



Prof. dr hab. Marianna Kańska
Uniwersytet Warszawski
Wydział Chemii
Pracownia Biomolekuł
Ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
Tel. 22-822 0211 w. 509
e.mail. mkanska@chem.uw.edu.pl

Warszawa, 9 lipca 2013 r.

Recenzja

dorobku naukowego i rozprawy habilitacyjnej

pt.

„RECEPTORY I CHEMOSENSORY ANIONÓW I SOLI”

dr Piotra Piątka

W 1999 r. dr Piotr Piątek, jako doktorant na Wydziale Chemii UW, obronił pracę doktorską pt. „Synteza i struktura podandowych diazokoronandów i ich zastosowanie do modyfikowania chromatograficznych faz stacjonarnych”, którą wykonał pod kierownictwem Prof. dr hab. Janusza Jurczaka. Od 2000 r. jest zatrudniony na Wydziale Chemii UW, najpierw jako asystent, a po roku zostaje przeniesiony na etat adiunkta.

Dorobek naukowy

Na ogólny dorobek naukowy dr Piotra Piątka składa się z 21 prac, które ukazały się w czasopiśmie z bazy Journal Citation Reports (JCR) o sumarycznym Impact Factor (IF) wynoszącym 73, a liczba cytowań tych prac aktualnie wynosi 323,

a Indeks Hirscha – 9. Po uzyskaniu stopnia doktora Habilitant opublikował 13 prac, z których 7 stanowi podstawę jego dysertacji habilitacyjnej. Sumaryczny IF tych 7 wybranych publikacji wynosi 35. Wyniki Jego badań, wchodzące w skład przedstawianego osiągnięcia naukowego, były publikowane w renomowanych, anglojęzycznych czasopismach naukowych z bazy JCR takich jak: *Journal American Chemical Society*, *Chemical. Communications*, *Synletters*, *Tetrahedron*, *Tetrahedron Letters* oraz *Journal of Organic Chemistry*. Dr Piotr Piątek jest współautorem rozdziału monograficznego oraz 6 wystąpień (2 wykłady i 4 komunikaty) na konferencjach krajowych i zagranicznych.

Recenzja habilitacji

Dr Piotr Piątek przedstawił, jako rozprawę habilitacyjną, cykl siedmiu monotematycznych publikacji zatytułowany jako „RECEPTORY I CHEMOSENSORY ANIONÓW I SOLI”. Tematyka prezentowanych prac, wywodząca się z chemii supramolekularnej, dotyczy syntezy i badań kompleksotwórczych związków makrocyklicznych, potencjalnych receptorów anionów i soli. W ostatnich latach pracę nad otrzymywaniem i charakterystyką nowych chemosensorów i receptorów jonów i soli, a szczególnie anionów, stanowią jedną z najbardziej intensywnie rozwijanych dziedzin chemii supramolekularnej. Związki te znajdują coraz to szersze zastosowanie w procesach rozdzielczych, jako proste indykatory chemiczne do analiz jakościowych czy też są stosowane do bardziej wyrafinowanych oznaczeń, np. do analizy nadmiaru enancjomerycznego. Dr Piotr Piątek podkreśla, że swoje badania w dziedzinie chemii supramolekularnej były kontynuacją pracy doktorskiej, w której zajmował się syntezą związków makrocyklicznych.

I tak pierwsza praca z omawianego cyklu (*Chem. Commun.*, 2450-2451, **2002**) jest poświęcona syntezie i fizykochemicznej charakterystyce makrocyklicznego sensora anionów (oznaczonego przez Autora jako **1**) zbudowanego z dwóch pierścieni aromatycznych połączonych grupą amidową. Oprócz tego związek **1** miał wbudowany pierścień „boczny” z ugrupowaniami amidowymi, co wzmacniało jego własności jako chromofora. Własności kompleksotwórcze receptora **1** z anionami mierzono metodą miareczkowania H^1 NMR i wykazano, że najsilniej oddziałuje z jonami fluorkowymi, a w następnej kolejności z jonami octanowymi, $H_2PO_4^{2-}$, HSO_4^- , chlorkowymi i bromkowymi, co koreluje z zasadowością tych anionów. Badania

doprowadziły do otrzymania makrocyklicznego sensora przydatnego do detekcji jonów fluorkowych, octanowych oraz $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, a także jego użyteczności jako chemosensora do wizualnego wykrywania tych jonów.

