

3. Гринцевич И. Б. Влияние структуры флавоноидов на их реакционную способность по отношению к α -гидроксиэтильным радикалам. Исследование методом стационарного радиолиза // Сахаровские чтения 2004 года: экологические проблемы XXI века. Минск, 2004. С. 197–199.
4. Гринцевич И. Б. Влияние флавоноидов на радиационно-индуцированные свободнорадикальные процессы // Сахаровские чтения 2003: экологические проблемы XXI века. Минск, 2003. С. 73–75.

СИНТЕЗ, УСТАНОВЛЕНИЕ КОНФИГУРАЦИИ И ПРИМЕНЕНИЕ НОВОГО ХИРАЛЬНОГО СИНТЕТИЧЕСКОГО СТРОИТЕЛЬНОГО БЛОКА

К. Н. Прохоревич

Структурное звено (*R*)-3-метил-5,5-диэтоксипентан-2-она (**2**) может быть полезным в синтезе ряда ценных соединений, в том числе феромонов. Мы применили энантиоселективное энзиматическое восстановление двойной связи α -метиленкетона **1** [1] пекарскими дрожжами *Saccharomyces cerevisiae* [2,3,4] и получили (*R*)- α -метилкетон **2** с ее > 98 % (Схема 1). Энантиомерный избыток был установлен путем превращения кетона **2** в смесь *эритро*- и *трео*- изомеров спирта **3** с последующим получением эфиров кислоты Мошера: рацемической формы **4** и индивидуального (*R*)-(+)-энантиомера **5** [5]. Спектр ^1H ЯМР эфира **4** с рацемической кислотой показал наличие четырех дублетов всех возможных диастереомеров (сигналы α -Me группы 0,957 м. д., 0,948 м. д., 0,904 м. д., 0,875 м. д.). Спектр эфира (*R*)-(+)-кислоты Мошера показал наличие лишь двух дублетов – *эритро*- и *трео*- диастереомеров эфира **5** (0,948 м. д., 0,875 м. д.). Интегральная интенсивность остаточных сигналов другой пары диастереомеров не превысила 1 %.

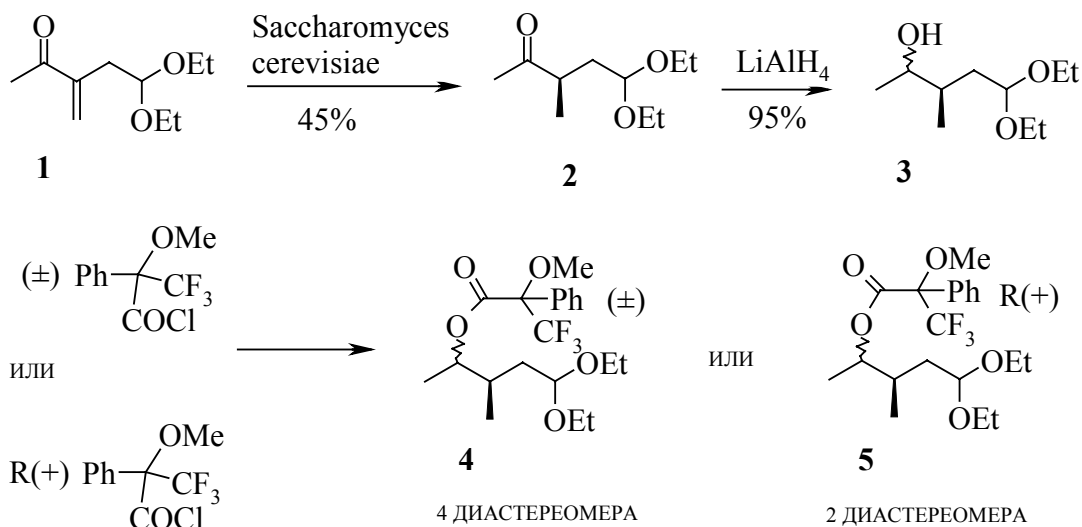
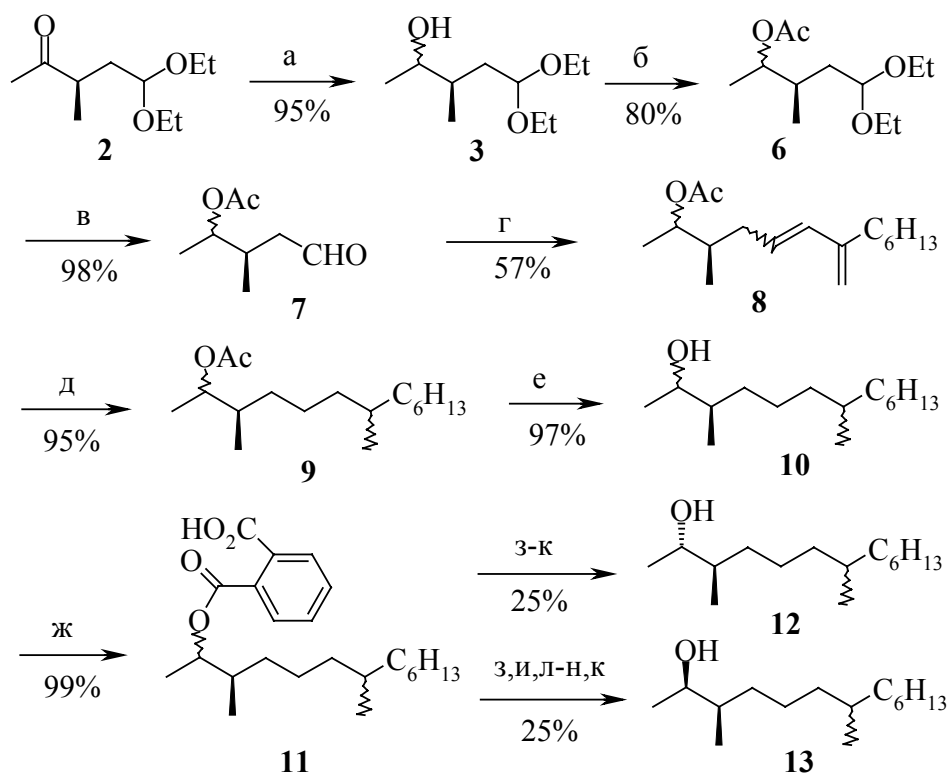


