

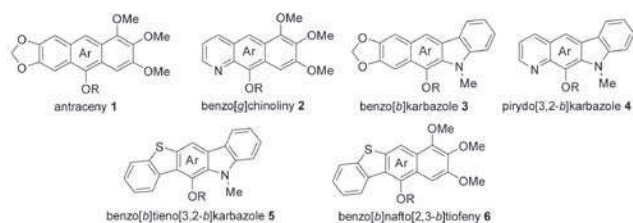
# Nowe narzędzie do syntezy organicznych materiałów optoelektronicznych

Piotr BAŁCZEWSKI - Zakład Chemii Heteroorganicznej, Centrum Badań Molekularnych, Łódź, Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii, Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie; Agnieszka BODZIOCH, Joanna SKALIK - Zakład Chemii Heteroorganicznej, Centrum Badań Molekularnych, Łódź

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2012, **66**, 1, 11-20

W ostatnich dziesięcioleciach znaleziono nowe zastosowania dla związków organicznych z przestrzennie rozbudowanymi układami wiązań  $\pi$ -sprzężonych jako materiały półprzewodnikowe dla elektroniki i optoelektroniki. Z powodzeniem zastosowano je i wprowadzono do produkcji w elementach i przyrządach elektronicznych, obejmujących organiczne diody elektroluminescencyjne (OLED) i w mniejszym stopniu organiczne tranzystory polowe (OFET). Fotoogniwa organiczne (OPV) wciąż charakteryzują się niską skutecznością, co powstrzymuje ich szersze zastosowanie w bateriach słonecznych. Wymagają one materiałów organicznych lepiej przekształcających energię, oraz urządzeń pomocniczych, takich jak koncentratory słoneczne. Stanowi to wyzwanie dla chemików organicznych.

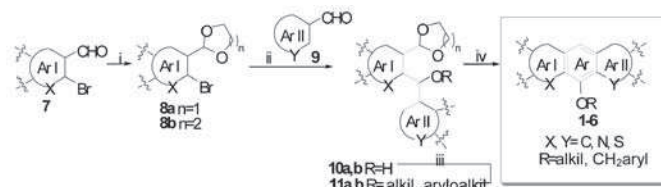
W niniejszym miniprzeglądzie przedstawiamy wyniki naszych badań nad nową reakcją syntezy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i heteroaromatycznych o skondensowanych pierścieniach, spełniających warunek posiadania układu wiązań  $\pi$ -sprzężonych. To nowe narzędzie syntezy oparte jest na nowatorskiej modyfikacji reakcji wewnątrzcząsteczkowej cyklizacji typu Friedla-Craftsa z udziałem *O*-zabezpieczonych *ortho*-acetalodiarylometanoli jako nowego typu reagentów, która umożliwiła syntezę szeregu węglowodorów aromatycznych i heteroaromatycznych, takich jak: heksahydroksylowane układy antracenowe **1** [1a, 1c], benzo[*b*]karbazole **2** [1b], benzo[*g*]chinoliny **3** [1b], pirydo[3,2-*b*]karbazole **4** [1b], benzo[*b*]tieno[3,2-*b*]karbazole **5** oraz benzo[*b*]nafto[2,3-*b*]tiofeny **6** (Rys. 1).



**Rys. 1. Struktury związków 1-6 z nowoutworzonymi pierścieniami sześciatomowymi Ar, syntezowanymi na drodze nowej modyfikacji reakcji wewnątrzcząsteczkowej cyklizacji typu Friedla-Craftsa**

Cechą charakterystyczną tych układów jest obecność centralnego, sześciatomowego pierścienia aromatycznego Ar, zbudowanego z dwóch pierścieni Ar(I) i Ar(II) dwóch niezależnych aldehydów aromatycznych stanowiących substraty (Schemat 1). Ogólna strategia tej syntezy obejmuje: i) zabezpieczenie grupy aldehydowej w *ortho*-bromoaldehydzie **7** za pomocą 1,2-etanodiolu lub 1,3-propanodiolu prowadzących do acetalu odpowiednio **8a** lub **8b**, ii) reakcję wymiany Br/Li w **8a, b** i następnie kondensację z drugim aldehydem aromatycznym **9** prowadzącą do **10a, b**, ii) zabezpieczenie grupy hydroksylowej w **10a, b** za pomocą halogenku alkilu lub aryloalkilu prowadzące do zabezpieczonych diarylometanoli **11a** lub **11b**, iii) promowaną kwasami cyklizację **11a, b** do odpowiednich wielopierścieniowych węglowodorowych układów aromatycznych lub heteroaromatycznych **1-6** (Schemat 1). Ostatni kluczowy etap (iii) tej nowej metody stanowi reakcja aromatycznego elektrofilowego podstawienia typu Friedla-Craftsa (opracowana w 1877 r.) i jest podobna do jej późniejszego rozwinięcia

(1940), znanego jako reakcja Bradshera *ortho*-acylodiarylometanów [2a-c]. Nasza modyfikacja wyróżnia się obecnością dwóch grup funkcyjnych: acetalowej i dibenzyloalkoksylowej, które nigdy nie występowały razem podczas cyklizacji, oraz obecnością podstawnika OR w produkcie. Obecność tej ostatniej grupy funkcyjnej czyni substrat bardziej wymagającym niż w wersji oryginalnej pod względem warunków reakcji i umożliwia otrzymywanie dotąd nie uzyskanych unikalnych wielopierścieniowych aromatycznych związków skondensowanych.



