



НТК «Інститут монокристалів» НАНУ Відділ органічної та біоорганічної хімії

ЗВІТ ЗА ПЕРШИЙ РІК АСПІРАНТУРИ ЗА ТЕМОЮ СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ НЕПРИРОДНИХ АЛЬФА-АМІНОКИСЛОТ ТА ЇХ ПОХІДНИХ

Доповідач:

О.В. Бурахов

Керівник:

д.х.н. проф., чл.- кор. НАН України

В.А. Чебанов

Онлайн-засідання хімсекції Вченої ради

2023

Освітня складова першого року аспірантури

Виповнена в повному обсязі:

1. Філософія науки та культури.

Складено іспит на відмінно.

2. Іноземна мова професійного спрямування для підготовки
аспірантів до рівня загальноєвропейського стандарту
володіння мовою C1.

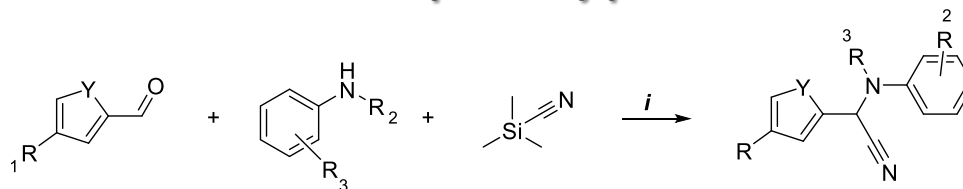
Складено іспит на добре.

Наукова складова першого року аспірантури

Мета

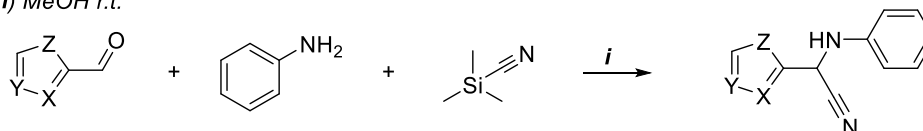
Вивчення нового [5.5] сігматропного перегрупування гетероциклічних N-ариламініонітрилів: розробка методології, визначення об'єктів які вступають у відповідне перегрупування, механізм перегрупування.

Наукова складова першого року аспірантури



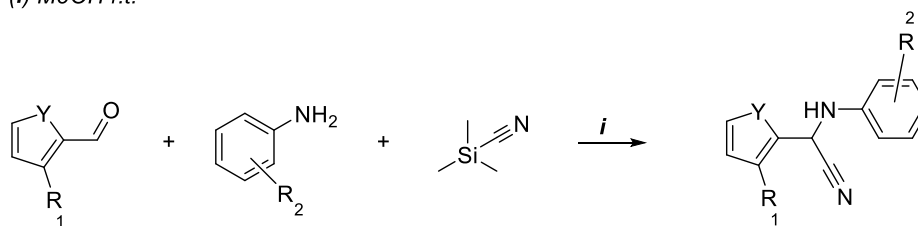
$Y = O, S$
 $R_1 = H, Me, Br, Cl$
 $R_2 = H, Me$
 $R_3 = H, Me, OMe, Cl$
 (i) MeOH r.t.

Yield = 65-90%



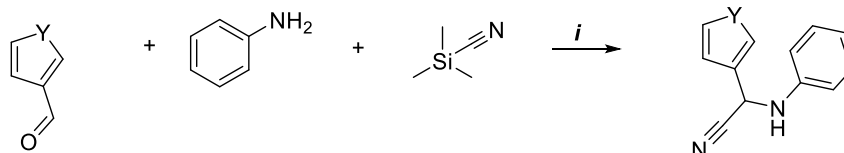
$X, Y, Z = N, S$
 (i) MeOH r.t.

Yield = 80-90%



$Y = O, S$
 $R_1 = H, Me, OMe, NHAc, COOMe, Cl$
 $R_2 = H, Me, OMe$
 (i) acid r.t.

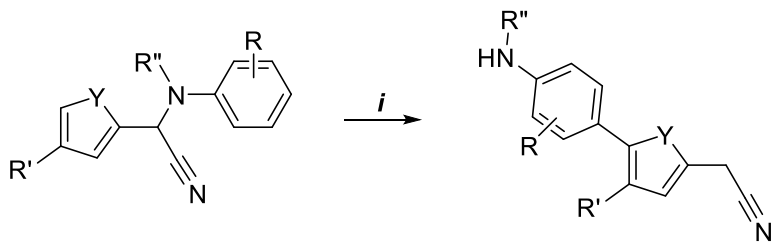
Yield = 50-90%



$Y = O, S$
 (i) MeOH r.t.

