

непосредственно на биологически значимые гидропероксиды липидов и гидропероксиды полиненасыщенных жирных кислот.

#### Библиографические ссылки

1. English D., Cui Y., Siddiqui R. A. Messenger functions of phosphatidic acid // Chem. Phys. Lipids. 1996. Vol. 80. P. 117–132.
2. Yang W., Stockwell B. Ferroptosis: death by lipid peroxidation // Trends Cell Biol. 2016. Vol. 26, № 3. P. 165–176.
3. Jahn M., Spiteller G. Oxidation of D-(-)-ribose with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and lipid hydroperoxides // J. Biosciences. 1996. Vol. 51. P. 870–876.
4. Aleksandrovski Y. A. Molecular mechanisms of the cross-impact of pathological processes in combined diabetes and cancer. Research and clinical aspects. // Biochem. (Moscow). 2002. Vol. 67, № 12. P. 1329–1346.
5. ГОСТ 18309-2014. Вода. Методы определения фосфорсодержащих веществ. М., 2015.
6. Jaganjac M., Tirosh O., Cohen G., Sasson S., Zarkovic N. Reactive aldehydes – second messengers of free radicals in diabetes mellitus // Free Radical Res. 2013. Vol. 47. P. 39–48.

### ДИЭТИЛАЦЕТАЛЬ 3-БРОММЕТИЛ-3-БУТЕНАЛЯ В СИНТЕЗЕ ФЕРОМОНА *Miltochrista calamina*

М. Ю. Новожилова, В. С. Масюк

Белорусский государственный университет, г. Минск;  
novzhik17@gmail.com, masiukvs@yandex.ru;  
науч. рук. – И. В. Минеева, канд. хим. наук, доц.

Стереоселективный синтез низкомолекулярных биорегуляторов (феромонов насекомых) является одной из актуальных задач, поскольку эффективность применяемых препаратов зависит от их стереохимической чистоты, а доступность используемых соединений из природных источников крайне низкая. Нами была разработана простая и эффективная схема синтеза феромона самок тростниковоцветной лишайницы, *Miltochrista calamina*, на основе удобного полифункционального строительного блока – диэтилацетала 3-бромметил-3-бутенала, доступного через циклопропанольные интермедиаты. В условиях реакции Барбье названный аллилбромид может быть превращен в соответствующий станнан, который в реакции асимметрического аллилирования позволит получить оптически активные продукты. Описанные превращения дают возможность получать ключевые интермедиаты для синтеза многих феромонов, содержащих гидроксильные группы и метильные фрагменты в углеродной цепи.

**Ключевые слова:** феромоны насекомых, *Miltochrista calamina*, энантиоселективный синтез, асимметрическое аллилирование, синтез лактонов, 2-замещенный аллилбромид.

Тростниковоцветная лишайница, *Miltochrista calamina* – это бабочка, относящаяся к роду медведиц из подсемейства лишайниц. Этот вид мед-

ведиц обитает в Японии и на Юго-Востоке России. Впервые половой феромон *Miltochrista calamina* был выделен в 2011 году из экстракта феромонной железы самок [1]. В ходе аналитических экспериментов было установлено, что полученный аттрактант представляет собой метилразветвленный вторичный спирт – 5-метилгептадеканол-7 (**1**). Группой под руководством Андо были синтезированы все возможные стереоизомеры соединения **1** и в ходе биологических испытаний было выявлено, что только (*5R,7R*)-изомер способен привлекать самцов данного вида [1].

Позже, в 2014 году, данной исследовательской группой была усовершенствована схема синтеза (*5R,7R*)-5-метилгептадеканола-7 (**1**) [2]. Однако предложенные Андо схемы синтеза не являются асимметрическими, а подразумевают получение ключевых интермедиатов в рацемической форме с последующим разделением изомеров при помощи высокоэффективной жидкостной хроматографии [2].

Разработанная нами схема синтеза 5-метилгептадеканола-7 (**1**) потенциально является первым энантиоселективным синтезом полового аттрактанта *Miltochrista calamina* (схема 1). Для синтеза феромона **1** нами был предложен подход, основанный на использовании оптически активного лактона **2**, который может быть получен при помощи реакции аллилирования с участием аллилстаннана **3** и ундеканала (**4**). Станнан **3** в свою очередь может быть синтезирован из диэтилацеталь 3-бромметил-3-бутенала (**5**) в условиях реакции Барбье, а аллибромид **5** получали из этилового эфира 3,3-диэтоксипропионовой кислоты (**6**) по известной методике [3].

