

Bezpośrednia synteza azydków i tioli organicznych pochodnych glikolu etylenowego w zmodyfikowanej reakcji Appela

Monika STEFANIAK*, Marcin JASIŃSKI, Katarzyna URBANIAK, Jarosław ROMAŃSKI – Katedra Chemii Organicznej i Stosowanej, Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki, Łódź; Piotr SELIGER, Natalia GUTOWSKA – Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki, Łódź

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2014, **68**, 7, 592–599

Wstęp

Reakcja Appela jako dogodne źródło halogenków alkilowych

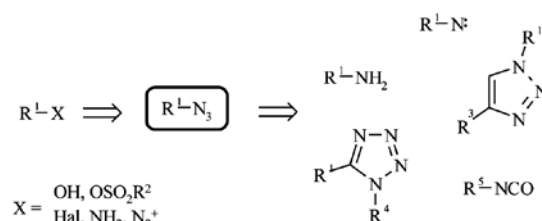
Reakcja Appela stanowi jedną z podstawowych metod syntezy organicznej umożliwiających konwersję alkoholi pierwszorzędowych do odpowiednich halogenopochodnych, które z reguły wykorzystywane są w następczych reakcjach typu S_N2 . Na ogół, w tytułowej reakcji odkrytej przez Downie'go [1], a następnie spopularyzowanej przez Appela [2], jako źródło halogenu wykorzystuje się tetrabromometan (lub jego chlorowany zamiennik) w obecności trifenylfosfiny. Zasadnicze ograniczenia w opisanym podejściu związane są głównie ze stosunkowo wysoką toksycznością reagentów oraz tworzeniem licznych produktów ubocznych i w konsekwencji, koniecznością oczyszczania uzyskanych związków docelowych. Dalsze modyfikacje reakcji Appela, oparte na wykorzystaniu alternatywnych donorów halogenu, takich jak NBS [3] oraz PBr_3 [4], otworzyły nowe możliwości wykorzystania pierwotnie utworzonych halogenków alkilowych w dalszych transformacjach, bez konieczności ich wydzielania.

Typowe metody otrzymywania azydków i tioli

Jeden z aktualnych kierunków badań prowadzonych w Zespole Autorów, skierowanych na syntezę układów makrocyclicznych, obejmuje wykorzystanie azydków organicznych jako kluczowych komponentów w reakcji cykloaddycji [3+2]. Do najważniejszych substratów tego typu należy zaliczyć pochodne glikolu etylenowego, stanowiące istotny element strukturalny docelowego eteru koronowego. Klasyczne metody syntezy takich pochodnych opierają się głównie na transformacji alkoholu w estry kwasu *p*-toluenosulfonowego lub metanosulfonowego w obecności zasady, np. trietyloaminy lub wodorotlenku sodu [5], przy czym otrzymane diestry zwykle wymagają trudnego oczyszczenia chromatograficznego. Innym ważnym sposobem bezpośredniego wprowadzenia grupy azydkowej w miejsce grupy hydroksylowej jest reakcja Mitsunobu [6], w której pierwszo- lub drugorzędowy alkohol poddaje się reakcji z odpowiednim nukleofilem, w obecności trifenylfosfiny oraz estrów kwasu azodikarboksylowego. Przykładowo, w zależności od warunków reakcji, możliwe jest wprowadzenie takich grup funkcyjnych jak imidowa, sulfonamidowa oraz azydkowa [6,7]. Ciekawym wariantem reakcji Mitsunobu są transformacje alkoholi i tioli prowadzone w obecności 2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzochinonu (DDQ) jako odczynnika chlorującego oraz azydku tetrabutylamoniowego (Bu_4NN_3), lub w przypadku mniej reaktywnych pochodnych, kwasu azydowodorowego jako źródła jonu N_3^- [8]. Ze względu na wysoką toksyczność, jak również właściwości wybuchowe HN_3 , opisana metoda należy do rzadziej stosowanych. Warto również wspomnieć o jednych z najstarszych sposobów otrzymywania azydków z użyciem soli diazoniowych oraz hydrazyny lub chlorowodoru *O*-benzylhydroksyloaminy [9], które ze względu na małą trwałość substratów nie dają się zastosować do syntezy azydków alifatycznych.