Yield = 80-90%

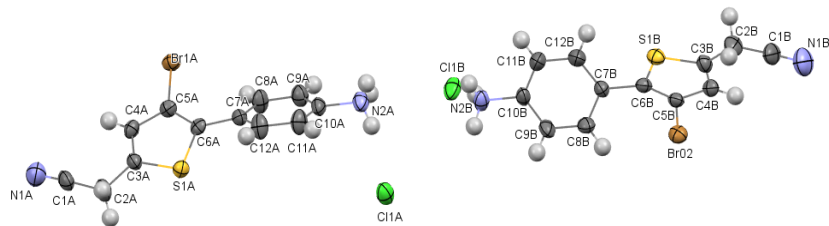
Перегрупування гетероциклічних N-арил амініонітрилів



Y= O, S.

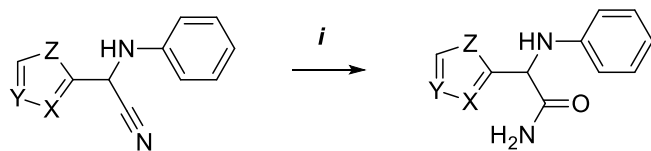
R =H, OMe, Cl; R'=H, Br, Me; R''= H, Me.

(i) H₃PO₄, r.t.



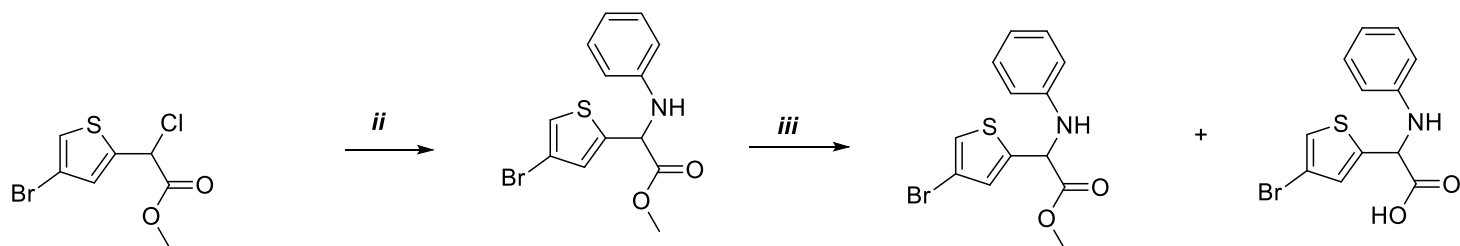
Y	R	R'	Time	Y%	comment
O	H	H	overnight	~75	
O	H	Br	overnight	~75	
O	2-OMe	H	overnight	~60	
O	3-OMe	H	overnight	~75	
O	2-Cl	H	overnight	~50	
O	3-Cl	H	overnight	~70	
O	2-OMe	Br	overnight	~60	
O	3-OMe	Br	overnight	~60	
O	4-Cl	H	overnight	0	Only starting material
S	H	Me	overnight	~80	
S	H	H	overnight	~65	
S	2-OMe	H	overnight	~65	
S	3-OMe	H	overnight	~65	
S	H	Br	overnight	~80	
S	2-OMe	Br	overnight	~65	
S	3-OMe	Br	overnight	~65	
S	2-Cl	Br	2 days r.t.	~60	
S	3-Cl	Br	2 days 60°C	~60	Low solubility
S	4-OMe	Br	overnight	~55	Another product
S	H	Cl	overnight	~70	
S	4-Cl	Br	overnight	0	Only starting material

