

«УТВЕРЖДАЮ»
Ректор Дагестанского
национального университета,
академик Имомзода М.С.
31 августа 2015 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу **Курбановой Хапифы** «Синтез и свойства аллилпроизводных 2- и 4-гидроксибензальдоксимо и 2-циклопропилфенолов» представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03-органическая химия.

Одним из разделов органической химии, имеющих важное прикладное значение, является синтез и изучение физико-химических и биологических свойств азот- и алкенилсодержащих фенолов. Одним из методов синтеза аллилариловых эфиров и орто-аллилфенолов на их основе, а также модификация их структуры с целью получения новых биологически активных соединений являются Клайзена перегруппировка - миграция аллильной или замещенной аллильной группы в винилаллиловых или арилаллиловых эфирах с образованием C-аллильных производных.

Клайзена перегруппировка-[3,+3] - сигматропная перегруппировка. Относится к перициклич. реакциям, осуществляется внутримолекулярно через шести-р-электронное циклич. состояние и обладает высокой стереоселективностью.

Научное исследование Х. Курбановой посвящено систематическому синтезу и исследованию в условиях перегруппировки Клайзена производных 2- и 4- гидроксибензальдоксима, бензонитрилов и аллиловых эфиров 2-циклопропилфенола – являющиеся перспективными для создания на их основе новых биологически активных веществ и синтезов для точного органического синтеза.

Развитие синтетических работ в этом направлении диктуется также потребностью синтетических соединений, моделирующих биологически активные структуры. В связи с этим разработка универсальных методов синтеза некоторых новых производных 2- и 4- гидроксибензальдоксима, бензонитрилов и аллиловых эфиров 2-циклопропилфенола и их всестороннее изучение является актуальной задачей синтетической органической химии и химии стероидов.

Как известно, перегруппировка Клайзена удобный метод синтеза замещенных фенолов и ненасыщенных карбонильных соединений; применяется в синтезе сквалена, ювенильных гормонов и некоторых терпенов.

Следует отметить, что несмотря на большой объем выполненных исследований по синтезу и свойствам производных гидроксибензальдоксима, бензонитрилов и аллиловых эфиров 2-циклопропилфенола, многие аспекты по синтезу, превращениям, модификациям, методом замены функциональных групп и, тем более, поиску областей практического применения этих соединений оставались малоизученными.

Поставив своей задачей поиск и разработку эффективных и универсальных методов синтеза новых производных 2- и 4-гидроксибензальдоксима и аллиловых эфиров 2-циклопропилфенола и систематическое изучение химических превращений синтезированных стероидных систем, Х. Курбанова успешно решила её и получила результаты, имеющие фундаментальное значение, как для теоретической, так и для прикладной органической химии.

Одним из важных результатов данной работы является разработка способы синтеза, изучены физико-химические и биологические свойства новых кислород- и азотсодержащих функциональных производных 2- и 4-аллилоксибензальдоксимов и циклопропилфенолов, являющихся перспективными для синтеза новых органических соединений. Достоинством данных реакции является их универсальность, исходя из доступных реагентов с высоким выходом синтезирован широкий набор производных аллиловых эфиров 2- и 4-гидроксибензальдоксимов, бензонитрилов, бензилиден-4-аллилоксиацетофенонов и 2-циклопропилфенолов, являющихся перспективными в области синтеза новых органических соединений.

Автором разработан препаративный метод синтеза о-алкиловых и алкоксиметилловых эфиров 2- и 4-гидроксибензальдоксимов, бензонитрилов, бензилиден-4-аллилоксиацетофенонов и 2-циклопропилфенолов; установлена высокая стереоселективность сигматропной перегруппировки (исключительно в орто-положении) аллиловых эфиров 2- и 4-гидроксибензальдоксимов, бензонитрилов, бензилиден-4-аллилоксиацетофенонов и 2-циклопропилфенолов; на примере аллилфенолов различного строения проведено систематическое исследование данной реакции с целью определения ее синтетического потенциала.

Курбановой Х. впервые удалось провести систематическое исследование по синтезу и перегруппировка Клайзена аллиловых эфиров различным образом замещенных 2-циклопропилфенолов и бензилиден-4-аллилоксиацетофенонов. Примеров такого рода превращений в ряду аллиловых

эфиров 2-циклопропилфенолов до сих пор описано только для аллилового эфира 2-циклопропилфенола. Выявлено, что природа заместителя в ароматическом ядре, как обычно, существенно влияет на скорость аллильной перегруппировки.

Несомненной заслугой автора является изучение перегруппировки Клайзена на примере полученных аллилфенолов. Показаны эффективность и региоселективность термической перегруппировки аллилоксибензонитрилов при синтезе моно- и диаллильных производных 2- и 4-гидроксибензонитрилов. Показано, что перегруппировка Клайзена в ряду аллиловых эфиров бензилиденацетофенонов и циклопропилфенолов происходит при нагревании в N,N -диэтиланилине в течение 3 ч, существенно обуславливаясь природой ароматического заместителя. Изучение подобных реакции полезно в том, что продукты, содержащие гидроксильную группу, способны вступать в реакции ацилирования, окисления и восстановления, что открывает широкое возможности синтеза новых соединений, в том числе с предполагаемой биологической активностью.