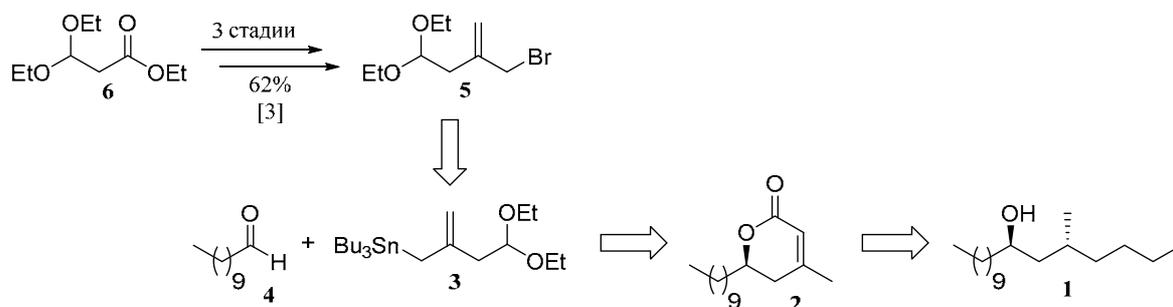


Схема 1

Предварительные исследования были проведены на рацемических субстратах. Нами был осуществлен синтез гомоаллилового спирта **7** реакцией аллилирования по Барбье ундеканала (**4**) аллилбромидом **5**. Альдегид **4** был получен окислением ундеканола (**8**) пиридиний хлорхроматом по стандартной методике. Полученный спирт **7** в присутствии ката-

литических количеств *para*-толуолсульфонокислоты был превращен в циклический ацеталь **9**, который затем был подвергнут гидролизу под действием ППТС в системе ацетон-вода с образованием лактола **10**. Циклический полуацеталь **10** был окислен пиридиний хлорхроматом до лактона **11**. Последующая изомеризация двойной связи в присутствии триэтиламина приводила к образованию ключевого лактона **12**, который далее был восстановлен боргидром натрия в присутствии гексагидрата хлорида никеля и борной кислоты до лактона **13**. Данный лактон был вовлечен в реакцию циклопропанирования по Кулинковичу в присутствии 10 эквивалентов этилмагний бромид с образованием циклопропанола **14**. Полученный циклопропанол при помощи реакции Кижнера-Вольфа был превращён феромон ( $\pm$ )-**1** (схема 2). Суммарный выход целевого соединения составил 3,4 % на 11 стадий.

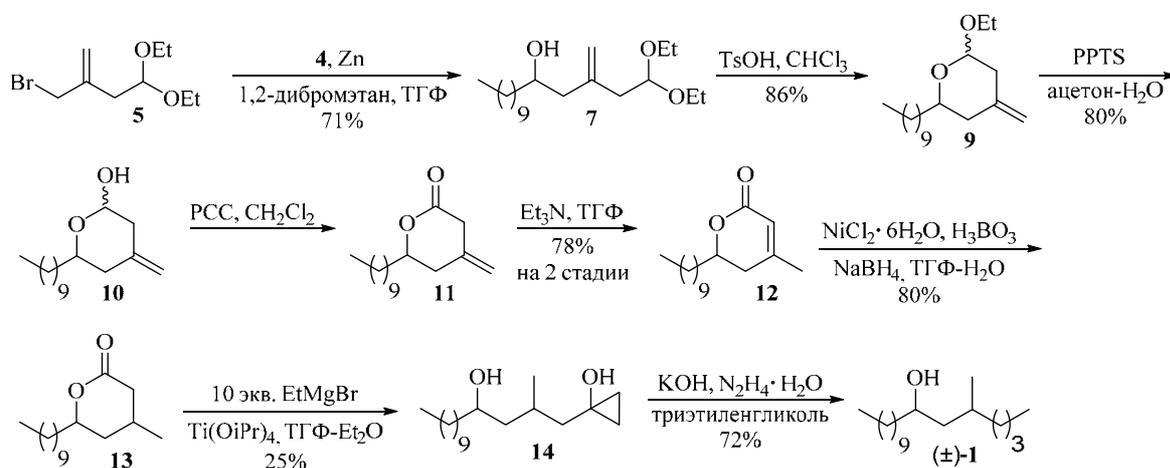


Схема 2

Далее нами был получен гомоаллиловый спирт **15** в оптически активной форме реакцией асимметрического аллилирования по Кеку [4] с использованием аллилстаннана **3**, который был синтезирован из аллилбромида **5** (схема 3). Ненасыщенный хиральный лактон **2** возможно синтезировать из спирта **15** последовательными реакциями циклизации, гидролиза, окисления и изомеризации двойной связи. Диастереоселективное восстановление соединения **2** приведет к образованию насыщенного лактона **16**, из которого по вышеописанной схеме можно получить целевой феромон **1** в асимметрической форме.