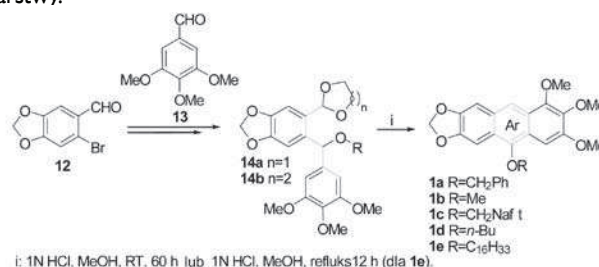
ii: HO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH lub HO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH, benzen, refluks  
 iii: *n*-BuLi, THF, następnie aldehyd **9**, -78°C  
 iii: NaH, THF, następnie halogenek alkilu lub aryloalkilu, RT  
 iv: 1N HCl, metanol lub aceton, RT

**Schemat 1. Ogólna strategia syntezy wielopierścieniowych (hetero) aromatycznych węglowodorów skondensowanych typu 1-6 na drodze nowej reakcji wewnątrzcząsteczkowej cyklizacji elektrofilowej (wiązania biorące udział w wewnątrzcząsteczkowej cyklizacji pokazano w kolorze szarym)**

## Synteza, budowa krystaliczna i właściwości optoelektroniczne heksahydroksylowanych antracenów podstawionych grupą O-R w pozycji 10.

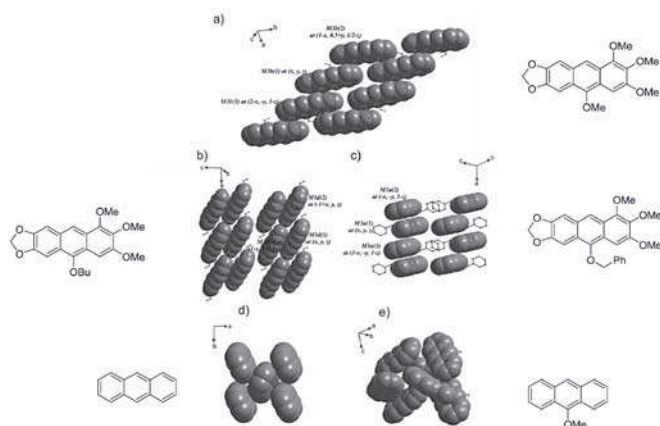
Pochodne antracenu badane są jako materiały emitujące w OLEDach [3], ponieważ są one zwykle dobrze rozpuszczalne, co umożliwia przetwarzanie ich z roztworów w rozpuszczalnikach organicznych, zapewnia wysokie wydajności kwantowe fluorescencji i dobrą stabilność termiczną. Od niedawna związki wywodzące się od antracenu są intensywnie badane jako materiały donorowe dla objętościowych heterozłączowych ogniw słonecznych [4]. Heksahydroksylowane antraceny z podstawnikami 10-O-R – przedmiot niniejszych badań – były nieznane do roku 2006 [1a].

W naszej nowej metodzie, syntezę pochodnych antracenu z podstawnikami 10-O-R **1a-e** oparto na przekształceniu zabezpieczonych w pozycji 10-*O* *ortho*-acetalodiarylometanoli **14a** i **14b** otrzymanych z 6-bromopiperonalu **12** i 3,4,5-trimetoksybenzaldehydu **13** (Schemat 2) [1a, 1c-e]. Zbadano właściwości fizykochemiczne i optoelektroniczne uzyskanych antracenów w postaci roztworu, krystalicznej i cienkiej warstwy.



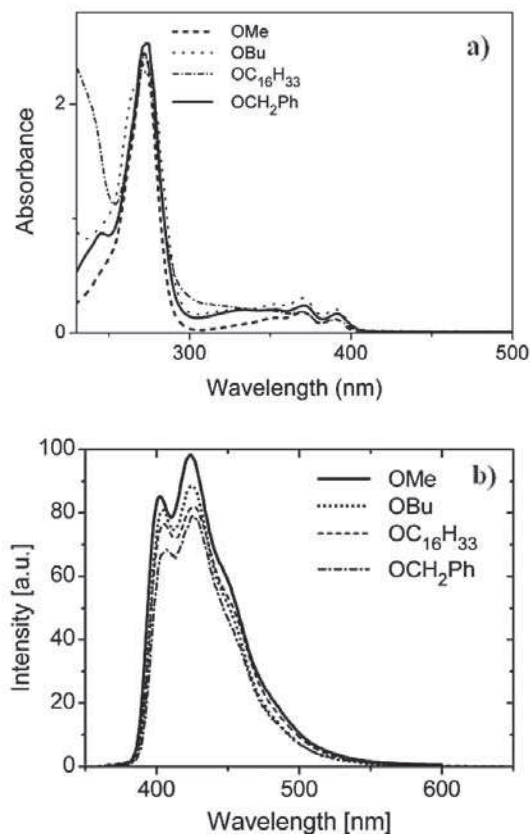
**Schemat 2. Synteza emitujących niebieskie światło pochodnych 10-O-R heksahydroksylowanych antracenów 1a-e (wiązania biorące udział w wewnątrzcząsteczkowej cyklizacji pokazano w kolorze szarym)**

