od tradycyjnych. Przewodzące polimery mają także zastosowanie w konstrukcji ogniw litowo-polimerowych, farb pochłaniających promieniowanie mikrofalowe itp. Duże znaczenie aplikacyjne sprężonych związków aromatyczno-winylenowych, w tym również zawierających wbudowany układ sililenowy, w pełni uzasadnia celowość badań podjętych przez pana dra Mariusza Majchrzaka. Badania te mają również dużą wartość poznawczą.

Za główny cel badawczy przedstawionego do oceny osiągnięcia naukowego dr Mariusz Majchrzak postawił sobie opracowanie selektywnych metod syntezy nowych mono- i distyryloarenów, pochodnych benzenu, naftalenu, antracenu, pirenu, fluorobenzenu, karbazolu, tiofenu i ferrocenu. W tym celu, do tworzenia wiązania pomiędzy atomami węgla o hybrydyzacji sp^2 postanowił wykorzystać procesy katalityczne – reakcje Suzuki-Miyaura i metatezy. Do wprowadzania fragmentów zawierających atom krzemu, wykorzystywał on reakcję silylującego sprzęgania. Fragmenty zawierające atom krzemu stanowiły element separujący – przerywający sprzężenie π -elektronowe, mające znaczący wpływ na wzajemne położenie orbitali HOMO, LUMO, (LUMO+1), a co za tym idzie, na właściwości fotofizyczne uzyskanych związków. Ponadto, takie elementy strukturalne cząsteczki powodują wzrost swobody konformacyjnej w rejonie ich wprowadzenia. Może to umożliwiać wewnątrz- i międzycząsteczkowy transfer energii poprzez przestrzeń, a dzięki orbitalom d atomu krzemu, również wzdłuż łańcucha wiązań kowalencyjnych. Obecność mostków sililenowych poprawia także właściwości mechaniczne materiałów zawierających takie elementy strukturalne oraz ich rozpuszczalność.

Zastosowanie procesów katalitycznych w syntezie tego typu związków, w porównaniu z innymi metodami, ma szereg zalet, takich jak łagodne warunki reakcji, znaczne uproszczenie syntezy i relatywna łatwość oddzielenia pożądanego produktu od powstających produktów ubocznych reakcji. Problemem może być natomiast stereo- i chemoselektywność reakcji. Opracowanie selektywnych i wysoko wydajnych metod syntezy mono- i distyryloarenów wymagało bardzo starannego wyboru jednej z alternatywnych ścieżek syntezy. W związku z tym konieczny był staranny dobór substratów, warunków reakcji oraz zastosowanych katalizatorów (kompleksów Pd(0)). Pociąga to za sobą konieczność przeprowadzenia dużej ilości żmudnych i czasochłonnych eksperymentów, w tym także syntezę i przebadanie kompleksów Pd(0), używanych jako katalizatory.

Uzyskane wyniki powyższych badań dr Mariusz Majchrzak postanowił wykorzystać w syntezie symetrycznych diarylostilbenów. Podobnie jak w przypadku otrzymywania mono i distyryloarenów, istnieje kilka alternatywnych metod ich otrzymywania, różniących się tym, na którym etapie zostanie utworzona grupa winylenowa. Do tworzenia wiązania podwójnego węgiel – węgiel postanowił on wykorzystać reakcję metatezy. Najlepsze rezultaty zostały

uzyskane, jeżeli jako substraty zostały użyte monostyrylo-areny, otrzymane zgodnie z wcześniej opisanymi procedurami.

Interesujące właściwości fotofizyczne sprzężonych π -elektronowo związków zawierających krzem, skłoniły dra Mariusza Majchraka do podjęcia prób syntezy takich związków. W tym celu postanowił on wykorzystać reakcję sililującego sprzęgania, odkrytą przez prof. Bogdana Marcińca z Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Reakcja ta jest katalizowana kompleksami rutenu, rodu, kobaltu lub irydu, dając w zależności od katalizatora mieszaninę izomerów *E*, *Z* i *gem* w różnych proporcjach. Pierwszym zadaniem, jakie postawił sobie dr Mariusz Majchrzak był taki dobór katalizatora i warunków reakcji, aby otrzymać wyłącznie związki o konfiguracji *E*. Najbardziej przydatnym katalizatorem do tego celu okazał się kompleks rutenu(II) - [Ru(CO)H(Cl)(PCy₃)₂], cechujący się wysoką aktywnością katalityczną oraz wysoką stereoselektywnością katalizowanej reakcji sprzęgania sililującego. W pierwszej kolejności dokonał on sprzęgania wcześniej otrzymanych distyryloarenów (za wyjątkiem pochodnych karbazolu i ferrocenu) z trimetylosililowinylosilanem, otrzymując odpowiednie pochodne z wysoką stereoselektywnością i na ogół wysokimi wydajnościami, za wyjątkiem styrylo pochodnej tiofenu, gdzie osiągnął wydajność 55%. Distyryloferrocen okazał się mniej reaktywny i w reakcjach sprzęgania z trimetylowinylosilanem, a w szczególności z fenylo dimetylowinylosilanem wymagał zastosowania nieco wyższych stężeń katalizatora, wyższych temperatur i wydłużenia czasu reakcji. Dr Mariusz Majchrzak przeprowadził także analogiczne reakcje z mono- i distyrylo pochodnymi *N*-izopropylkarbazolu. Postanowił on także wykorzystać reakcję sprzęgania sililującego do syntezy bardziej rozbudowanych cząsteczek. W wyniku polikondensacji distyryloferrocenu z *bis*-4,4'-dimetylowinylobifenylem oraz distyrylowej pochodnej *N*-izopropylkarbazolu z *bis*-1,4(dimetylowinylosililo)-naftalenem uzyskał on wielocząsteczkowe polikondensaty, z bardzo wysokimi stereoselektywnościami.

