

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.:

## **Relacje między energetyką i strukturą karbocyklicznych układów aromatycznych**

Promotor: Prof. dr hab. Tadeusz Marek Krygowski

Aromatyczność jest pojęciem dobrze ugruntowanym w chemii, jednakże trudnym do zdefiniowania w sposób jednoznaczny. Pojęcie to definiuje się jako wielowymiarowe, związane z czterema kryteriami: energetycznym (obniżenie energii układu zdelokalizowanego względem układu o zlokalizowanych wiązaniach  $\pi$ ), geometrycznym (wyrównaniu wiązań w pierścieniu aromatycznym), magnetycznym (indukcją diamagnetycznych prądów kołowych w pierścieniu prostopadłych do zewnętrznego pola magnetycznego) i reaktywnościowym (podatność na reakcje sybstitucji elektrofilowej przy słabej podatności na reakcje addycji). Do ilościowej oceny aromatyczności stosuje się różne indeksy (deskryptory), w zależności od przyjętego kryterium.

Celem niniejszej pracy doktorskiej było wykazanie, że zastosowanie niemetrycznych metod graf-topologicznych do opisu układów karbocyklicznych, pozwala na uzyskanie liczbowych charakterystyk zbieżnych z wynikami otrzymanymi metodami chemii kwantowej i na podstawie danych eksperymentalnych.

W pracy doktorskiej wykazałem, że deskryptory aromatyczności uzyskane na gruncie graf-topologicznym opisują układy karbocykliczne zgodnie z przyjętymi kryteriami aromatyczności. Uzyskane parametry charakteryzują wielkości współmierne z energią stabilizacji, z lokalnymi i globalnymi właściwościami magnetycznymi oraz z liczbową oceną preferencji do reakcji sybstitucji elektrofilowej względem addycji. Analizując właściwości energetyczne i magnetyczne koronenu i izokoronenu wykazałem nierównocенność kryteriów energetycznego i magnetycznego i tym samym potwierdziłem wielowymiarowy charakter

aromatyczności. Ponadto, zdefiniowałem parametry współmierne z energią stabilizacji – *TMS* (*Topological Measure of Stability*), *S* (entropia delokalizacji), wielkości charakteryzujące prądy kołowe w pierścieniach – *GMC* (*Global Magnetic Characteristics*) i *LMC* (*Local Magnetic Characterisctics*), jak również wprowadziłem indeks reaktywności *TIR* (*Topological Index of Reactivity*) oceniający zdolność pozycji układu do reakcji podstawienia elektrofilowego. Porównanie wyżej wymienionych charakterystyk z wielkościami wynikającymi z obliczeń kwantowo-chemicznych oraz danych eksperymentalnych, wykazało bardzo wysokie współczynniki korelacji liniowych. W mojej pracy przedstawiłem również graf-topologiczne metody wyznaczania struktur Friesa (struktur kanonicznych o największym udziale w opisie cząsteczki w ramach teorii rezonansu), optymalizacji współczynników reakcji homodesmotycznych, służących do wyznaczania energii stabilizacji aromatycznej (*ASE*), oraz pokazałem, że podstawowe reguły aromatyczności (reguła Hückla, reguła Clara i model Randić'a) można wyprowadzić w ramach jednolitego postępowania wykorzystując metody teorii grafów.

Wyniki zaprezentowane w pracy doktorskiej zostały opublikowane w 8 publikacjach naukowych o zasięgu międzynarodowym<sup>1-8</sup>.

1. **A. Ciesielski**, MK Cyrański, TM Krygowski, PW Fowler, M Lillington. „Super-Delocalized Valence Isomer of Coronene”. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6840-6845
2. **A. Ciesielski**, TM Krygowski, MK Cyrański. “Why Are the Kinked Polyacenes More Stable than the Straight Ones? A Topological Study and Introduction of a New Topological Index of Aromaticity”. *J. Chem. Inf. Model.* **2008**, *48*, 1358-1366
3. **A. Ciesielski**, TM Krygowski, MK Cyrański, MA Dobrowolski, AT Balaban. „Are Thermodynamic and Kinetic Stabilities Correlated? A Topological Index of Reactivity toward Electrophiles Used as a Criterion of Aromaticity of Polycyclic Benzenoid Hydrocarbons”. *J. Chem. Inf. Model.* **2009**, *49*, 369-376
4. **A. Ciesielski**, TM Krygowski, MK Cyrański, MA Dobrowolski, J Aihara. „Graph-topological Approach to Magnetic Properties of Benzenoid Hydrocarbons”. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 11447-11455
5. **A. Ciesielski**, TM Krygowski, MK Cyrański. „How to Find the Fries Structures for Benzenoid Hydrocarbons”. *Symmetry* **2010**, *2*, 1390-1400
6. **A. Ciesielski**, TM Krygowski, MK Cyrański, AT Balaban. „Defining Rules of Aromaticity: a Unified Approach to the Hückel, Clar and Randić Concepts”. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 3737-3734
7. MK Cyrański, **A. Ciesielski**, TM Krygowski, DK Stępień. „Application of Graph Theory and Topological Models for the Determination of Fundamentals of the Aromatic Character of  $\pi$ -conjugated Hydrocarbons”. *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84*, 1069-1088
8. **A. Ciesielski**, DK Stępień, MK Cyrański, MA Dobrowolski, Ł Dobrzycki, MK Cyrański. „On the Aromatic Stabilization of Benzenoid Hydrocarbons”. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10129-10131