Na Rysunku 2 porównano struktury krystaliczne antracenów **1b**, **1d** i **1a** (Rys. 2a-c) z przesuniętym  $\pi$ -stacking (ułożenie częściowo równoległe) z ułożeniem w jodełkę (*herringbone*) w antracenie niepodstawionym (Rys. 2d) i w jednopodstawionym 9-metoksyantracenie (Rys. 2e). Uwzględniając fakt, że układy, w których w stanie stałym (w kryształach i cienkich warstwach) występuje znaczne przestrzenne nakładanie na siebie płaskich pierścieni arenowych, są szczególnie atrakcyjne jako materiały do organicznych tranzystorów polowych o wysokiej mobilności nośników ładunku [5a,b], grupa heksahydroksylowanych antracenów, zwłaszcza **1b**, z czasem życia ładunku wynoszącym 200  $\mu$ s, może stanowić nową i użyteczną do tego celu grupę arenów.



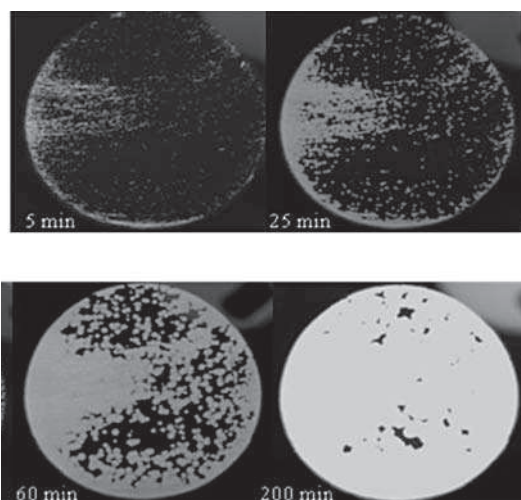
Rys. 2. a), b) i c) Stosy kolumnowe odpowiednio **1b**, **1d** i **1a**; d) i e) Schemat upakowania w jodełkę (*herringbone*) antracenu i 9-metoksyantracenu

Wydajności kwantowe fluorescencji ( $\Phi_F$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) obliczone dla pochodnych metoksy **1b**, butoksy **1d**, heksadekoksy **1e** i benzoksy **1a** antracenu oscylowały wokół wartości 0,3 (Tab. 1) i były porównywalne z wartościami wyznaczonymi dla antracenu niepodstawionego ( $\Phi_F=0.27^{6a}$ ) i dla 1,4,5,8-tetraalkiloantracenów ( $\Phi_F=0.25-0.36^{6b}$ ). Widma absorpcji UV-Vis i fluorescencji pochodnych antracenu **1a**, **b**, **d**, **e** przedstawiono na Rysunkach **3a** i **3b**.



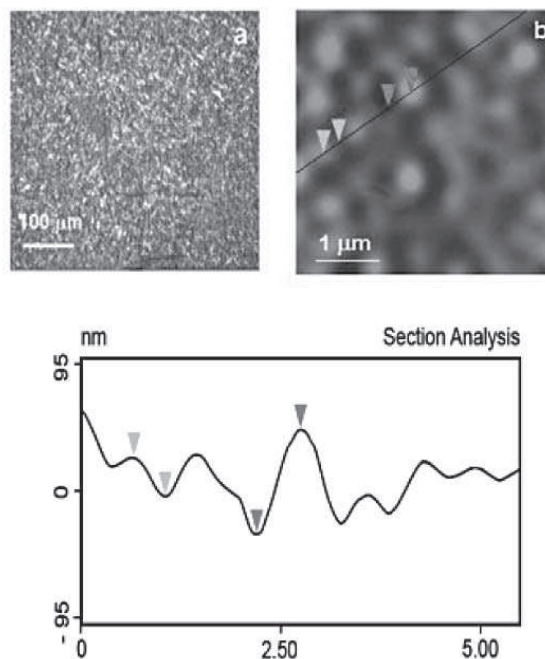
Rys. 3. Absorbancja (a) i fluorescencja (b) antracenów **1a**, **b**, **d**, **e** w roztworze  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Stosowanie związków organicznych w elektronice molekularnej wymaga w większości przypadków sporządzania cienkich warstwek (filmów). Warstewki takie związków **1a**, **1b** i **1d** sporządzono metodami odparowania próżniowego ( $10^{-5}$  Torr), na szkle, *spin-castingu* i *drop-castingu*. Warstewki pochodnej O-Me **1b** krystalizowały, w zależności od jej grubości, w ciągu 2 do 48 godzin. Przebieg krystalizacji warstewki o grubości 2  $\mu$ m przedstawiono na Rysunku 4.



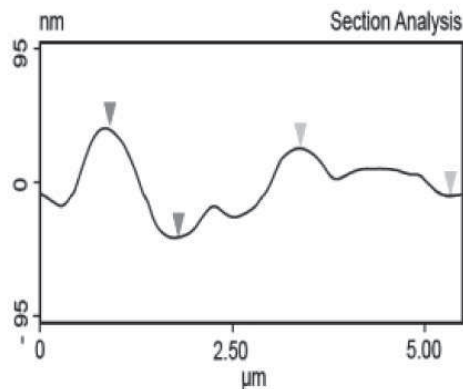
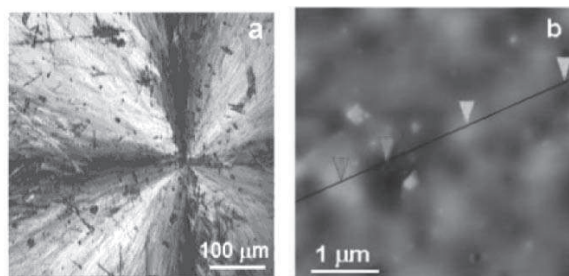
Rys. 4. Przebieg krystalizacji warstewki o grubości 2  $\mu$ m pochodnej O-Me **1b**

Rysunek 5 przedstawia typowy obraz z mikroskopu sił atomowych (AFM) cienkiej warstewki otrzymanej z **1b** oraz profil wysokości powierzchni (kierunek z).