Autor do korespondencji:

Mgr Monika STEFANIAK, e-mail: monika_stefaniak@o2.pl

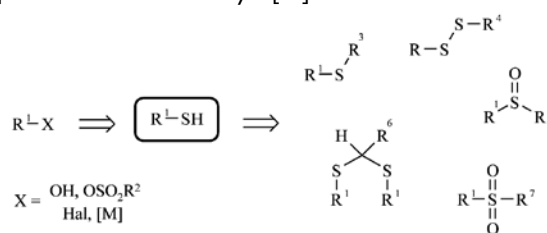


Schemat 1

Synteza i wybrane zastosowania azydków organicznych

Pomimo szerokiej gamy opisanych w literaturze metodologii [9], większość procedur obejmuje syntetycznie trudny lub wieloetapowy dostęp do azydków alifatycznych. Z tego powodu, poszukiwanie nowych, wydajnych metod azydków należy zaliczyć do istotnych wyzwań syntezy organicznej. Ten fakt szczególnie zyskuje na znaczeniu w kontekście wykorzystania azydków organicznych jako związków 1,3-dipolarnych w reakcjach typu *click* prowadzących do heterocykli azotowych. Przykładowo, reakcje [3+2]-cykloaddycji prowadzące do pochodnych 1,2,3-triazolu [10] (otrzymywanych w reakcji z alkinami) oraz tetrazolu [11] (otrzymywanych w reakcjach z nityrami) znalazły szerokie zastosowania w medycynie i dziedzinach pokrewnych, m.in. jako skuteczna metoda budowy dendrymerów, zmodyfikowanych peptydów oraz innych polifunkcjonalizowanych związków biologicznie aktywnych [12]. Wśród innych istotnych zastosowań azydków organicznych jako substratów, należy wskazać łatwy dostęp do amin pierwszorzędowych w warunkach redukujących [13] oraz izocyjanianów w warunkach przegrupowania Curtiusa [9].

Kolejną grupą związków znajdujących się w kręgu zainteresowań zespołu Autorów, jako potencjalne substraty do otrzymywania układów makrocyclicznych, są siarkowe analogi alkoholi. Cechą charakterystyczną tej grupy substratów jest ich specyficzny zapach odznaczający się różną intensywnością w zależności od struktury, przy czym z reguły bardziej intensywny i nieprzyjemny zapach mają tiole alifatyczne oraz pochodne aromatyczne o małej masie cząsteczkowej, np. zapach czosnku. Do najważniejszych metod syntezy tioli należy zaliczyć reakcje wykorzystujące halogenoalkany lub pochodne alkoholi alifatycznych (np. w formie estrów tosylowych) w reakcji z tiomocznikiem, w których pierwotnie utworzone sole izotiouroniowe poddaje się zasadowej hydrolizie [7]. Alternatywne procedury syntezy pochodnych tiolowych obejmują reakcje halogenków alkilowych z kwasem siarkowodorowym lub jego solami [14] oraz z kwasem tiooctowym [15].



Schemat 2

Synteza i wybrane zastosowania tioli

Ze względu na wyraźnie podwyższone właściwości nukleofilowe względem analogów tlenowych, tiole stanowią ważną grupę substratów w reakcjach typu S_N2 . W reakcjach z aldehydami lub ketonami, dają w łagodnych warunkach tioacetale [16], przy czym w przypadku aldehydów produktami są związki o odwróconym charakterze elektronowym (inwersja polarności), wykorzystywane w reakcji typu *umpolung* Corey'a-Seebacha. Podczas gdy utlenianie merkaptanów prowadzi do odpowiednich disulfidów, dostępnych także w wariacie niesymetrycznie podstawionego atomu centralnego, z bardzo dobrymi wydajnościami 90–99% [17], w reakcji alkilowania tioli otrzymuje się sulfidy, które w wyniku następczego utlenienia można przekształcić w sulfotlenki lub sulfony [18]. Warto również zaznaczyć kluczową rolę ugrupowania tiolowego w takich biologicznie ważnych molekułach, jak cysteina (tworzenie mostka disulfidowego) oraz koenzym A (tworzenie tioestrów w procesie transferu grup acylowych) [19].