Перегрупування гетероциклічних N-арил амініонітрилів

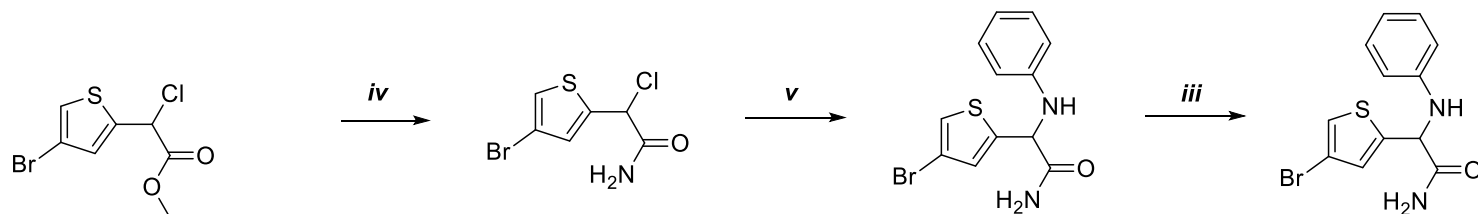


$X, Y, Z = CH, O, S$

Yield = 80-90%



Yield ~ 75%

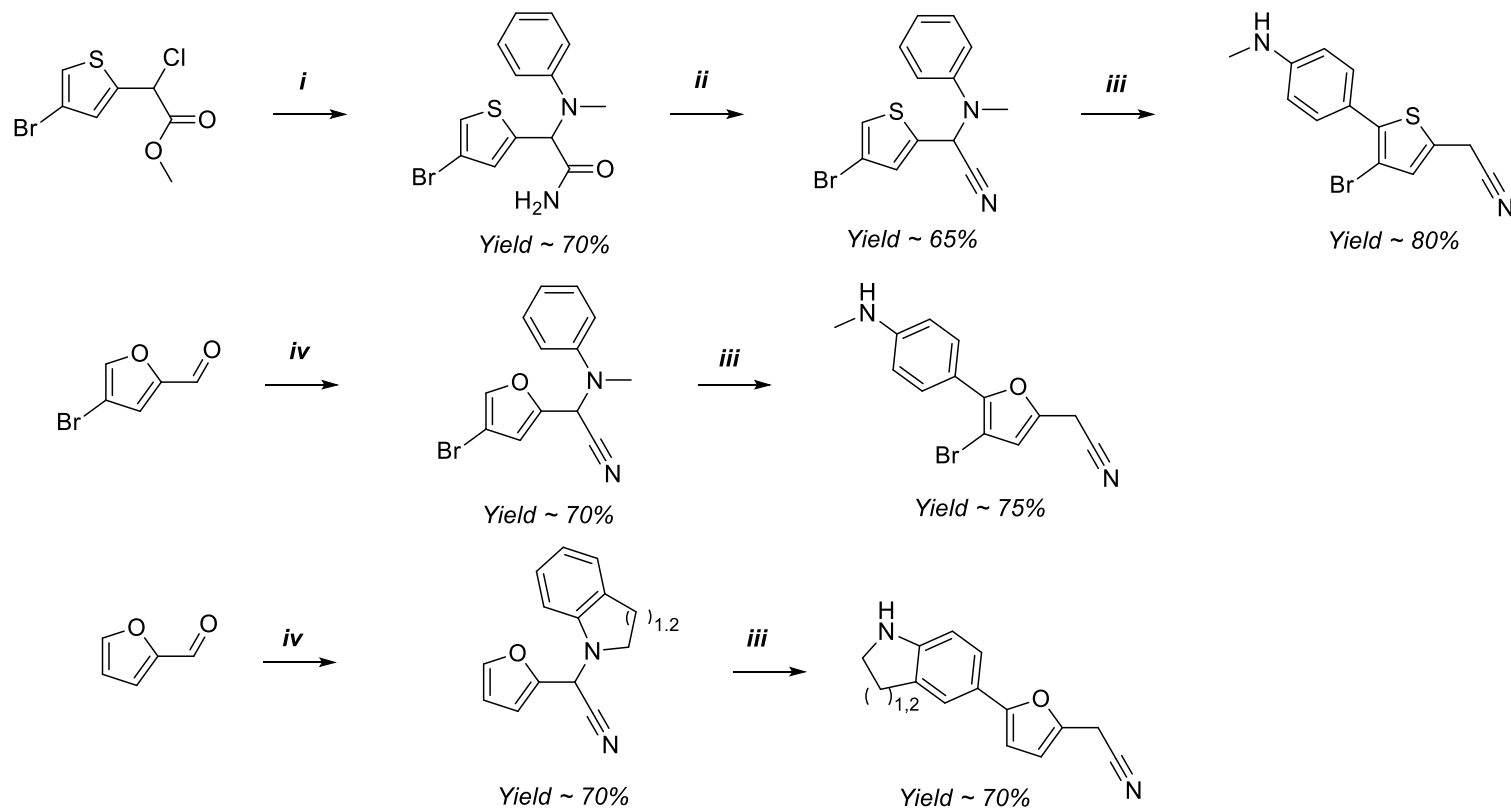


Yield ~ 70%

Yield ~ 80%

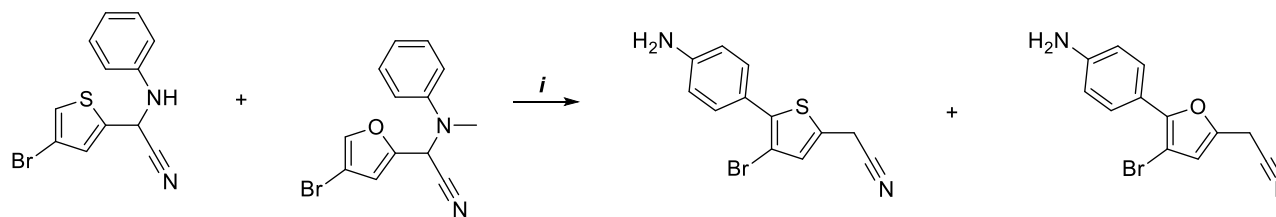
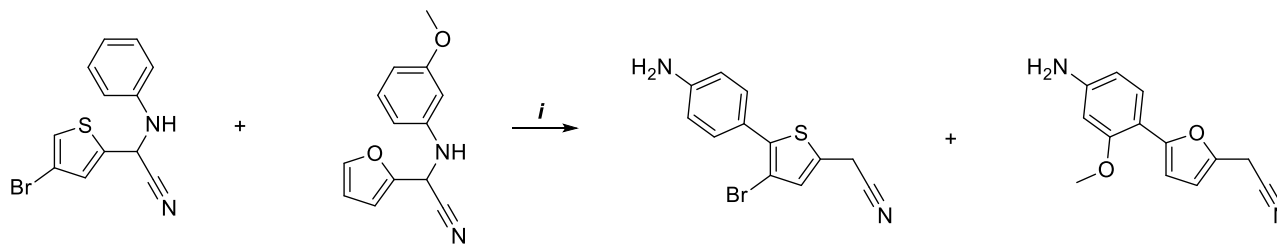
(i) H_3PO_4 , 65 C; (ii) $PhNH_2$, MeCN, r.t. ; (iii) acid, r.t.; (iv) NH_3 aq., MeCN r.t. 30 min; (v) $PhNH_2$.

Перегрупування гетероциклічних N-арил амініонітрилів



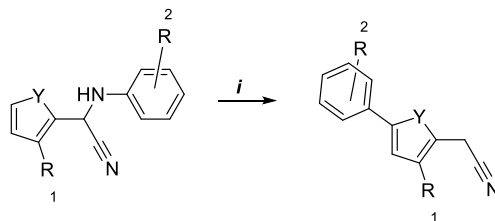
(i) PhNHMe, MeCN, r.t.; (ii) TFAA, ET_3N , DCM 0°C; (iii) acid, r.t.;
 (iv) PhNHMe, TMSCN, MeOH, r.t.

Перегрупування гетероциклічних N-арил амініонітрилів

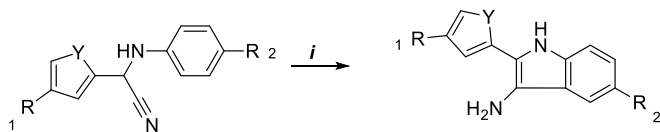


(i) acid, r.t.

Перегрупування гетероциклічних N-арил амініонітрилів

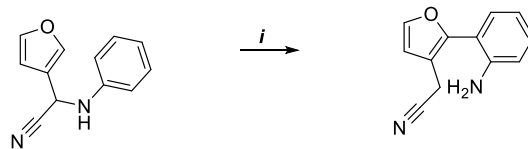


Y = O, S
 R1 = H, Me, OMe, NHAc, COOMe, Cl.
 R2 = H, Me, OMe.
 (i) acid r.t.



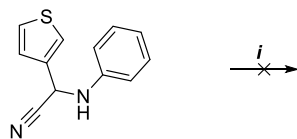
Y = O, S
 R1 = H, Br.
 R2 = Me, OMe.
 (i) acid r.t.