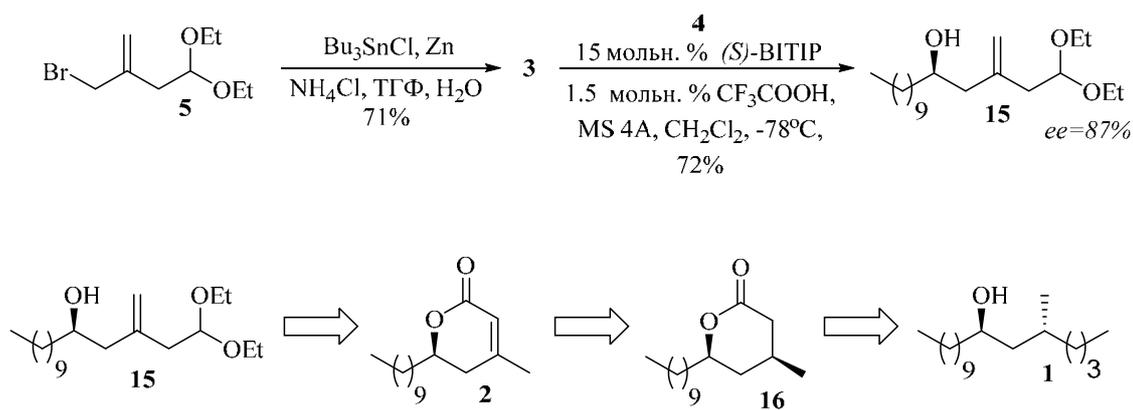


Схема 3

Структуры всех полученных соединений были подтверждены методами  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР и ИК спектроскопии.

### Библиографические ссылки

1. Yamakawa R. (5R, 7R)-5-Methylheptadecan-7-ol: a novel sex pheromone component produced by a female lichen moth, *Miltochrista calamina*, in the family Arctiidae // *Tetrahedron Letters*. 2011. Т. 52, № 44. С. 5808–5811.
2. Muraki Y. Synthesis and Field Evaluation of Stereoisomers and Analogues of 5-Methylheptadecan-7-ol, an Unusual Sex Pheromone Component of the Lichen Moth, *Miltochrista calamina* // *Journal of chemical ecology*. 2014. Т. 40, № 3. С. 250–258.
3. Минеева И. В., Кулинкович О. Г. Получение метил 3-бромметил-3-буте-ноата и его реакции с альдегидами и трибутилхлорстаннаном в присутствии цинка // *Журн. орган. химии*. 2008. Т. 44, № 9. С. 1277–1282.
4. Keck G. E., Tarbet K. H., Geraci L. S. Catalytic asymmetric allylation of aldehydes // *Journal of the American Chemical Society*. 1993. Т. 115, № 18. С. 8467–8468.

## RESPONSE BEHAVIOR OF $\text{H}^+$ – SELECTIVE MEMBRANE ELECTRODE BASED ON AMINATED POLY(VINYLCHLORIDE)

A. V. Siamionau

*Belarussian State University, Minsk; Ands831@gmail.com;*  
*scientific supervisor – V. V. Egorov, PhD, professor; Ya. B. Akayeu, PhD*

The synthesis of aminated poly(vinylchloride) and its application as a component of pH sensitive membrane electrode are discussed. Potentiometric titration was used to determine the effectiveness of amination. The new electrode demonstrates Nernstian response in the pH range 3,5 – 8,7 with a 50,1 mV/pH slope. The electrode performance makes it a promising tool for various biomedical applications.

**Key words:** Ion-selective electrode, aminated PVC, pH determination, potentiometry, measuring range.

pH-sensitive ion-selective membrane electrodes based on different amines as neutral carriers possess a number of advantages over the conventional glass