Struktury wszystkich związków otrzymanych przez pana dra Mariusza Majchrzaka zostały potwierdzone za pomocą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego i spektrometrii mas, w tym HRMS i na ogół ich identyczność nie budzi wątpliwości. Dla wybranych związków wykonano także badania rentgenostrukturalne. Pewne wątpliwości budzą jednak dane zamieszczone w patencie P2 (w autoreferacie na str. 11 błędnie przywołanym jako P1), gdzie dla 3,6-*bis*(4-winylofenilo)karbazolu podany został sumaryczny wzór C₁₂H₇Br₂N oraz M/z 322,89452, co odpowiada monoizotopowej masie dibromokarbazolu. Inne moje wątpliwości dotyczą ilości miejsc znaczących dotyczących stosunku M/z. Czy użyty spektrometr mas (AMD-402) posiada wystarczająco dużą rozdzielczość i precyzję pomiaru uzasadniającą podawanie M/z z dokładnością do piątego miejsca po przecinku? Jeżeli tak, to do porównania powinny zostać podane masy odpowiednich kationorodników (mniejsze o 0,00055 j.m.a od mas monoizotopowych) a nie obliczone monoizotopowe masy cząsteczkowe. Inne moje zastrzeżenia dotyczą metody *N*-alkilowania pochodnych karbazolu podanej w artykule H3. Jak podaje autor, użył on acetonu jako rozpuszczalnika oraz wodorotlenku potasu jako zasady. W tych warunkach od acetonu może być odrywany proton, z utworzeniem nuleofilowego anionu enolanowego, konkurującego z pochodnymi karbazolu w reakcji alkilowania. Czy nie byłoby bardziej sensowne użycie innego rozpuszczalnika (np. THF lub dioksanu), co być może nie wymagałoby użycia tak dużego (70%) nadmiaru bromku izopropylu? Ponadto, autor użył jako katalizatora bromku tetrabutylamoniowego (w autoreferacie na str. 10 błędnie nazwanego bromkiem *tert*-butylamoniowym. Czy nie bardziej korzystne byłoby użycie w tym przypadku eteru koronowego (18-c-6) jako katalizatora przeniesienia fazowego? W literaturze opisanych jest wiele metod *N*-alkilowania karbazoli, w tym metoda bezroztworowa z użyciem promieniowania mikrofalowego. Dlaczego nie wykorzystano żadnej z nich?

Moje dalsze uwagi krytyczne dotyczą autoreferatu. Wydaje się, że jego korekta była bardzo niestaranna, co czasami utrudnia jego zrozumienie. Autor nagminnie używa wyrażen żargonowych, np. „badania katalityczne” (str.5), „testy katalityczne” (str.18). Zdarzają się też często tzw. „literówki” czasami mające wydźwięk nieco humorystyczny, np. „ ... z symetrycznie podstawionymi **grypami** aromatycznymi ...” (str. 24) czy też „... **self healing** ...” (str. 32, dwukrotnie). Ku mojemu zaskoczeniu, w wersji angielskiej, termin ten jest napisany poprawnie (self healing), występują tam jednak inne błędy. Na stronie 13 napisane jest również: „Badania teoretyczne pokazują, że mostek sililenowy obniża energię LUMO bez zwiększania reorganizacji energii do transferu pojedynczego elektronu.” Pomijając styl tego zdania, wydaje się ono być pozbawione sensu, chyba, że przyjmiemy, że chodzi tu o energię reorganizacji (teoria Marcusa).

Powyższe uwagi mają jedynie niewielkie znaczenie dla mojej bardzo wysokiej oceny dorobku naukowego pana dra Mariusza Majchrzaka i mają głównie charakter dyskusyjny. Jest on niewątpliwie bardzo uzdolnionym chemikiem – syntetykiem, potrafiącym umiejętnie zaprojektować badania. Na uznanie zasługuje również systematyczność prowadzonych badań, oraz ich potencjał aplikacyjny, znajdujący swoje odbicie w przyznanych sześciu patentach, z czego dwa wchodzi w skład ocenianego osiągnięcia naukowego. Jego aktywność dydaktyczna i organizacyjna jest dosyć typowa dla jego obecnego etapu kariery akademickiej i nie budzi zastrzeżeń. W związku z tym uważam, że dorobek naukowy, dydaktyczny i organizacyjny pana dra Mariusza Majchrzaka spełnia z nadmiarem wszelkie zwyczajowe i formalne warunki wymagane do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego wynikające z ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. Nr 65, poz.595, ze zm. w Dz.U. z 2005 r. Nr 164, poz. 1365 oraz w Dz.U. z 2011 r. Nr 84, poz. 455), w Rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 22 września 2011 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodach doktorskich, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora oraz w zaleceniach Centralnej Komisji do Spraw Tytułu Naukowego i Stopni Naukowych z dnia 20 maja 2002 r. i z dnia 14 października 2005 r. W związku z tym **stawiam wniosek do Wysokiej Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o nadanie mu stopnia doktora habilitowanego.**

Franciszek Kasprzykowski
/Franciszek Kasprzykowski/