clarification structure in progress



(i) acid r.t.

clarification structure in progress



(i) acid r.t.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ

Оптимізована методологія синтезу вихідних амінінтрилів, розроблена методологія проведення нового [5.5] сігматропного перегрупування.

Синтезовані раніше не описані гетероціклічні сполуки з ортогональними функціональними групами.

Публікації

- Kolomoitsev, O. O.; Gladkov, E. S.; Kotlyar, V. M.; Pedan, P. I.; Onipko, O. V.; Buravov, O. V.; Chebanov, V. A. Efficient synthesis of imidazole and pyrimidine derivatives. *Chemistry of Heterocyclic Compounds* **2020**, 56 (10), 1329–1334. doi: 10.1007/s10593-020-02818-x.
- Готується до друку стаття в Synthesis

ТЕЗИ:

- Oleksandr Buravov, Tomak Victor , Valentyn Chebanov
" NOVEL [5.5]-SIGMATROPIC HETEROAROMATIC
REARRANGEMENT OF HETEROCYCLIC NARYLAMINONITRILES".
XIX НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ "ЛЬВІВСЬКІ ХІМІЧНІ ЧИТАННЯ–
2023" 29–31 травня 2023 року, Львів, Україна, P-145.

ДЯКУЮ ЗА УВАГУ!