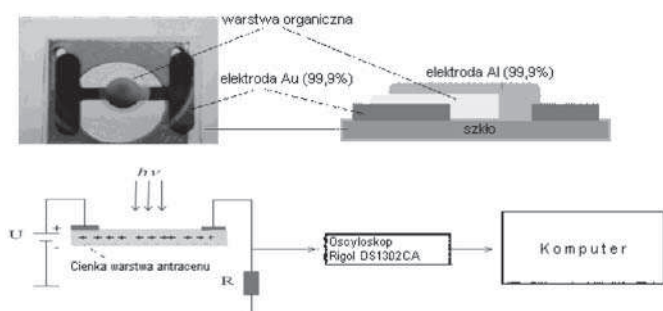
Rys. 5. Obraz z optycznego mikroskopu polaryzacyjnego odparowanej warstwy **1b** (a), obraz z AFM (b) oraz analiza jego przekroju wzdłuż linii zaznaczonej na obrazie (c)

Warstewki **1d** tworzą szereg polimorficznych struktur krystalicznych nieprzydatnych do zastosowań optoelektronicznych. Warstewki **1a** otrzymano w formie bezpostaciowej, zarówno metodą *drop casting* jak i przez odparowanie próżniowe. Warstwy takie są trwałe przez co najmniej kilka tygodni, ale powoli krystalizują się tworząc po kilku miesiącach duże sferolity z dobrze uporządkowanymi kryształitami oraz klasyczny obraz krzyża maltańskiego widoczny pod skrzyżowanymi polaryzatorami (Rys. 6).



Rys. 6. Obraz z optycznego mikroskopu polaryzacyjnego warstwy 1a (a), obraz z AFM (b) oraz analiza jego przekroju wzdłuż linii zaznaczonej na obrazie (c)

Badanie właściwości elektrycznych cienkich warstw uzyskanych przez naporowywanie próżniowe na szkło antracénów podstawionych metoksy 1b i benzoksy 1a (Rys. 7) wykazało, że zanik prądów przejściowych był znacznie wolniejszy w przypadku pochodnej metoksy 1b. Jest to zgodne z obserwacją, że czas życia nośników ładunku jest 25-krotnie dłuższy dla materiału z podstawnikiem metoksy 1b. Reasumując stwierdzono, iż związek 1b z najlepszym uporządkowaniem  $\pi$ -stacking miał również najbardziej obiecujące właściwości elektryczne.



Rys. 7. Fotografia, rysunek poglądowy i schematy połączeń urządzenia warstwowego do badania właściwości cienkich warstw antracénowych

### Synteza, budowa krystaliczna i właściwości optyczne wielopierścieniowych skondensowanych węglowodorów aromatycznych zawierających azot

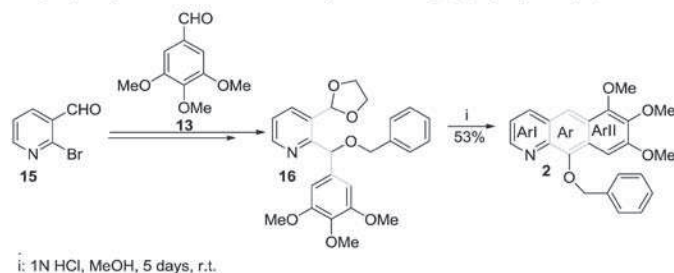
Naszą nową modyfikację reakcji cyklizacji typu Friedla-Craftsa wykorzystano również do syntezy wielopierścieniowych skondensowanych węglowodorów aromatycznych zawierających azot: benzo[g]chinoliny 2, benzo[b]karbazolu 3, pirydo[3,2-b]karbazolu 4.



Te nowe układy zawierają atomy azotu w pierścieniach aromatycznych Ar(I) i/lub Ar(II) zgodnie z ogólnym schematem 1. W ostatnich

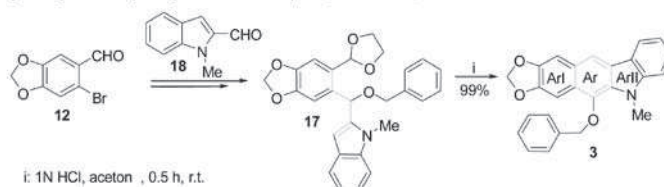
kilku latach układy aromatyczne skondensowane zawierające azot stały się przedmiotem zainteresowania w kilku obszarach, od nowych materiałów dla optoelektroniki [7] po substancje biologicznie czynne [8]. W szczególności cząsteczki zawierające karbazol były szeroko stosowane jako materiały do budowy organicznych tranzystorów polowych (OFET) o wysokiej mobilności [9] i organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED) [10], natomiast pochodne 2,2'-bispirydylowe znalazły zastosowanie w luminescencyjnych koncentratorach słonecznych (LSC).