Dyskusja

Pierwsze próby syntezy docelowych diazydków podjęto opierając się na standardowej procedurze polegającej na przekształceniu wyjściowego alkoholu w odpowiedni ester sulfonowy. Wychodząc z odpowiednich pochodnych glikolu etylenowego, otrzymano oczekiwane estry sulfonowe z niskimi wydajnościami 20–50%. W kolejnym etapie wydzielone pochodne sulfonowe poddano reakcji z azydkiem sodu w typowych warunkach reakcji, otrzymując pożądane diazydki z wydajnościami 60–80%. Analogiczne reakcje z użyciem tioglikoli nie przyniosły oczekiwanych rezultatów i prowadziły do mieszanin o skomplikowanym składzie. Z tego powodu, w poszukiwaniu alternatywnej drogi syntezy, w analogii do procedury opisanej dla pochodnych sulfonowych [20], wyjściowe glikole poddano reakcji z NBS w obecności trifenylfosfiny otrzymując odpowiednie dibromopochodne, które bez wyodrębniania potraktowano NaN_3 w obecności katalitycznych ilości KI. Po standardowej obróbce wodnej, oraz następczym oczyszczeniu surowych mieszanin metodami chromatograficznymi, wydzielono oczekiwane produkty z wysokimi wydajnościami. Co więcej, zastosowanie pochodnych glikolu mostkowanego atomem siarki również doprowadziło do oczekiwanych produktów. Można przypuszczać, że w tym przypadku kluczowymi związkami przejściowymi są odpowiednie sole tioksoniowe, tworzące się w wyniku wewnątrzcząsteczkowej substytucji odpowiednich bromopochodnych (Tab. 1). Kolejne eksperymenty z wykorzystaniem typowych pierwszorzędowych alkoholi alifatycznych wykazały ogólny charakter opracowanej metody.

Tablica 1

Otrzymane diazydki pochodne glikolu etylenowego

| Otrzymane Diazydki | Wydajność |
|--------------------|-----------|
| | 71% |
| | 75% |
| | 57% |
| | 75% |
| | 85% |

Podobnie, zastosowanie tiomocznika jako nukleofila siarkowego wobec wygenerowanych *in situ* dibromków, umożliwiło syntezę odpowiednich soli izotiouroniowych, które w warunkach hydrolizy zasadowej prowadziły do oczekiwanych ditioli (Tab. 2). Dotychczas opisane w literaturze pochodne tej klasy otrzymywano w procedurach wieloetapowych [21].

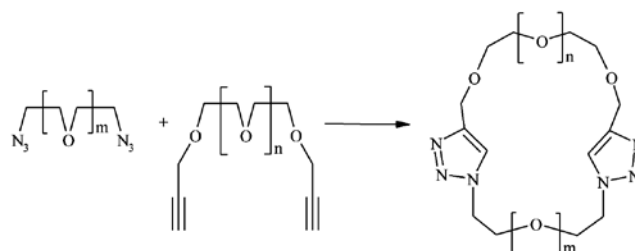
Tablica 2

Ditiole pochodne glikolu etylenowego

| Otrzymane Ditirole | Wydajność |
|--------------------|-----------|
| | 54% |
| | 44% |
| | 44% |
| | 45% |
| | 58% |

