

Interpretacja efektu podstawnikowego nitrowych pochodnych wybranych układów cyklicznych w oparciu o metody chemii kwantowej

Anna Jezuita

Streszczenie

Przedmiotem niniejszej pracy doktorskiej są badania efektu podstawnikowego (EP) grupy nitrowej w układach cyklicznych - benzen, cykloheksa-1,3-dien oraz bicyklo[2.2.2]oktan. Wyniki przeprowadzonych badań zostały przedstawione w serii publikacji, w których dokonano analizy najważniejszych zagadnień dotyczących efektu podstawnikowego i jego wpływu na właściwości elektronowe, w tym aromaticzność w wybranych pochodnych nitrowych. Do opisu efektu podstawnikowego zastosowano różnorodne koncepcje teoretyczne, opracowane w kategoriach pojęć zdefiniowanych fizycznie, wykorzystujące metody chemii obliczeniowej.

Rozdział 1 przedstawia aktualny stan wiedzy na temat wskazanego powyżej zagadnienia. W rozdziale 2 omówiono zastosowane metody obliczeniowe oraz parametry wykorzystywane do ilościowego opisu wpływu podstawnika na właściwości elektronowe badanych układów. Rozdział 3 to komentarz do publikacji, które stanowią dokumentację niniejszej dysertacji i są zamieszczone na końcu pracy.

Badania dotyczące właściwości grupy nitrowej są związane z jej zdolnością do przyciągania elektronów za pomocą silnego efektu rezonansowego oraz indukcyjnego. Zastosowanie deskryptorów EP wyznaczonych za pomocą metod chemii kwantowej: energii stabilizacji EP (Substituent Effect Stabilization Energy, SESE), ładunku regionu aktywnego podstawnika (Charge of Substituent Active Region, cSAR) oraz indeksów elektronowych π i σ (π/σ Electron Donor/Acceptor, pEDA/sEDA) umożliwia nowe spojrzenie na efekt podstawnikowy (EP) grupy nitrowej, tradycyjnie opisywany przez stałe podstawnikowe Hammetta. Jak wspomniano, przedmiotem niniejszej rozprawy jest opis EP dla szerokiego spektrum *meta*- i *para*-podstawionych układów: benzen, bicyklo[2.2.2.]oktan, cykloheksa-1,3-dien, w których grupa NO₂ traktowana jest jako „miejsce reakcji”. Zastosowane deskryptory pozwalają charakteryzować w sposób ilościowy siłę oddziaływań grupy nitrowej i podstawnika, niezależnie od układu transmitującego do którego są przyłączone. Źródłem nowego spojrzenia w prezentowanych analizach jest charakterystyka EP w kategoriach obsadzenia orbitali σ i π (sEDA/pEDA) do opisu zarówno właściwości grupy nitrowej jak i charakterystyki struktury σ i π -elektronowej pierścienia w *meta*- i *para*-podstawionych pochodnych nitrobenzenu i nitrocykloheksa-1,3-dien, co pozwala określić efektywność przepływu elektronów w układzie. Ważnym aspektem prezentowanych badań jest wykazanie, że deskryptory EP dla analizowanych pochodnych nitrowych mogą być zastosowane również do określenia siły wpływu podstawnika w środowisku wodnym (wykorzystując model PCM - Polarizable Continuum Model).

Przedstawione w niniejszej pracy badania EP obejmują: wpływ podstawnika X na właściwości elektronowe grupy NO₂ (klasyczny efekt podstawnikowy), wpływ grupy NO₂ na właściwości elektronowe podstawnika X (odwrotny efekt podstawnikowy), efekty indukcyjne i rezonansowe grupy nitrowej, zmiany struktury π i σ elektronowej transmitera R i grupy NO₂, oraz wpływ rozpuszczalnika na siłę tych interakcji. Optymalizację analizowanych układów wykonano z wykorzystaniem metody B3LYP/6-311++G(d,p).

Prezentowane wyniki badań stanowią podstawę do zastosowania w/w modeli w innych obszarach badań dotyczących wpływu podstawnika na różne właściwości układu, m.in. układów biologicznych (zasady azotowe kwasu DNA i RNA). Ponadto, uzyskane wyniki mogą stanowić punkt wyjścia do dalszych badań aplikacyjnych związków nitrowych, w różnorodnych badaniach z zakresu chemii organicznej i bioorganicznej (jak w projektowaniu cząsteczek o pożądanych właściwościach np. leków, pestycydów, kosmetyków), czy też w ilościowych analizach typu struktura-aktywność (QSAR).