W syntezie pochodnej benzo[g]chinoliny 2, zawierającej atom azotu w Ar(I), kluczowy diarylometanol otrzymano z o-bromoaldehydu 15 i 3,4,5-trimetoksybenzaldehydu 13. W wyniku cyklizacji pochodnej benzylowej 16 w obecności nadmiaru (30 równ.) 1N HCl otrzymano pożądany układ benzochinolinowy z zadowalającą wydajnością (Schemat 3) [1b].



Schemat 3. Synteza pochodnej benzo[g]chinolinowej 2 emitującej światło zielonkawe (wiązania biorące udział w wewnątrzcząsteczkowej cyklizacji pokazano w kolorze szarym)

Jeśli chodzi o skondensowane węglowodory aromatyczne z atomem azotu w pierścieniu aromatycznym Ar(II), to nieznaną dotąd układ 1,3-dioksabenzob[*b*]karbazolowy 3 zsyntezowano uzyskując czystość prawie 100%, wychodząc od dwóch aldehydów aromatycznych: zabezpieczonego 6-bromopiperonalu 12 i N-metyloindolo-2-karboksalddehydu 18 poprzez pochodną diarylometanolową 17 (Schemat 4).



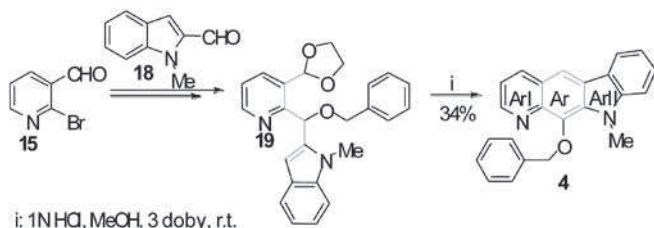
Schemat 4. Synteza pochodnej benzo[b]karbazolowej 3 emitującej światło niebieskawe (wiązania biorące udział w wewnątrzcząsteczkowej cyklizacji pokazano w kolorze szarym)

Na Rysunku 8 porównano strukturę krystaliczną związku 3 ze strukturą krystaliczną niepodstawionego karbazolu. Modyfikacja budowy molekularnej tego ostatniego, uporządkowanego w jodełkę (*herringbone*) (Rys. 8a), poprzez zastąpienie atomów wodoru w C-H i N-H odpowiednio grupami benzoksyłowymi i N-metyłowymi, spowodowało zmianę w 3 uporządkowania pierścieni na bardziej zbliżone do równoległego (Rys. 8b) w wyniku zastąpienia oddziaływań międzycząsteczkowych typu  $NH\cdots\pi$  (aren) oddziaływaniami  $CH\cdots O$ . Choć badania cienkich warstw są nadal w toku, można zakładać, że 3 może być obiecującym materiałem do zastosowań w dziedzinie organicznych tranzystorów polowych (OFET).



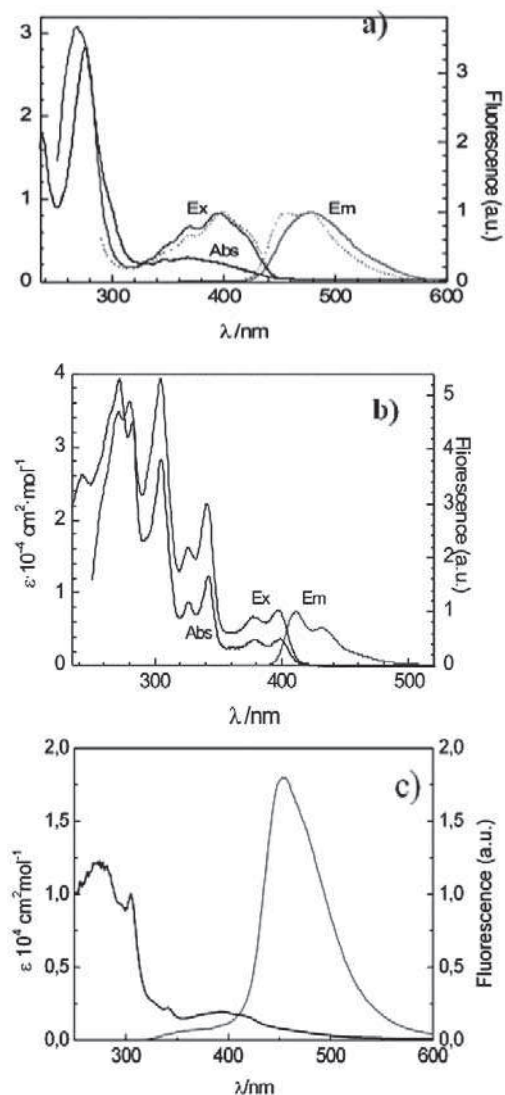
Rys. 8. a) Schemat upakowania w jodełkę (*herringbone*) niepodstawionego karbazolu; b) Stosy kolumnowe 1,3-dioksabenzob[*b*]karbazolu 3

Z połączenia dwóch aldehydów zawierających azot: zabezpieczonego pirydynokarboksyaldehydu **15** i *N*-metyloindolokarboksyaldehydu **18**, uzyskano pochodną diarylometanolową **19**, kluczowy substrat w syntezie pirydo[3,2-*b*]karbazolu **4**, przykładowego układu zawierającego dwa atomy azotu w pierścieniach aromatycznych Ar(I) i Ar(II) (Schemat 5).