Zastosowanie azydków do syntezy układów oligomerycznych

Wybrane, nowe diazydki pochodne glikoli wykorzystano następnie jako substraty do przygotowania makrocyklicznych eterów koronowych, zawierających w swojej budowie aromatyczny pierścień 1,2,3-triazolu (Schemat 3) [22]. Finalny etap syntezy makrocykli oparto na reakcji 1,3-dipolarnej cykloaddycji typu *click*, w której terminalne alkiiny reagują z azydkami w obecności katalitycznych ilości jonów miedzi(I) [23] otrzymując serie makrocykli z dobrymi wydajnościami [22]. Zarówno metody syntezy jak i właściwości układów oligomerycznych tego typu są, jak dotąd, bardzo mało poznane, a literatura na ich temat jest niezmiernie uboga [24].

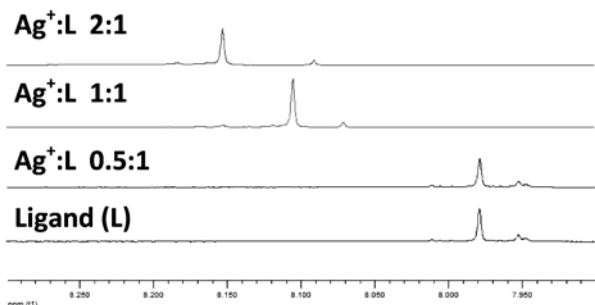
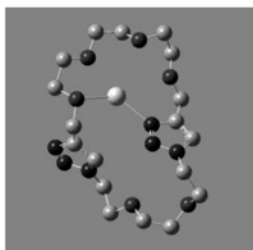
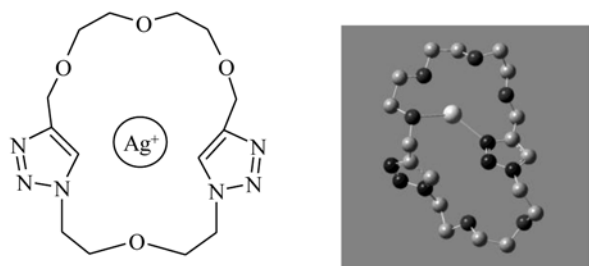


Schemat 3

Synteza tlenowych układów oligomerycznych

Jeden z przedstawionych na Schemacie 3 układów makrocyklicznych ($n=1$; $m=1$) zbadano pod kątem możliwości tworzenia kompleksów z jonami srebra(I). Na Rysunku 1 zamieszczono obszary diagnostyczne z widm $^1\text{H-NMR}$ zarejestrowanych dla mieszanin czystego liganda oraz mieszanin z azotanem(V) srebra(I) w CD_3OD , odpowiednio w proporcjach 1:0,5, 1:1 oraz 1:2. W dwóch ostatnich przypadkach, przesunięcie charakterystycznego sygnału protonu triazolowego do wyższych wartości ppm sugeruje tworzenie odpowiednich kompleksów (Rys. 1).

Wstępne wyniki obliczeń teoretycznych (metoda DFT) pozwalają przypuszczać, że w przypadku mieszaniny 1:1 tworzy się kompleks typu gość-gospodarz, w którego tworzenie zaangażowane są pierścienie azaaromatyczne.



