

Лаборатория химии окислительных процессов важнейшие 2017 г.

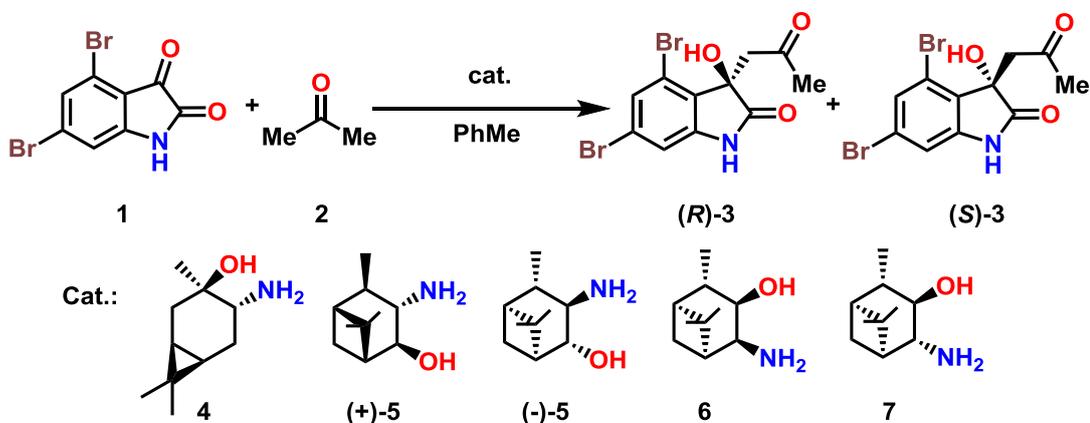
1. β -Аминоспирты на основе 3-карена и α -пинена – новый тип хиральных органокализаторов асимметрической альдольной реакции 4,6-дибромизатина с ацетоном.

Исполнители: м.н.с. Банина О.А., к.х.н., с.н.с. Судариков Д.В., к.х.н., с.н.с. Фролова Л.Л.

Руководитель: зав. отделом органического синтеза, химии и технологии растительных веществ член-корр. РАН Кучин А.В.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН

β -Аминоспирты, синтезированные на основе α -пинена и 3-карена (4-7), впервые предложены в качестве хиральных органокализаторов асимметрической альдольной реакции 4,6-дибромизатина **1** с ацетоном **2**, продуктом которой является ингибитор промиелоцитарных лейкозных клеток человека HL-60 Convolutamydine A **3**. В условиях катализа β -аминоспиртами карановой и пинановой структуры в среде толуола (*R*)- и (*S*)-изомеры Convolutamydine A получены с энантиомерной чистотой до 90%.
ЖОрХ. 2017. Т. 53(3). С. 338-345.



5 мольн.% 4	20 мольн.% (+)-5	5 мольн.% (-)-5	20 мольн.% 6	20 мольн.% 7
72 ч	20 ч	72 ч	72 ч	20 ч
20°C	20°C	20°C	20°C	20°C
Выход 75%	Выход 62%	Выход 86%	Выход 90%	Выход 79%
(<i>R</i>)-3	(<i>S</i>)-3	(<i>R</i>)-3	(<i>R</i>)-3	(<i>R</i>)-3
<i>ee</i> 80%	<i>ee</i> 83%	<i>ee</i> 90%	<i>ee</i> 69%	<i>ee</i> 63%

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-03-09352 А).

- 2. Изучены реакции окисления терпеновых тиолов ментановой, изоборнановой, карановой и пинановой структур диоксидом хлора. Установлены закономерности окисления в зависимости от структуры субстрата, природы растворителя, порядка смешения реагентов и мольного соотношения реагирующих веществ. Получен ряд новых S-, O-содержащих терпеноидов: ди-, трисульфидов, тиолсульфонатов, сульфинил-, сульфонилхлоридов, сульфоновых кислот, эфиров сульффиновых и сульфоновых кислот. Установлена антимикробная активность тиолсульфонатов гидроксипинановой структуры в отношении *Candida albicans*, *Staphylococcus aureus* и *Cryptococcus neoformans*.**

Исполнители: к.х.н. н.с. Гребенкина О.Н., к.х.н. с.н.с., Лезина О.М.