Схема 1

Применение этого хирального строительного блока и установление его абсолютной конфигурации показано на примере синтеза *трео*-(2*S*,3*R*,7*R/S*)-3,7-диметилтридекан-2-ола (**12**) и его диастереомера *эритро*-(2*R*,3*R*,7*R/S*)-3,7-диметилтридекан-2-ола (**13**) (Схема 2).

Восстановление карбонильной группы кетона **2** с последующим ацилированием спирта **3** и снятием ацетальной защиты сложного эфира **6** привело к альдегиду **7** [6]. Аллилбромид $\text{BrCH}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{C}_6\text{H}_{13}$, полученный согласно [7], был превращен в соль фосфония и введен в реакцию Виттига с альдегидом **7** [8]. Далее полученный диен **8** гидрировали до ацетата **9**, который расщепили LiAlH_4 до спирта **10**. Кислые фталаты диастереомерных спиртов **11** обрабатывали эквивалентным количеством (*S*)-(-)- α -фенилэтиламина [9,10] в ацетоне. Полученный осадок соли амина дважды перекристаллизовали из ацетона, выделили чистый кислый фталат, который гидролизовали метанольным раствором KOH с получением *трео*-**12** спирта. Сходным образом кислый фталат из маточного раствора соли амина обрабатывали эквивалентным количеством (*R*)-(+)- α -фенилэтиламина, осадок дважды перекристаллизовали и аналогично выделили диастереомерный *эритро*-**13** спирт.



а: LiAlH_4 ; б: AcCl , Et_3N ; в: $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, ацетон; г: $\text{Ph}_3(\text{Br})\text{PCH}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{C}_6\text{H}_{13}$, BuLi ;
 д: Pd/C , H_2 ; е: LiAlH_4 ; ж: $\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{O})_2$, Et_3N ; з: (*S*)- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$ и: кристаллизация;
 к: KOH ; л: HCl ; м: (*R*)- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$; н: кристаллизация.

Схема 2

Полученные индивидуальные *эритро*-**13** и *трео*-**12** спирты по данным ^1H ЯМР-спектроскопии содержали не более 1 % другого диастереомера [11], ^1H и ^{13}C спектры ЯМР сложного эфира (*R*)-(+)-кислоты Мошера и *трео*- спирта **12** оказались идентичными с таковыми у эфира (*R*)-(+)-кислоты Мошера и *трео*-(2*S*,3*R*,7*R/S*)-3,7-диметилтридекан-2-ола, синтезированного ранее другим методом [12].

Таким образом осуществлен синтез *эритро*-(2*R*,3*R*,7*R/S*)-3,7-диметилтридекан-2-ола (**13**) и *трео*-(2*S*,3*R*,7*R/S*)-3,7-диметилтридекан-2-ола (**12**), а также установлена (*R*)-конфигурация α -метилкетона **2**, что согласуется с литературными данными о сходных по строению продуктах энзиматического восстановления [2,3,4].

Ацетат и пропионат *трео*-(2*S*,3*R*,7*R/S*)-3,7-диметилтридекан-2-ола (**12**) являются эффективными аттрактантами обыкновенного соснового пилильщика *Diprion pini* L. – опасного вредителя хвойных лесов, склонного к массовому размножению [11].

