

Рецензия

на научно-квалификационную работу

«Реакции 2-алкил(бензил)амино-1,4-нафтохинонов с нитрующей смесью, нитрозилсерной кислотой в уксусной кислоте. Свойства 1-гидрокси-2-алкил(арил)-1Н-нафто[2,3-*d*]имидазол-4,9-диононов», выполненную аспирантом

Нуретдиновой Эльвирой Викторовной,

обучающейся по направлению подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре

04.06.01 Химические науки по программе Органическая химия

Хиноидные соединения, содержащие азотистый гетероцикл, аннелированный с 1,4-нафтохиноном представляет несомненный интерес в связи с тем, что многие из них проявляют различные виды биологической активности. Известно, что производные 1,4-нафтохинонов, конденсированные с триазольным циклом, проявляют выраженную противоопухолевую активность. Цитотоксическую активность проявляют 1-*R*-4,9-диоксо-1Н-нафто[2,3-*d*][1,2,3]триазол-2-оксиды, их оксимы и ацилоксимы.

1-Гидрокси-2-алкил(арил)-1Н-нафто[2,3-*d*]имидазол-4,9-дионы до настоящего времени в этом плане до выполнения этой работы синтетически не исследовались. Поэтому актуальность диссертационного исследования, выполненного Нуретдиновой Эльвирой Викторовной вполне очевидна. 1-Гидрокси-2-алкил(арил)-1Н-нафто[2,3-*d*]имидазол-4,9-дионы с другой стороны потенциально могут находиться в равновесии с их прототропными таутомерами – 4,9-диоксо-2-алкил(арил)-4,9-дигидро-1Н-нафто[2,3-*d*]имидазол-4,9-диононами. Наличие N-оксидного фрагмента в молекулах таких веществ может по аналогии с другими N-оксидами способствовать усилению биологической активности.

В работе Э.В. Нуретдиновой получены новые оригинальные результаты. В частности, усовершенствован способ получения 1-гидрокси-2-арил-1Н-нафто[2,3-*d*]имидазол-4,9-диононов при этом выход целевых продуктов, получаемых реакцией 2-бензил- или 2-(3-метил)бензил-амино-1,4-нафтохинонов с нитрующей смесью в уксусной кислоте повышен примерно на 30%. Разработаны способы получения 1-гидрокси-2-алкил-нафто[2,3-*d*]имидазол-4,9-диононов. установлено, что при этом получают и другие вещества оригинальной структуры. Например, при действии нитрующей смеси на 2-изобутиламино-1,4-нафтохинон выделен с небольшим выходом 2-(2-метилпропаноиламино)-3-нитро-1,4-нафтохинон. Оригинальные результаты получены при изучении реакции 2-бензиламино-1,4-нафтохинона с нитрозилсерной кислотой в уксусной кислоте.

Установлено, что наряду с ожидаемым гидроксимидазолом в сопоставимом качестве получают (*E*)-4-(гидроксиимно)-2-фенилнафто[2,3-*d*]оксазол-5(4*H*)-ОН. Соотношение получающихся продуктов зависит от температуры.

При 10°C гидроксифенилимидазол и гидроксифенилоксазол получают примерно в равных количествах (49-40%). При 50°C гидроксимидазол получается с выходом 45%, а количества (*E*)-4-(гидроксиимно)-2-фенилнафто[2,3-*d*]оксазол-5(4*H*)-ОН уменьшается от 40 до 15%. Вместе с тем получают новые продукты, например 2-фенилнафто[2,1-*d*]оксазол-4,5-дион. Автор объясняет эти наблюдения тем, что реакция протекает по катион-радикальному механизму с участием в одной из стадий катион-радикала, генерируемого из 2-бензиламино-1,4-нафтохинона при отщеплении от него электрона под действием катиона нитрозония.

Интересные превращения претерпевает 2-бензиламино-3-хлор-1,4-нафтохинон, из которого при действии нитрозилсерной кислоты получается 3-диазонафталин-1,2,4(3*H*)-трион и бензальдегид.

Квантово-химические расчёты, проведенные по программе GAUSSIAN'09, а также данные УФ-спектроскопии для 1-гидрокси-2-алкил(арил)-1*H*-нафто[2,3-*d*]имидазол-4,9-дионов подтверждают, что эти вещества в дихлорэтано преимущественно в прототропной таутомерной форме 4,9-диоксо-2-алкил(арил)-4,9-дигидро-1*H*-нафто[2,3-*d*]имидазол-3-оксидов.

Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне. Структура и состав получаемых продуктов подтверждена данными РСА, масс-спектрометрии высокого разрешения, двумерной ЯМР-спектроскопией.

Результаты исследования автора полностью отражены в публикациях (3 статьи), а также прошли апробацию на конференциях различного уровня.

В качестве замечаний следует отметить не всегда удачную нумерацию исследуемых и получаемых продуктов; отсутствуют данные об использовании метода ЭПР, а также о количественном соотношении гидрокси- и N-оксидных таутомеров.

По своей актуальности, научной и практической значимости, достоверности результатов и выводов, работа Нуретдиновой Эльвирой Викторовной полностью соответствует требованиям к научно-квалификационной работе абзацу 2 пункта 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013г. №842.

Настоящая работа может быть рекомендована к представлению на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Рецензент:

Василевский Сергей Францевич,

главный научный сотрудник Лаборатории магнитных явлений ФГБУН Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН.

Почтовый адрес: 630090, Новосибирск, ул. Институтская 3.

Тел: 8 913 735 89 84 E-mail: vasilev@kinetics.nsc.ru

Профессор по специальности «органическая химия»,
доктор химических наук

Подпись Василевского С.Ф. удостоверяю
Ученый Секретарь ИХКГ СО РАН, к.ф.-м.н. Пыряева А.П.



[Handwritten signature]

подпись

дата

[Handwritten signature]

подпись

дата