Jak zauważono wcześniej grupa $-\text{NH}-$ pierścienia pirolowego może być donorem wiązania wodorowego. Wbudowanie pierścienia pirolowego w strukturę receptora może sprzyjać wiązaniu anionów. Następną pracą (J. Am. Chem. Soc., 126, 1673-1676, **2004**) dotyczy syntezy makrocyklicznego receptora kalikso[pirolo[2]karbazolu, (oznaczonego przez Autora jako **2**) z wbudowanymi sześcioma pierścieniami pirolowymi. Jego właściwości kompleksotwórcze z anionami takimi, jak octanowymi, benzoesowymi i chlorkowymi oraz z $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ (w formie ich soli z kationem tetrabutylamoniumowym) zostały scharakteryzowane metodami spektroskopowymi (miareczkowanie ^1H NMR oraz fluoroscencyjne) w tym także przez analizę krystalograficzną związku **2** oraz jego kompleksu z anionem benzoesowym. Wyniki tej pracy wykazały, że pochodne **kaliksopirolu** mogą być bardzo użyteczne w syntezie nowych receptorów anionów.

Następna praca (Synlett, 2027-2030, **2006**) przedstawia próby i drogę syntezy wiodącej do otrzymania nowej platformy do konstrukcji jonowych receptorów, a mianowicie 1,2,3-tris(2'-aminofenyl)benzen, **3**. Poprzednie badania wykazały, że w przypadku anionów do budowy sztywnej konstrukcji może być wykorzystana makrocykliczna struktura otwarto łańcuchowa, umożliwiającą przyłączenie dwóch grup wiążących aniony. Związek **3**, jako potencjalna platforma do syntezy receptorów anionów, po wielu nieudanych próbach otrzymania go przez sprzęganie typu Suzuki, został osiągnięty w reakcji sprzęgania kwasu 2-aminofenyloborowego z 1,2,3-jodobenzenem w obecności $\text{Pd}(\text{Ph}_3)_3$ z wydajnością 54%. Dalsze prace nad optymalizacją warunków sprzęgania tych dwóch związków, katalizowanego związkami palladu, doprowadziły do wzrostu wydajności tej reakcji do 85%. Jako potencjalna platforma molekularna 1,2,3-tris(2'-aminofenyl)benzen, **3**, ma mniejszą lukę molekularną niż 1,2,3-triaminometyl-2,4,6-trietylobenzen, stosowany dotychczas do syntezy receptorów molekularnych.

W kolejnej pracy (Tetrahedron Lett., 48, 4427-4430, 2007) uprzednio otrzymana platforma molekularna tj. 1,2,3-tris(2'-aminofenyl)benzen, **3**, posłużyła do otrzymania niecyklicznych potencjalnych kandydatów na receptory anionów. Otrzymano je w wyniku acylacji triaminy **3** odpowiednimi chlorkami acylowymi. Ze

względem na rozpuszczalność w większości rozpuszczalników organicznych i zdolności do krystalizacji, do dalszych badań wyselekcjonowano pochodną butylową tj. 1,2,3-tris(2-butyrylamino)fenyl)benzen, **4**. Jak uprzednio związek **4** poddano standardowym badaniom spektrometrycznym i krystalograficznym pod kątem powinowactwa do anionów. Wykazały one, że może on służyć jako selektywny receptor dla jonów chlorkowych.

Duży wkład pracy dr Piotr Piątek włożył w zaprojektowanie nowego dwufunkcyjnego receptora zdolnego do wiązania kationu i anionu. Do tego celu rozpatrywał etery koronowe, a zwłaszcza 2,3,17,18-dibenzeno-30-korony-10, eter, który prawie całkowicie otaczał kation w procesie kompleksowania. Jako prekursorów do syntezy receptora soli wybrał dwupodstawione pochodne dibenzeno-30-korony-10, tj. etery syn-di(nitrobenzo)-30-korony-10, syn-di(formylobenzo)-30-korony-10 oraz syn-di(karbometoksybenzo)-30-korony-10. Ponieważ bezpośrednie wprowadzenie podstawnika do pierścienia aromatycznego eteru koronowego skutkowało powstaniem mieszaniny regioizomerów *syn* i *anti*, Habilitant opracował nową, ogólną metodę otrzymania *syn* izomerów pochodnych dibenzo-30-korony-10 (Tetrahedron, 65, 2285-2289, **2009**), w której makrocyclizację produktu prowadzono w warunkach standardowych bez długotrwałego dozowania reagenta. Wydajność otrzymywanych związków oscylowała wokół 50%. Eter syn-di(nitrobenzo)-30-korony-10 został użyty do syntezy receptorów molekularnych, w których pierścienie benzenowe były podstawione resztami mocznikowymi lub tiomocznikowymi. Niestety badania pokazały, że receptor oparty na tych eterach koronowych słabo kompleksuje sole z powodu nikłego oddziaływania z anionem.

Wyniki i wnioski z poprzednich prac skłoniły dr Piotra Piątka do przeprowadzenia syntez ukierunkowanych na otrzymanie dwufunkcyjnego receptora opartego na estrze koronowym i zawierającym funkcję tiomocznikową. Liczył On na otrzymanie optycznego sensora anionów i soli. Synteza tego sensora (oznaczonego jako **6**) jest opisane w pracy (Chem, Commun., 47, 4745-4747, **2011**), a badania własności kompleksotwórczych receptora **6** wykazały jego zdolność do wiązania jonów octanowych i benzoesowych. Wyniki badań wskazywały na jednoczesne wiązanie anionu i kationu przez związek **6**. Ten dwufunkcyjny chemosensor, wiążący również jony Na^+ i K^+ , pozwala na wykrycie i rozróżnianie octanów występujących w

postaci soli sodowych, potasowych lub tetrabutylamonowych na podstawie barwy zależnej od wiązanego kationu.