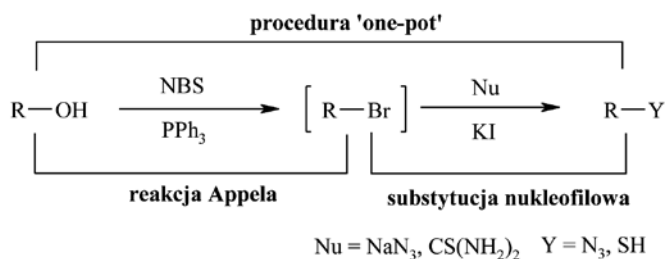
Rys. 1. Wynik kompleksowania jonów Ag^+

Wnioski

Przedstawiona ogólna metoda transformacji *one-pot* pochodnych glikoli di- tri- oraz tetraetylenowych w odpowiednie diazydki i ditiole, w oparciu o zmodyfikowaną reakcję Appela, stanowi alternatywę dla klasycznych metod i może zostać wykorzystana w szeroko rozumianej syntezie organicznej, również w przypadku innych alkoholi pierwszorzędowych. Otrzymane diazydki użyto do syntezy nowego typu układów makrocyclicznych, w których pierścien 1,2,3-triazolu pełnił rolę łącznika podandów. Wybrany oligomer wstępnie przetestowano pod kątem właściwości kompleksujących z solami srebra (I) oraz analizowano z wykorzystaniem metod DFT. Dalsze prace skierowane zostaną na syntezę układów oligomerycznych sfunkcjonalizowanych ugrupowaniem tioeterowym, które powinny wykazywać silniejsze właściwości kompleksujące wobec jonów metali ciężkich.

Część Doświadczalna

Opis procedury



Do mieszaniny alkoholu (1,0 mmol) i trifenylofosfiny (1,5 equiv.) w suchym DMF (5,0 ml) w atmosferze argonu dodano porcjami w temp. 0°C N-bromosukcynimid (1,5 equiv.) w ciągu 15 min i kontynuowano mieszanie w temperaturze pokojowej przez kolejne 30 min. Do mieszaniny dodano stały jodek potasu (0,1 equiv.), a następnie azyd sodu lub tiomocznik (2,0 equiv.) i otrzymany roztwór ogrzewano na łaźni olejowej przez 24 h w temp. odpowiednio 90°C lub 75°C . W przypadku syntezy tioli, surową sól izotiuuronową hydrolizowano 3% wodnym roztworem wodorotlenku sodu, a następnie mieszaninę zakwaszono 3% kwasem solnym do $\text{pH} \approx 7$. Roztwór rozcieńczono octanem etylu (25 ml), dodano 3% roztwór wodny tiosiarczanu sodu (ok. 10 ml), oddzielono warstwę organiczną, którą przemyto wodą i solanką, a następnie wysuszono nad bezwodnym siarczanem magnezu. Rozpuszczalniki odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowe produkty oczyszczano chromatograficznie.

Prezentowane badania są częścią projektu finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki na podstawie decyzji numer DEC-2011/01/B/ST5/06613