Руководитель: зав. лаборатории окислительных процессов д.х.н. Рубцова С.А.

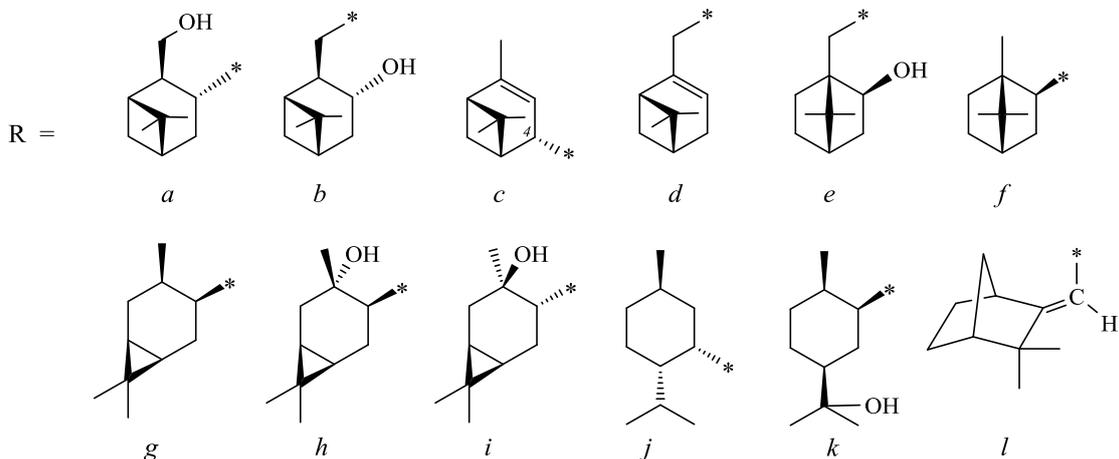
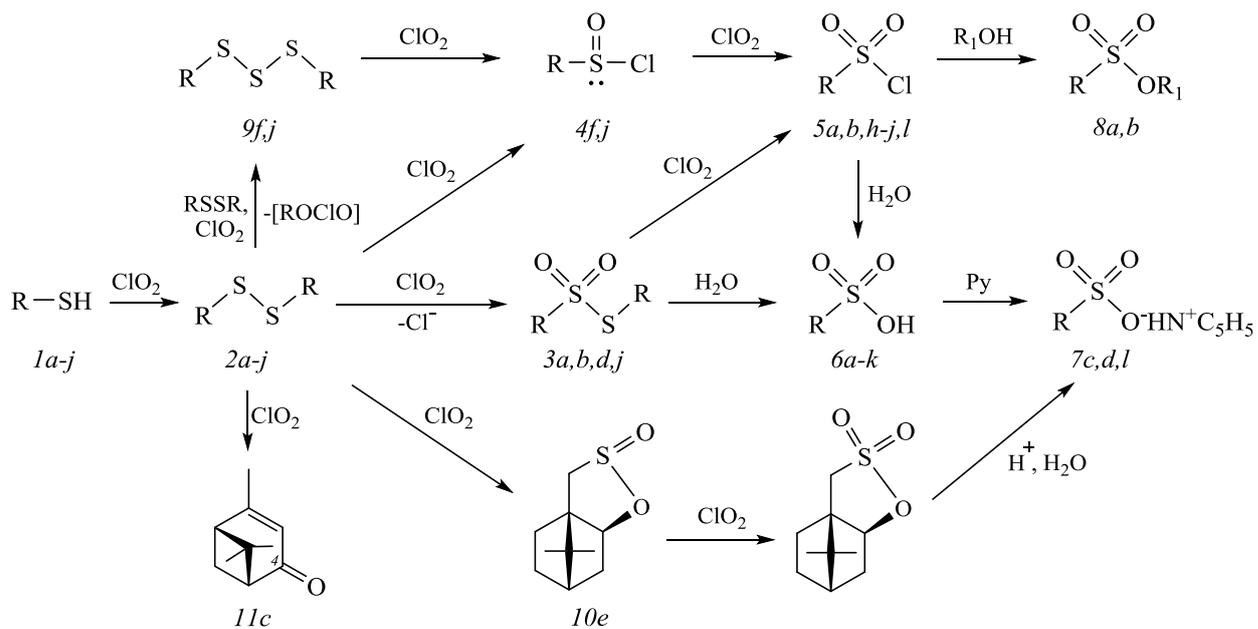
Институт химии Коми НЦ УрО РАН

