

Temat rozprawy doktorskiej: **Funkcjonalizacja wybranych pochodnych chinoliny w oparciu o reakcje typu aromatycznej substytucji elektrofilowej**

W ramach realizacji rozprawy doktorskiej, której celem było zbadanie preferencji kierunku podstawienia w produktach reakcji typu aromatycznej substytucji elektrofilowej dla związków opartych o szkielet chinoliny, głównie pochodnych 8-hydroksychinoliny przeprowadzone zostały reakcje: deuterowania, nitrowania, nitrozowania, acylowania Friedela-Craftsa, Vilsmeiera-Haacka, Reimera-Tiemanna, Kolbego-Schmitta oraz sprzęgania z solami diazoniowymi.

W wyniku badań otrzymałem ponad 70 związków, w tym 13 zostało scharakteryzowanych za pomocą analizy rentgenostrukturalnej. Otrzymane związki w większości nie zostały wcześniej opisane w literaturze chemicznej.

Kierunek podstawienia zależały głównie od typu przeprowadzonej reakcji, a tym samym od użytego elektrofila. Reakcje wymiany izotopowej H/D oraz nitrowania wykazały, że podstawienie zachodzi równocześnie w dwu pozycjach C5 oraz C7 szkieletu chinoliny prowadząc do dipodstawionego produktu.

Przeprowadzone reakcje nitrozowania, acylowania Friedela-Craftsa oraz sprzęgania z solami diazoniowymi dowiodły, że podstawienie zachodzi przede wszystkim w pozycji C5 szkieletu chinoliny prowadząc do monopodstawionego produktu.

Reakcje formylowania pochodnych chinoliny wykazały, że metoda Vilsmeiera-Haacka charakteryzuje się większą selektywnością, niż Reimera-Tiemanna, ale posiada dużo ograniczeń syntetycznych uniemożliwiających otrzymanie aldehydowych pochodnych chinoliny. Z kolei reakcja Reimera-Tiemanna, ze względu na wysoką reaktywność karbenów jest nieselektywna i prowadzi do powstania dwóch regioizomerycznych produktów z nowo powstałą grupą aldehydową w pozycji C5 albo C7.

Zupełnie inny jest kierunek podstawienia w przypadku reakcji karboksylacji metodą Kolbego-Schmitta. Prowadzi on do substytucji w pozycji C7 szkieletu chinoliny.

W badaniach dowiodłem, że duży wpływ na wydajność izolowanych produktów reakcji ma obecność dodatkowych grup funkcyjnych zarówno w szkielecie chinoliny jak i zastosowanych elektrofilu. Z nimi związane są: efekty elektronowe i steryczne, powstanie wiązań wodorowych oraz powinowactwo grup funkcyjnych do rozpuszczalników.

Dodatkowo udowodniłem, że pochodne kwasów 8-hydroksychinolino-7-karboksylowych posiadają bardzo dobre właściwości luminescencyjne, stwarzające możliwość ich wykorzystania w nowoczesnych technologiach, takich jak optoelektronika. Z kolei otrzymane związki azowe oparte o szkielet 8-hydroksychinoliny mogą być zastosowane, jako barwniki różnego rodzaju włókien, które następnie mogą stanowić dogodne materiały o właściwościach sorpcyjnych np. metali ciężkich z roztworów wodnych.

Marcin Orala