Далее автором выявлено, что при синтезе аллиловых и алкоксиметильных эфиров алкоксиметилхлориды обладают аномально высокой нуклеофильной реакционной способностью в результате проявления « α -эффекта» атомом кислорода, соседствующим с нуклеофильным центром.

Наконец, хотелось бы отметить еще один результат, имеющий прикладное значение, связанный с исследованием возможных областей применения некоторых синтезированных соединений. Так, при изучении биологической активности полученных веществ, выявлены соединения, обладающие противомикробными свойствами.

Изучена антимикробная и фунгицидная активность синтезированных аллилфенолов, в ряду которых эти свойства наиболее выражены у *O*-алилового эфира 2-аллилокси-бензальдоксима, *O*-бутилового и *O*-пропоксиметильного эфиров 2-аллилоксибензальдоксима.

В результате выполнения настоящей работы автором синтезировано большое количество неописанных ранее в литературе соединений, для которых надежно определено строение с использованием как химических методов исследования, включающих встречный синтез, так и методов аналитической, тонкослойной и газожидкостной хроматографии, а главное методов ИК-, ПРМ-спектроскопии.

Экспериментальная часть выполнена на хорошем уровне, чувствуется критический подход автора к объяснению ожидаемых и наблюдаемых результатов.

Вклад автора состоит в анализе литературных данных, постановке задач, подготовке и проведении экспериментальной части, анализе и обработке полученных результатов, подготовке научных статей.

Следует отметить, что в диссертации соблюдены следующие принципы соответствия: полученные автором научные результаты соответствуют поставленным целям; содержание автореферата соответствует содержанию диссертации; содержания опубликованных работ соответствуют содержанию диссертации; тема диссертации соответствует научной специальности - 02.00.03-органическая химия.

Диссертация написана единолично, четко и профессионально, приведенные в ней рисунки и таблицы позволяют глубоко и наглядно ознакомиться с обсуждаемыми результатами. Диссертация содержит совокупность новых научных результатов и положений, выдвигаемых автором для публичной защиты, имеет внутреннее единство и свидетельствует о личном вкладе автора в науку. Выводы достаточно полно, и правильно отражают основные результаты, полученные в ходе выполнения, данного исследования.

Автореферат диссертации имеющиеся публикации в полной мере отражают научные положения, выносимые на защиту, и соответствуют основным идеям и выводам диссертации.

Результаты проведенного исследования и научные выводы могут быть использованы в научных работах в Институте химии АП РТ, на химических и биохимических кафедрах ТГУ, ТГНУ и ТГМУ им. Абуали-ибни Сино.

Тем не менее, при чтении автореферата и диссертационной работы Курбановой Х. возникли следующие замечания:

1. На стр. 44 показано образование нитрилов из алкилоксибензолдоксинов. В данном случае может частично образоваться нитрозосоединения.

2. На стр.63 говорится о термическом перегруппировке 3 – аллил – 2 аллилоксибензальоксида при котором реакция протекает бурно даже со взрывом. В данном процессе может произойти разложение оксида спонтанное с выделением газа NO заканчивающиеся взрывом.

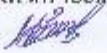

3. При получения о – эфиров 3,5 – диаллил – 2 – гидрокси – и 3,5 – диаллил – 4 – гидроксibenзонитриллов с методом алкилирования не учитывалось частичный гидролиз нитрильной группы до образования кислоты (соед. 76).

Сделанные замечания не затрагивают основных защищаемых положений и не снижают высокой оценки данной работы. Работа

выполнена на высоком научном уровне и представляет собой законченное исследование, в котором получены существенные научные результаты и определены перспективы синтетического использования большого количества впервые полученных соединений. По своему содержанию и объему диссертационная работа Курбановой Ханифы соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней, утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук, по специальности 02.00.03-органическая химия.

Отзыв обсужден на заседании кафедры органической химии химического факультета Таджикского национального университета 31-августа 2015г., протокол № 1 от 31 августа 2015г.

Отзыв составил:

Заведующий кафедры органической химии Таджикского национального университета, кандидат химических наук, доцент  Кодиров Мурод Зокирович
профессор кафедры органической химии Таджикского национального университета, доктор химических наук,  Халиков Ширинбек Халикович

Адрес: 734025, г. Душанбе, проспект Рудаки, 17, Таджикский национальный университет, химический факультет. E-mail: tgnu@mail.tj
тел: +992 737 722 17711

Подписи заведующий кафедры органической химии ТНУ, кандидата химических наук, доцента Кодирова Мурода Зокировича и профессора кафедры органической химии Таджикского национального университета, доктора химических наук Халикова Ширинбека Халиковича заверяю:

Начальник



Сироджиддини Эмомали