**Schemat 5. Synteza zielonkawej pochodnej pirydo[3,2-*b*]karbazolowej 4 (wiązania biorące udział w wewnątrzcząsteczkowej cyklizacji pokazano w kolorze szarym)**

Związki **2**, **3** i **4** wykazały bardzo ciekawe właściwości fotofizyczne i spektakularną fluorescencję (Rys. 9). Związki **2** i **3** dawały silną zielonkawą ( $\lambda_{\text{max}} = 479$  nm) i niebieskawą ( $\lambda_{\text{max}} = 410$  nm) fluorescencję o wydajności kwantowej odpowiednio 0,24 i 0,21. W porównaniu do **2**, związek **4** wykazywał znacznie silniejszą fluorescencję zieloną o  $\lambda_{\text{max}} = 453$  nm przy tych samych stężeniach w chloroformie w przedziale  $1,5\text{--}1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  (Rys. 9c).



**Rys. 9. a) Wykresy widm absorpcji (Abs), wzbudzenia fluorescencji (Ex) i emisji fluorescencji (Em) związku 2 w chloroformie (linie ciągłe) i w toluenie (linie przerywane); b) Wykresy widm absorpcji (Abs), wzbudzenia fluorescencji (Ex) i emisji fluorescencji (Em) związku 3 w chloroformie; c) Widma absorpcji i emisji fluorescencji 4 w chloroformie**

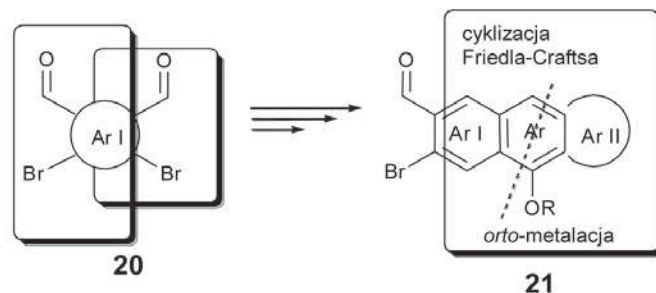
Przesunięcie Stokesa jest wyraźne w widmach **3** i **4** (Rys. 10 a, b). Przesunięcie Stokesa w przypadku pochodnej karbazolowej **4** wyniosło zaledwie  $860 \text{ cm}^{-1}$ , natomiast w przypadku pochodnej pirydynowej **3** miało wyjątkowo dużą wartość  $4500 \text{ cm}^{-1}$ , co wskazuje, że cząsteczka w stanie podstawowym i w stanie fluorescencji może mieć inną geometrię. Do dłuższej długości fali emisji związku **3** mogą przyczyniać się duże podstawniki metoksyłowe zmieniające właściwości dielektryczne rozpuszczalnika. Przesunięcie Stokesa w przypadku związku **5** miało również dużą wartość:  $3435 \text{ cm}^{-1}$ . Oba związki o dużym przesunięciu Stokesa stanowią doskonały materiał wyjściowy do dalszej optymalizacji do zastosowań w luminescencyjnych koncentratorach słonecznych [11], gdzie wymagane są duże wartości, zarówno przesunięcia Stokesa jak i wydajności kwantowej. Znacznie obniżyłyby one koszty energii fotowoltaicznej poprzez zmniejszenie wymaganej powierzchni kosztownych fotoogniwrzeczonych.

W naszym laboratorium prowadzone są badania nad syntezą i właściwościami optoelektronicznymi związków **5** i **6** z siarką jak i z siarką i azotem w pierścieniu.

### Nowy projekt syntezy wielopierścieniowych (hetero)aromatycznych węglowodorów skondensowanych

Aldehydy heteroaromatyczne i aromatyczne odgrywają ważną rolę jako półprodukty w przemyśle farmaceutycznym i w syntezie organicznej w ogóle. Dotąd do budowy różnych pierścieniowych układów heterocyklicznych i karbocyklicznych wykorzystywane były *o*-bromo(hetero)aldehydy aromatyczne z jednym pierścieniem lub dwoma skondensowanymi [12] *O*-bromoaldehydy z więcej niż dwoma aromatycznymi pierścieniami skondensowanymi są jak dotąd nieznanne.

W nowym projekcie aktualnie realizowanym w naszym laboratorium rozszerzamy naszą metodologię na takie właśnie układy **21** (Schemat 6). *o*-Bromoaldehydy zastąpiono dibromodialdehydami **20**, a cała koncepcja syntezy nowego skondensowanego pierścienia benzenowego Ar oparta jest na podstawniku bromowym i formylowym. Metodologia obejmuje diacetalizację, *orto*-bromometalację, podwójne zabezpieczenie OH i elektrofilową cyklizację w środowisku kwaśnym. W ramach tego rozszerzenia dążyć się będzie do syntezy izomerycznych (hetero)aromatycznych bromoaldehydów jako potencjalnych reagentów w syntezie organicznej i chemii materiałowej.



Ar(I), Ar(II) = pierścienie (hetero)aromatyczne

**Schemat 6. Rozszerzenie podstawowej koncepcji syntezy wielopierścieniowych (hetero)aromatycznych węglowodorów skondensowanych z użyciem dibromodialdehydów**

### Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008-2010 jako grant badawczy N204 022 32/0620, 2010-2013 (grant N N204 51 71390), 2009-2010 (grant N204 030036).

