

„Badania nad syntezą i reaktywnością 2-nitrozodiaryloamin oraz nad ich wykorzystaniem w syntezie wielopierścieniowych związków heterocyklicznych, pochodnych fenazyny”.

Promotor: dr hab. Zbigniew Wróbel, prof. nadzw.

Autor: mgr Karolina Plichta

W pracy dokonano prób rozszerzenia wiedzy o mało rozpoznany sposób aromatycznego podstawienia wodoru aminami aromatycznymi biegnącego kosztem redukcji grupy nitrowej do nitrozowej. W tym celu podjęto badania niedawno poznanej reakcji syntezy *N*-arylo-2-nitrozoanilin z wykorzystaniem szerokiej gamy zróżnicowanych pod względem reaktywności nitroarenów i szeregu jedno i wielopierścieniowych amin aromatycznych. Umożliwiły one poszerzenie fragmentarycznej wiedzy na temat możliwości syntezy rozmaicie podstawionych w obu pierścieniach *N*-arylo-2-nitrozoanilin ze wskazaniem reakcji ubocznych, które można było wyeliminować. Rozwiązane także zostały niektóre problemy związane ze szczegółowym mechanizmem tej reakcji.

Otrzymanie szerokiej gamy *N*-arylo-2-nitrozoanilin pozwoliło na zbadanie ich reaktywności wobec czynników nukleofilowych, w szczególności reakcji nukleofilowego podstawienia grup nukleofugowych aktywowanych przez grupę nitrozową. W rezultacie ujawniona została szczególna łatwość z jaką następuje podstawienie nukleofilowe w *N*-arylo-2-nitrozoanilinach jak i wysoka *para*-regioselektywność tej reakcji, co dało podstawę do jej wykorzystania jako praktycznej metody przekształcania tych związków, poprzez substytucję podstawników halogenowych nukleofilami tlenowymi i azotowymi. Przeprowadzono także eksperymenty mające ujawnić źródła regioselektywności nukleofilowego podstawienia w 2-nitrozoanilinach.

Sąsiedztwo dwóch grup azotowych o przeciwnej reaktywności wykorzystano do regioselektywnego dobudowania nowego pierścienia heterocyklicznego na drodze wewnątrzcząsteczkowej cyklizacji prowadzącej do pochodnych fenazyny oraz jej aza- analogów. Zbadano przebieg reakcji w różnych warunkach, przeanalizowano jej mechanizm oraz reaktywność i regio- i chemoselektywności w aspekcie obserwowanej katalizy kwasami, zasadami oraz kwasami Lewisa. W oparciu o kilka wariantów opracowano oryginalne procedury syntezy prekursorów biologicznie ważnych związków, takich jak 1-, i 2-metoksyfenazyny, które pozwalają na ich otrzymanie z wydajnościami wyższymi niż metodami znanymi do tej pory.