Литература

1. Chevtchouk T. A., Isakov V. E., Kulinkovich O. G. Preparation of ketones from esters via substituted cyclopropanols. Application to the synthesis of ($\pm$)-iposenol, ($\pm$)-ipsdienol and amitinol, the components of aggregation pheromones of the *Ips* bark beetles. // Tetrahedron. 1999. 55. № 46. pp 13205–13210.
2. Sakai T., Matsumoto S., Hidaka S., Imajo N., Tsuboi S., Utaoka M. Asymmetric reduction of carbon-carbon double bonds of conjugated enones with fermenting bakers' yeast. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1991. 64. № 11. pp 3473–3475.
3. Anthonsen T., Hoff B. H., Hofsløkken N. U., Skattebøl L., Sundby E. Synthesis of 1,3-dithianes and 1,3-dithiolanes. Baker's yeast reduction and lipase-catalyzed resolution for synthesis of enantiopure derivatives. // Acta Chem. Scand. 1999. 53. pp 360–365.
4. Filho E. P. S., Rodrigues J. A. R., Moran P. J. S. Baker's yeast reduction of α -methyleneketones. // Tetrahedron: Asymmetry. 2001. 12. pp 847–852.
5. Dale J. A., Dull D. L., Mosher H. S. α -Methoxy- α -trifluoromethylphenylacetic acid, a versatile reagent for the determination of enantiomeric composition of alcohols and amines. // J. Org. Chem. 1969. 34. № 9. pp 2543–2549.
6. Sen S. E., Roach S. L., Boggs J. K., Ewing G. J., Magrath J. Ferric chloride hexahydrate: a mild hydrolytic agent for the deprotection of acetals. // J. Org. Chem. 1997. 62. № 19. pp 6684–6686.
7. Kozyrkov Yu. Yu., Kulinkovich O. G. A simple and efficient conversion of tertiary cyclopropanols to 2-substituted allyl halides. // Synlett. 2002. № 3. pp 443–446.
8. Tamura R., Saegusa K., Kakihana M., Oda D. Stereoselective *E* and *Z* olefin formation by Wittig olefination of aldehydes with allylic phosphorus ylides. Stereochemistry. // J. Org. Chem. 1988. 53. № 12. pp 2723–2728.
9. Дунина В. В., Рухадзе Е. Г., Потапов В. М. Получение и исследование оптически активных веществ. Учебное пособие. М., Изд-во Моск. ун-та, 1979. с. 296–298.
10. Ault A. *R*(+)- and *S*(-)- α -phenylethylamines. // Org. Syn. 1969. 49. pp 93–98.

11. Bergstrom G., Wassgren A.-B., Anderbrant O., Fagerhag J., Edlund H., Hedenstrom E., Hogberg H.-E., Geri C., Auger M. A., Varama M., Hansson B. S., Lofqvist J. Sex pheromone of the pine sawfly *Diprion pini* (Hymenoptera: Diprionidae): chemical identification, synthesis and biological activity. // *Experientia*. 1995. 51. pp 370–380.
12. Bekish A. V., Prokhorevich K. N., Kulinkovich O. G. Transformation of esters into allyl halides *via* substituted cyclopropanols. Application in the synthesis of (2*S*,3*R*,7*R/S*)-3,7-dimethyltridecan-2-yl acetate and propionate, sex attractants of pine sawfly *Diprion pini*. // В печати.

ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА

Т. Н. Шибайло

Хитозан – высокомолекулярный линейный полисахарид, построенный из остатков β-D глюкозамина с 1→4 связями между ними (рис. 1). Хитозан (ХТЗ) как самостоятельное соединение встречается в природе только в стенках некоторых грибов. Основная масса хитозана получается путем деацетилирования хитина под действием кислот, щелочей или ферментов[1]. Хитин – ежегодно возобновляемый биоресурс, занимающий второе место по распространенности в природе после целлюлозы, что делает его запасы практически не исчерпаемыми.

Уникальные свойства хитозана определяют чрезвычайно широкий спектр возможностей его применения в самых различных отраслях: как эффективного флокулянта катионного типа, технического адсорбента, сырья для изготовления пленочных материалов, мембран, «искусственной кожи», волокон. Применение хитозана в медицине связано с его антибактериальными свойствами. Так, полимерные материалы на основе хитозана используются в качестве перевязочных средств, капсул, покрытий медицинской техники. Хитозан используется в качестве энтеросорбента и радиопротектора.

Не смотря на уникальные возможности применения, материалы на основе хитозана имеют ряд недостатков, которые требуют устранения. К ним относятся: хрупкость, недостаточная прочность изделий, низкая эластичность, ограниченное набухание, которое может перейти в неограниченное, что затрудняет эксплуатацию в жидких средах.

Сравнительно небольшое использование хитозана и хитина в качестве волокон и пленок на данный момент связано с трудностью подбора подходящего растворителя. Особенно острой является эта проблема при попытке

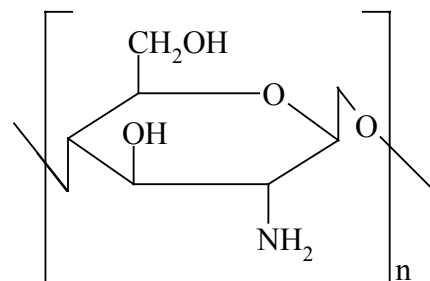


Рис. 1. Мономерное звено ХТЗ