При окислении монотерпеновых тиолов диоксидом хлора увеличение мольного количества окислителя приводит к поэтапному образованию продуктов с нарастающей степенью окисления серы: дисульфиды (2) – тиолсульфонаты (3) – сульфин- (4) – сульфохлориды (5) – сульфоокислоты (6), их соли (7) или эфиры (8) (схема). Недостаток окислителя в реакционной смеси приводит к накоплению хлорированных продуктов.

Выявлена зависимость направления реакций монотерпеновых тиолов *1a-j* с диоксидом хлора от структуры субстрата. Для монофункциональных неоментан- и изоборнантиолов *1f,g* характерна реакция полисульфуризации с образованием в качестве основного продукта трисульфидов *8f,g*; реакции изоборнановых тиолов *1e,f* отличаются от пинановых *1a-d* высокой стереоселективностью в отношении сульфинильных производных *4f, 9e*; для изоборнанового гидрокситиола характерно замыкание цикла с образованием единственного S_S -диастереомера сульфина *8e*; для реакций карановых тиолов *1g-i* характерно раскрытие пропанового цикла *6k*, а для изоборнанового гидрокситиола *1e* – камфеновая перегруппировка; наличие в *транс*-вербентиоле двойной связи приводит к образованию вербенона *10c*.

Показано влияние природы растворителя на селективность и направление реакции: кислот *6a-k*, предотвращают кислотно-катализируемые перегруппировки в реакциях карановых тиолов *1g-i* и изоборнанового гидрокситиола *1e* с диоксидом хлора.

1. *ЖОрХ.* – 2017. – 6. – с. 844-852.
2. *Pure Appl. Chem.* – 2017. – V. 89. – № 10. – p. 1374-1402.



$R_1 = Me, Et, i-Bu$

3. Осуществлен синтез новых кариофиллановых тиосесквитерпеноидов и изучена их антиоксидантная и мембранопротекторная активности.

Исполнители: аспирант Гырдымова Ю.В., с.н.с. к.х.н. Судариков Д.В.

Руководитель: зав. лаборатории окислительных процессов д.х.н. Рубцова С.А.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН

Впервые регио- и диастереоселективно получены кариофиллановые тиолы, сульфиды, ди- и бис-сульфиды с выходами до 80%. Разработан способ изомеризации эпоксидных кариофиллановых тиола и дисульфида до аллиловых производных. Проведен скрининг биологической активности полученных веществ. Выявлено, что высокую антиоксидантную активность проявляют дисульфиды, а наибольшую мембранопротекторную активность – 4,5-эпоксикариофилл-9-илметантиол, практически полностью ингибирующий гемолиз эритроцитов крови лабораторных мышей.

1. *ЖОрХ*. 2017. Вып. 53, № 6. С. 837–843 (DOI: 10.1134/S1070428017060070).
2. *Mend. Comm.* 2017. 27. 476-478. DOI: 10.1016/j.mencom.2017.09.01.
3. *Chemistry & Biodiversity*. 2017. 14. P. 1700296. DOI: 10.1002/cbdv.201700296.