Autorzy pragną podziękować wszystkim współpracownikom, którzy przyczynili się do odkrycia i opracowania nowatorskiej modyfikacji reakcji wewnątrzcząsteczkowej cyklizacji typu Friedla-Craftsa: Markowi Koprowskiemu (CBMiM PAN), Bernardowi Marciniakowi (AJD, Częstochowa), Ewie Różyckiej-Sokołowskiej (AJD, Częstochowa), Jeremiaszowi K. Jeszce (CBMiM PAN, Pł), Pawłowi Uznańskiemu (CBMiM PAN), Sylwestrowi Kani (Pł), Januszowi Kulińskiemu (Pł).

## Literatura

1. a) P. Bałczewski, M. Koprowski, A. Bodzioch, E. Różycka-Sokołowska, B. Marciniak: *J. Org. Chem.* 2006, **71**, 2899-2902; b) P. Bałczewski, A. Bodzioch, E. Różycka-Sokołowska, B. Marciniak, P. Uznański: *Chem. Eur. J.* 2010, **16**, 2392-2400; c) A. Bodzioch, B. Marciniak, E. Różycka-Sokołowska, J.K. Jeszka, P. Uznański, S. Kania, J. Kuliński, P. Bałczewski: *Chem. Eur. J.* Submitted; d) P. Bałczewski, A. Bodzioch, M. Koprowski, Patent Application, 21.07.2008, P-385794; e) P. Bałczewski, A. Bodzioch, J. Skalik, M. Koprowski: Patent Application, 5.12.2009, P-389778.
2. a) C.K. Bradsher: *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 486-488. b) C. K. Bradsher, F.A. Vigiello, *J. Org. Chem.* 1948, **13**, 786-789. c) C. K. Bradsher, *Chem. Rev.* 1987, **87**, 1277-1297.
3. a) Y. H. Kim, H. C. Jeong, S. H. Kim, K. Yang, S. K. Kwon: *Adv. Funct. Mater.* 2005, **15**, 1799; b) C. J. Zheng, W. M. Zhao, Z. Q. Wang, D. Huang, J. Ye, X. M. Ou, X. H. Zhang, C. S. Lee, S. T. Lee, J.: *Mater. Chem.* 2010, **20**, 1560-1566.
4. a) A. Marrocchi, A. Silvestri, M. Seri, A. Facchetti, A. Taticchi, T. J. Marks, *Chem. Commun.*, 2009, 1380-1382; b) J. H. Park, D. S. Chung, D. H. Lee, H. Kong, I. H. Jung, M. J. Park, N. S. Cho, C. E. Park, H. K. Shim, *Chem. Commun.* 2010, **46**, 1863-1865.
5. a) J. E. Anthony, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *Org. Lett.* 2002, **4**, 15-18; b) X.-C. Li, H. Sininghaus, F. Garnier, A. B. Holmes, S. C. Moratti, N. Feeder, W. Clegg, S. J. Teat, R. H. Friend, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, **120**, 2206-2207.
6. a) W. R. Dawson, M. W. Windsor, *J. Phys. Chem.*, 1968, **72**, 3251-3260; b) C. Kitamura, Y. Abe, N. Kawatsuki, A. Yoneda, K. Asada, T. Kobayashi, H. Naito, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2007, **474**, 119-135.
7. a) M.-L. Bennisar, T. Roca, F. Ferrando, *Tetrahedron Lett.* 2004, **45**, 5605-5609; b) R. Pathak, J. M. Nhlapo, S. Govender, J. P. Michael, W. A. L. van Otterlo, C. B. de Konning, *Tetrahedron* 2006, **62**, 2820-2830; c) Z. Bouaziz, A. Ghérardi, F. Régnier, M.-E. Sarciron, X. Bertheau, B. Fenet, N. Walschofer, H. Fillion, *Eur. J. Org. Chem.* 2002, 1834-1838.
8. a) H.-J. Knölker, K. R. Reddy, *Chem. Rev.* 2002, **102**, 4303-4428; b) H. Bergman, D. S. Williams, G. E. Atilla, P. J. Carroll, E. Meggers, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, **126**, 13594-13595.
9. a) Y. Li, Y. Wu, S. Gardner, B. S. Ong, *Adv. Mater.* 2005, **17**, 849-853; b) N.-X. Hu, S. Xie, Z. Popovic, B. Ong, A.-M. HorSuning Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 5097-5098.
10. a) S. S. Palayangoda, X. Cai, R. M. Adhikari, D. C. Neckers, *Org. Lett.* 2008, **10**, 281-284; b) V. Promarak, A. Punkvuang, T. Sudyoasuk, S. Jung-suttiwong, S. Saengsuwan, T. Keawin, K. Sirithip, *Tetrahedron* 2007, **63**, 8881-8890.
11. M. J. Cook, A. P. Lewis, G. S. G. McAuliffe, V. Skarda, A. J. Thomson, J. L. Gasper, D. J. Robbins, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1984, 1293-1301.
12. a) S. Brahma, J. K. Ray, *Tetrahedron*, 64, 2008, 2883, b) B. C. Sekhar, S. R. Ramadas, D. V. Ramana, *Heterocycles*, 53, 2000, 941, b) B. C. Sekhar, S. R. Ramadas, D. V. Ramana, *Heterocycles*, 53, 200.