Ostatnia praca (J. Org. Chem., 78, 4341-4347, **2013**) z cyklu monotematycznych publikacji, prezentowanego przez dr Piotra Piątka w postaci *Autoreferatu*, jest poświęcona syntezie i badaniom właściwości tricyklicznego receptora soli oznaczonego jako związek **7**, który okazał się efektywnym i selektywnym receptorem azotanu(V) amonu. Związek ten powstał na platformie eteru 4,10,16-triaza-18-korona-6, do którego w wyniku alkilacji chlorkiem 3-nitrobenzylu dobudowano 3 pierścienie nitrobenzylowe otrzymując [N',N'',N'''-tris(nitrobenzyl)-4,10,16-triaza-18-korona-6], a po redukcji grup nitrowych do aminowych otrzymaną triaminę [N',N'',N'''-tris(aminobenzyl)-4,10,16-triaza-18-korona-6] poddano acylacji przy pomocy 2,4,6-trietylobenzenu-1,3,5-tris(chlorku acetylu) z jednoczesnym katalitycznym wysokociśnieniowym zamknięciem makropierścienia, co skutkowało końcowym produktem **7**. Ten receptor może być stosowany do ekstrakcji NH_4NO_3 z wodnych i organicznych roztworów, a po wbudowaniu go w matrycę polimerową może być użyteczny i bardzo efektywny od oczyszczania wodnych roztworów z azotanów.

Wymiernym osiągnięciem badań, prezentowanymi przez dr Piotra Piątka jako podstawy do uzyskania stopnia dr habilitowanego, jest opracowanie syntez sensorów jonów karboksylanowych, chlorkowych, receptorów soli a szczególnie dwufunkcyjnego makrocyklicznego receptora azotanu(V) amonu, selektywnego i efektywnego z fazy wodnej i organicznej.

Cztery z przedstawionych publikacji, na których opiera się prezentowana rozprawa, jest dziełem dwóch autorów, przy czym dr Piotr Piątek jest autorem korespondencyjnym. W dwóch Habilitant jest jedynym autorem, a jedna publikacja ma trzech autorów. Należy podkreślić, że w 6 z nich, w których Habilitant figuruje jako autor korespondencyjny, wymienionych jest tylko 2 autorów.

Udział dr Piotra Piątka w tych pracach, wg załączonych oświadczeń, jest określany od 70-do 100 %. Jest to fakt warty podkreślenia z uwagi na szerzący się zwyczaj publikowania osiągnięć naukowych w formie wieloautorskich prac, rozmywających wkład poszczególnych osób. W tym przypadku nie ma wątpliwości, że jest to samodzielne dzieło naukowe Habilitanta.

Działalność dydaktyczna i zawodowa

Dr Piotr Piątek jest wszechstronnie zaangażowany w proces dydaktyczny realizowany na Wydziale Chemii UW. Prowadzi wykłady kursowe: *Strategia Syntezy Organicznej* i *Wprowadzenie do Syntezy Supramolekularnej* dla studentów Wydziału Chemii UW; Uczestniczy zajęciach proseminaryjnych i w pracowniach chemii organicznej oraz w pracowni specjalizacyjnej. Był promotorem 6 prac magisterskich i promotorem 2 prac licencjackich oraz opiekunem naukowym 4 prac magisterskich. Bierze czynny udział w ramach Indywidualnych Dodatkowych Laboratoriach na Wydziale Chemii UW. Za swą działalność dydaktyczną został wyróżniony nagrodą Dziekana.

W trakcie pracy zawodowej dr Piotr Piątek był kierownikiem jednego grantu naukowego finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, a obecnie jest głównym wykonawcą w innym grantcie. Odbił także 2-letni staż naukowy na University of Texas (Austin, USA).

Wnioski końcowe

Ogólny dorobek literaturowy i osiągnięcia naukowe dr Piotra Piątka oceniam bardzo wysoko i są one istotnym wkładem w dziedzinę chemii supramolekularnej związanej z poszukiwaniem nowych receptorów jonów i soli. Badanie te mogą wnieść istotny wkład w udoskonalanie procesów rozdzielczych, a nawet zaowocować nowymi technikami analitycznymi.

Reasumując stwierdzam, że na podstawie otrzymanej dokumentacji dorobek naukowy i dydaktyczny dr Piotra Piątka spełnia wymagania (art. 16 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym z 2003 r. wraz z późniejszymi zmianami) stawiane kandydatom do uzyskania stopnia dr habilitowanego. Przeto wnioskuje do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie dr Piotra Piątka do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