Literatura

- Downie, I., Holmes, J., Lee, I.: *Preparation of Alkyl Chlorides Under Mild Conditions*. Chemistry and Industry 1966, **22**, 900–901.
- Appel, R.: *Tertiary Phosphane/Tetrachloromethane, a Versatile Reagent for Chlorination, Dehydration, and P-N Linkage*. Angew. Chem. Int. Ed. 1975, **14**, 801–811; Angew. Chem. 1975, **87**, 863–874.
- Squibb, E. R. and Sons, Inc. Patent nr US4604402 A1, 1986.
- Mali, R. S., Yeola, S. N.: *A Novel Synthesis of N-Substituted-3-carboethoxymethyl-phtalimidines*. Synthesis 1986, 755–757.
- Marchand, A. P., Alihodzic, S., McKim, A. S., Kumar, A. K.: *Synthesis and Alkali Metal Picrate Extraction Capabilities of a 4-oxahexacyclo[5.4.1.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}.0^{8,11}] dodecane-derived Cryptand. A New Ionophore for Selective Ion Complexation*. Tetrahedron Lett. 1998, **39**, 1861–1864.
- Hughes, D. L.: *The Mitsunobu Reaction*. Organic Reactions 1992, **42**, 395–656.
- Snow, A. W., Foos, E. E.: *Conversion of alcohols to thiols*. Synthesis 2003, **4**, 509–512.
- Iranpoor, N., Firouzabadi, H., Akhlaghinia, B., Nowrouzi, N.: *A Novel and Highly Selective Conversion of Alcohols, Thiols, and Silyl Ethers to Azides Using the Triphenylphosphine/2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone(DDQ)/n-Bu₄NN₃ system*. Tetrahedron: Asymmetry 2004, **45**, 3291–3294.
- Brase, A., Gil, C., Knepper, K., Zimmerman, V.: *Organic Azides: An Exploding Diversity of a Unique Class of Compounds*. Angew. Chem. Int. Ed. 2005, **44**, 5188–5240; Angew. Chem. 2005, **117**, 5320–5374 oraz literatura cytowana.
- Meldal, M., Tornøe, W. Ch.: *Cu-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition*. Chem. Rev. 2008, **108**, 2952–3015.
- Huisgen, R.: *On Mechanism of 1,3-Dipolar Cycloadditions*. J. Org. Chem. 1968, **33**, 2291–2297.
- Chen, J., Nikolovska-Coleska, Z., Yang, Ch., Gomez, C., Gao, W., Krajewski, K., Jiang, S., Roller, P., Wang, S.: *Design and Synthesis of a New, Conformationally Constrained, Macrocyclic Small-Molecule Inhibitor of STAT3 via 'Click Chemistry'*. Bioorg. Med. Chem. Lett. 2007, **17**, 3939–3942.
- Nicolau, K. C., Winssinger, N., Vourloumis, D., Ohshima, T., Kim, S., Pfefferker, J., Xu, J. Y.: *Solid and Solution Phase Synthesis and Biological Evaluation of Combinatorial Sarcodictyin Libraries*. J. Am. Chem. Soc. 1998, **120**, 10814–10826.
- Kramer, R. L., Reid, E. E.: *The Catalytic Preparation of Mercaptans*. J. Am. Chem. Soc. 1921, **43**, 880–890.
- Schulze, O., Voss, J., Adiwidjaja, G., Olbrich, F.: *The Thio-Mitsunobu reaction: a Useful Tool For the Preparation of 2,5-anhydro-2-thio- and 3,5-anhydro-3-thio-pentofuranosides*. Carbohydr. Res. 2004, **339**, 1787–1802.
- Gilbert, H. F., Jencks, W. P.: *Mechanism for Enforced General Acid Catalysis at the Addition of Thiol Anions to Acetaldehyde*. J. Am. Chem. Soc. 1977, **24**, 7931–7947.
- Antoniow, S., Witt, D.: *A Novel and Efficient Synthesis of Unsymmetrical Disulfides*. Synthesis 2007, 363–366.
- Sandrinelli, F., Perrio, S., Beslin, P.: *A New Reaction of 2-(Phenylsulfonyl)-3-phenyloxaziridine (Davis Reagent): Oxidation of Thiolates to Sulfonates. Application to the Synthesis of Sulfones*. Org. Lett. 1999, **1**, 1177–1180.
- Kołodziejczyk, A.: *Naturalne Związki Organiczne*. Wydawnictwo PWN 2007.
- Murakami, T., Furusawa, K.: *One-pot Synthesis of Aryl Sulfones from Alcohols*. Synthesis 2002, **4**, 479–482.
- Slaitas, A., Yeheskiely, E.: *A Novel N-(Pyrrolidinyl-2-methyl)glycine-Based PNA with a Strong Preference for RNA over DNA*. Eur. J. Org. Chem. 2002, **67**, 2391–2399.
- Romański, J., Stefaniak, M.: *Application of 'Click' Cycloaddition For Synthesis Of New Sulfur-Containing Oligomeric System*. Phosphorus, Sulfur, Silicon Rel. Elem. 2013, **188**, 496–498; Stefaniak, M., Jasiński, M., Romański, J.: *'Click' [3+2]-Cycloaddition Approach to Novel Cookson's Birdcage-Derived Thiocrown Ethers*. Synthesis 2013, 2245–2250.
- Rostovtsev, V. V., Green, L. G., Fokin, V. V., Sharpless, B. K.: *A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective Ligation of Azides and Terminal Alkynes*. Angew. Chem. Int. Ed. 2002, **41**, 2596–2599; Angew. Chem. 2002, **114**, 2708–2711.
- Binauld, S., Hawker, C. J., Fleury, E., Drockenmuller, E.: *A Modular Approach to Functionalized and Expanded Crown Ether Based Macrocycles Using Click Chemistry*. Angew. Chem. Int. Ed. 2009, **48**, 6654–6658; Angew. Chem. 2009, **121**, 6782–6786.