Prof. dr hab Piotr BAŁCZEWSKI – studia z wyróżnieniem na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej oraz w CBMiM PAN w Łodzi, studia doktoranckie, jako stypendysta PAN, w Instytucie Chemii Organicznej PAN w Warszawie; staż podoktorski w Wielkiej Brytanii (University of Manchester, prof. John Joule, synteza alkaloidów morza); tytuł profesora w 2008 r.; członek komitetów organizacyjnych i naukowych konferencji krajowych i zagranicznych oraz zjazdów PTChem; członek Prezydium PTChem 1999-2011; wiceprezes PTChem kadencji 2001-2003 i 2010-2012; członek rad naukowych CBMiM PAN w Łodzi i AJD w Częstochowie; recenzent krajowy i zagraniczny; członek międzynarodowych zespołów eksperckich, rad właścicieli i rad redakcyjnych czasopism krajowych i zagranicznych; redaktor naczelny *Chemistry, Environment, Biotechnology*; laureat medalu im. J. Hanuśa za osiągnięcia w chemii fosfonianów i rozwój współpracy między Czeskim i Polskim Towarzystwem Chemicznym; zainteresowania badawcze: chemia organiczna (totalne syntezy produktów naturalnych i bioaktywnych wraz z badaniami biologicznymi: cyklopentanoidów, alkaloidów, lignanów, soli heteroniowych); chemia heteroorganiczna (P, S, N, Si); chemia rodników, karbenów, karboanionów i karbokationów; ostatnio chemia materiałów (synteza i badania właściwości materiałów organicznych dla optoelektroniki).

e-mail: pbalczew@bilbo.cbmm.lodz.pl

Dr Agnieszka BODZIOCH – jest absolwentką Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego (2005). Doktorat z wyróżnieniem uzyskała w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi (2010). Od 2005 roku pracuje w Zakładzie Chemii Heteroorganicznej CMMiM PAN w zespole prof. dr hab. Piotra Bałczewskiego. Jest współautorką 13 artykułów naukowych, na które składają się patenty, artykuły oryginalne, artykuły przeglądowe oraz rozdziały w książkach. Jest laureatką I nagrody firmy Sigma-Aldrich na najlepszą pracę doktorską z dziedziny chemii organicznej (2011). Uczestniczy w realizacji grantów MNiSzW oraz POIG 1.3.2. (Wsparcie ochrony własności przemysłowej tworzonej w jednostkach naukowych w wyniku prac B+R).

Mgr Joanna SKALIK – jest absolwentką Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym (2008). Od 2008 r. jest doktorantką w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi, współautorką kilku artykułów naukowych i zgłoszeń patentowych. Uczestniczy w realizacji grantów MNiSzW oraz POIG 1.3.2. (Wsparcie ochrony własności przemysłowej tworzonej w jednostkach naukowych w wyniku prac B+R).

### Jagiellońskie Centrum Rozwoju Leków

8 grudnia 2011 r. w Parku Technologicznym Life Science w Krakowie otwarto Jagiellońskie Centrum Rozwoju Leków. Ośrodek będzie się koncentrował na nowej dziedzinie farmakologii – farmakologii śródbłonna, posiadającej zastosowanie w wielu chorobach cywilizacyjnych.

Ośrodek jest pozawydziałową jednostką Uniwersytetu Jagiellońskiego – pierwszą tego typu w Polsce. Laboratorium JCET powstało w wyniku współpracy trzech jednostek partnerskich: Uniwersytetu Jagiellońskiego, Politechniki Łódzkiej oraz Instytutu Fizyki Jądrowej im. H. Niewodniczańskiego PAN. Koszt jego utworzenia wynosi około 48 mln PLN, są to głównie środki z funduszy unijnych w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka. Według dyrektora, strategiczny projekt badawczy JCET dotyczy rozwoju nowej dziedziny farmakologii – farmakologii śródbłonna, która posiada zastosowanie w leczeniu wielu chorób cywilizacyjnych. Celem jest opracowanie innowacyjnego leku o działaniu śródbłonkowym, który zostanie zaoferowany przemysłowi farmaceutycznemu. Budżet projektu zaplanowanego na lata 2010 – 2015 wynosi 63,5 mln PLN, które pochodzą z funduszy unijnych. W przedsięwzięciu bierze udział siedem zespołów badawczych z Uniwersytetu Jagiellońskiego, reprezentujących Wydział Lekarski, Wydział Farmaceutyczny, Wydział Chemii, Wydział Biochemii, Biofizyki i Biotechnologii oraz Wydział Fizyki Astronomii i Informatyki Stosowanej. W projekt zaangażowanych jest także 10 innych ośrodków badawczych z całej Polski, w tym: Politechnika Łódzka, Instytut Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, Akademia Wychowania Fizycznego w Krakowie, Uniwersytet Medyczny w Łodzi, Instytut Biologii Doświadczalnej im. Nenckiego PAN w Warszawie, Akademia Medyczna w Gdańsku, Uniwersytet Medyczny w Białymstoku, Instytut Immunologii i Terapii Doświadczalnej PAN we Wrocławiu oraz Uniwersytet Medyczny we Wrocławiu.

([www.naukawpolsce.pap.pl/14.12.2011](http://www.naukawpolsce.pap.pl/14.12.2011))