

Adam Sokół

Fluorowane pochodne naftalenu jako czule sondy efektu podstawnikowego

STRESZCZENIE

Efekt podstawnikowy jest jedną z najbardziej owocnych koncepcji w chemii organicznej. Obecnie metody kwantowo-chemiczne są często wykorzystywane w celu badania zależności między strukturą związku chemicznego a jego właściwościami. Zastosowanie metod obliczeniowych DFT wobec mono- i poli(-CF₃ lub -F)podstawionych pochodnych naftalenu pozwala badać zmiany właściwości elektronowych tych związków pod wpływem różnych podstawników, co z kolei umożliwia porównanie efektów podstawnikowych w naftalenie z analogiczną sytuacją w benzenie. Niniejsza rozprawa doktorska pokazuje wzajemne zależności między teoretycznie obliczonymi parametrami: SESE (energia stabilizacji efektu podstawnikowego), *c*SAR (ładunek regionu aktywnego podstawnika), długościami wiązań C-F / C-CF₃ i wyznaczonymi doświadczalnie, dobrze zdefiniowanymi stałymi typu Hammetta (σ_p , σ_m , F , and R).

W rozprawie naftalen i benzen porównano, skupiając się na efektach podstawnikowych, pokazując ich znacznie większą złożoność w przypadku naftalenu. Składowe rezonansowa i indukcyjna efektu podstawnikowego zostały scharakteryzowane przez korelację ze stałymi R i F . Istnienie dyskutowanych korelacji zależy od wielu czynników, np. wzajemnego ułożenia i liczby podstawników w cząsteczce, natury podstawników: donory lub akceptory elektronów, obecności lub braku oddziaływań rezonansowych między podstawnikami, deformacji pierścienia aromatycznego ze względu na zawadę steryczną.

Opisywane poli(-CF₃)podstawione pochodne naftalenu są, jak dotąd, najbardziej czułymi sondami efektu podstawnikowego w układach aromatycznych. Obecność grupy trifluorometylowej o bardzo wyraźnym charakterze elektrono-akceptorowym zwiększa czułość zmian SESE w odpowiedzi na zmiany podstawników. Ponadto, im więcej grup -CF₃ (lub -F) jest przyłączonych do pierścienia naftalenu, tym bardziej czuła jest sonda. Pewne rodzaje sond wykazują addytywność czułości: uzyskana czułość odpowiada sumie czułości mono(-CF₃)podstawionych sond. Większa czułość odpowiedzi SESE na zmiany przyłączonego podstawnika pozwala przewidywać charakter akceptoro-donorowy danych podstawników z mniejszą niepewnością. Powyższe badania umożliwiły zdobycie wiedzy wskazującej jak tworzyć sondy o coraz większej czułości.

Adam Sokół

The fluorinated naphthalene derivatives as sensitive probes for the substituent effect

ABSTRACT

The substituent effect is one of the most fruitful concepts in organic chemistry. Nowadays, quantum-chemical methods are often used to study the dependence of molecular structure on compound properties. The application of DFT computational methods to mono- and poly(-CF₃ or -F)substituted naphthalene derivatives helps to study changes in the electronic properties of these compounds under the influence of various substituents to confront substituent effects in naphthalene with an analogous situation in benzene. This doctoral dissertation shows the mutual dependencies of theoretically calculated SESE (Substituent Effect Stabilization Energy), *c*SAR (charge of Substituent Active Region), lengths of C-F / C-CF₃ bonds values and empirically determined, well-defined Hammett-type constants (σ_p , σ_m , *F*, and *R*).

In this study naphthalene and benzene were compared concerning substituent effects, showing their much greater complexity in the case of naphthalene. The resonance and inductive components of the substituent effect were characterized by correlation with the constants *R* and *F*. The existence of the discussed correlations may depend on many factors, e.g.: mutual arrangement and number of substituents in a molecule, nature of substituents: providing or withdrawing electrons, presence or absence of resonance interactions between substituents, deformation of aromatic rings due to steric hindrance.

Described poly(-CF₃)substituted derivatives of naphthalene are, so far, the most sensitive molecular probes for the substituent effects in the aromatic system. The presence of the trifluoromethyl groups of such an expressive electron-accepting nature significantly increases the sensitivity of the SESE to changes caused by another substitution. Further, the more -CF₃ groups (or -F) are attached to the naphthalene ring, the more sensitive the probe is. Certain groups of probes show additivity of sensitivity: the obtained sensitivity relates to the sum of the sensitivities of the mono(-CF₃)substituted probes. The greater sensitivity of the response of SESE to changes in the attached substituents allows to determine the acceptor-donor character of the given substituents with lower uncertainty. The knowledge gathered in the dissertation provides a rational base for the development of probes with even greater sensitivity.