*Mgr Monika STEFANIAK jest absolwentką Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego (2012). Obecnie jest na II roku studiów doktoranckich na Wydziale Chemii UŁ, w ramach których prowadzi badania dotyczące syntezy układów makrocyclicznych. Dotychczas jest współautorką 2. publikacji oraz licznych wystąpień posterowych na zagranicznych i polskich konferencjach.
e-mail: monika_stefaniak@o2.pl

Dr Marcin JASIŃSKI, jest absolwentem Wydziału Fizyki i Chemii Uniwersytetu Łódzkiego (2004). Stopień naukowy doktora uzyskał w 2008 r. a jego praca została wyróżniona w Konkursie Sigma-Aldrich i PTChem. Jest laureatem podoktorskiego programu 'Kolumb' Fundacji na rzecz Nauki Polskiej. Obecnie jest adiunktem w Katedrze Chemii Organicznej i Stosowanej UŁ. Jest autorem 24. publikacji oryginalnych, m.in. w obszarze chemii azotowych, tlenowych i siarkowych związków heterocyklicznych, anionów alkoksyalenowych oraz stabilnych rodników werdazyliowych.
e-mail: mjasinski@uni.lodz.pl

Dr Katarzyna URBANIAK jest absolwentką Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Łódzkiego (1992). Stopień naukowy doktora uzyskała w 2004 r. na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego za badania nad syntezą związków heterocyklicznych, pochodnych fosfonylowych i sulfonylowych ditiomrówczanów. Od 2005 r. pracuje na etacie adiunkta w Katedrze Chemii Organicznej i Stosowanej, Uniwersytetu Łódzkiego. Zainteresowania naukowe skoncentrowane są na syntezie związków heterocyklicznych zawierających w swojej strukturze atomy siarki i azotu oraz transformacjach aromatycznych i heteroaromatycznych tioketonów.
e-mail: Kasia@chemia.uni.lodz.pl

Dr hab. Jarosław ROMAŃSKI jest absolwentem Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Łódzkiego (1989). Stopień doktora uzyskał na Wydziale Fizyki i Chemii Uniwersytetu Łódzkiego (1996), a stopień doktora habilitowanego na Wydziale Chemii UŁ (2009). Obecnie pracuje w Katedrze Chemii Organicznej i Stosowanej na Wydziale Chemii UŁ na stanowisku prof. nadzw. Zainteresowania naukowe: związki heteroorganiczne, makrocykle, synteza organiczna. Jest autorem lub współautorem 56. oryginalnych publikacji naukowych oraz 63. komunikatów i posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych.
e-mail: romanski@uni.lodz.pl

Dr Piotr SELIGER jest absolwentem Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Łódzkiego (1991). Stopień doktora uzyskał na Wydziale Fizyki i Chemii Uniwersytetu Łódzkiego (1998). Obecnie pracuje w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej na Wydziale Chemii UŁ. Zainteresowania naukowe: związki koordynacyjne, makrocykle, chemia supramolekularna. Jest autorem lub współautorem 15. oryginalnych publikacji naukowych oraz 17. komunikatów i posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych oraz 3. opisów patentowych.
e-mail: pitsel@chemia.uni.lodz.pl

Mgr Natalia GUTOWSKA jest absolwentką Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego (2011). W tym samym roku rozpoczęła studia doktoranckie w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej na Wydziale Chemii UŁ. Zainteresowania naukowe: chemia supramolekularna, chemia związków kompleksowych. Jest współautorem 2 oryginalnych publikacji naukowych.
e-mail: natasza_sol@wp.pl

Aktualności z firm

News from the Companies

Dokończenie ze strony 588

UW dołączyło do Graphene Flagship

Komisja Europejska ogłosiła w poniedziałek podwojenie rozmiarów flagowego projektu badań nad grafenem (*Graphene Flagship*). Do udziału w konsorcjum zaproszono ponad 60 nowych partnerów, w tym Uniwersytet Warszawski. (em)

(więcej na www.miesiecznikchemik.pl)

(<http://www.naukawpolsce.pap.pl/aktualnosci/news,400909,uw-wlacza-sie-we-flagowe-badania-nad-grafenem.html>, 24.06.2014 r.)

Ochrona własności intelektualnej

Politechnika Białostocka i Uniwersytet w Białymstoku będą podpisywać umowę o współpracy w zakresie ochrony własności intelektualnej. Umowa dotyczy m.in. starania się o patenty, komercjalizacji badań oraz walki z plagiatem, a podpisali ją rektorzy obu uczelni: prof. Lech Dzieńis (Politechnika Białostocka) oraz prof. Leonard Etel (Uniwersytet w Białymstoku). (em)

(<http://www.naukawpolsce.pap.pl/aktualnosci/news,400906,podlaskie-uczelnie-beda-wspolpracowaly-ws-ochrony-wlasnosci-intelektualnej.html>, 24.06.2014 r.)

KEJN –weryfikacja oceny

Komitet Ewaluacji Jednostek Naukowych (KEJN) rozpatrzył odwołania od wyników oceny parametrycznej jednostek naukowych. Zdecydowano, że 49 jednostek otrzyma wyższą kategorię naukową niż ta przyznana w październiku ub. roku. W ten sposób przybyło m.in. 8 jednostek ocenionych na najwyższą ocenę A+. (em)

(więcej na www.miesiecznikchemik.pl)

(<http://www.naukawpolsce.pap.pl/aktualnosci/news,400855,8-jednostek-naukowych-oceniono-po-odwolaniu-na-a.html>, 24.06.2014 r.)

INWESTYCJE

NCBJ odpowiada za instalację próżniową krakowskiego synchrotronu

17 czerwca br. na terenie Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie, specjaliści Zakładu Aparatury Jądrowej (ZdAJ-HITEC), będącego częścią Narodowego Centrum Badań Jądrowych (NCBJ), rozpoczęły prace montażowe synchrotronu. ZdAJ-HITEC wygrał przetarg na prace montażowe instalacji próżniowej pierwszego w Polsce synchrotronu (Narodowego Centrum Promieniowania Synchrotronowego SOLARIS). Naukowcy i technicy ze Świerka odpowiadać będą za wykonanie montażu próżniowego – najtrudniejszego etapu robót, wymagającego specjalistycznych umiejętności i wieloletniego doświadczenia w projektowaniu i budowaniu urządzeń pracujących w bardzo wysokiej próżni. W efekcie możliwe będzie osiągnięcie i utrzymanie wewnątrz synchrotronu próżni o ciśnieniu gazów resztkowych rzędu 10^{-10} tora. Oznacza to, że każda cząsteczka gazu, zanim zderzy się z inną jego cząsteczką, zdoła średnio przebyć drogę kilkuset kilometrów. W otaczającym nas powietrzu atmosferycznym wystarcza do tego 68 nm.

Synchrotron otworzy nowe możliwości w wielu dziedzinach nauki, takich jak: biologia, chemia, fizyka, inżynieria materiałowa, medycyna, farmakologia, geologia czy krystalografia. Z jego pomocą można będzie wykonywać badania, których nie da się przeprowadzić stosując inne źródła promieniowania elektromagnetycznego. Na zakończenie montażu czekają polscy naukowcy prowadzący teraz badania w zagranicznych ośrodkach. (kk)

(<http://www.ncbj.gov.pl>, 17.06.2014)

Dokończenie na stronie 599