

способность образовывать комплексные соединения с металлами в меньшей степени зависит от кислотности среды [3].

Присутствующие в растворе катионы Fe^{3+} наиболее заметно (в 6–11 раз) снижает сорбцию ^{241}Am гумусовыми препаратами. По-видимому, это связано с высокой склонностью катионов Fe^{3+} к образованию комплексных соединений с компонентами гумусовых препаратов. Увеличение при pH 5,5 концентрации катионов Ca^{2+} от 10 до 40 ммоль/л также приводит к уменьшению коэффициента сорбции америция, но не более чем в 1,5 раза. Изменение при pH 5,5 концентрации K^+ в растворе от 5 до 50 ммоль/л практически не оказывает влияния на величину коэффициента сорбции америция гумусовыми препаратами. Во всех случаях сорбционная способность препаратов по отношению к ^{241}Am остается значительно выше, чем почв.

В результате исследования показано, что все изученные гумусовые препараты обладают значительными резервами в отношении закрепления ^{241}Am и при их внесении в почвы (особенно минеральные) могут ограничивать подвижность и биологическую доступность радионуклида растениям.

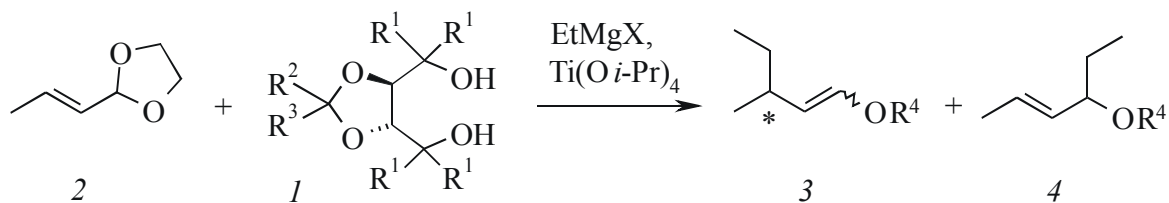
Литература

1. Sokolik G. A., Ovsyannikova S. V., Kimlenka I. M. Soil organic matter and migration properties of $^{239,240}\text{Pu}$ and ^{241}Am in solid phase-interstitial soil solution system. // Radioprotection – colloques. 2002. Vol. 37. P. 259–264.
2. Соколик Г. А., Овсянникова С. В., Кимленко И. М. Влияние органических компонентов на состояние плутония и америция в почвах и почвенных растворах. // Радиохимия. 2003. Т. 45, № 2. С. 160–164.
3. Kim J.I., Buckau G., Bryant E. & Klenze R. Complexation of americium (III) with humic acids of different origin. // Radiochimica Acta. 1991. V. 52 – 53, P. 49 – 55.

РЕАКЦИИ ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ ЭТИЛЕНАЦЕТАЛЯ КРОТОНОВОГО АЛЬДЕГИДА И МЕТИЛОВОГО ЭФИРА 4-ХЛОРМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ АЛКОКСИТИТАНАЦИКЛОПРОПАНОВЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Ю. А. Коник, Ю. Ю. Кожемякин, Д. Г. Кананович, В. Е. Исаков

При действии алкилмагниихалогенидов на алкоксиды титана (IV) генерируются алкоксититанацклопропановые реагенты, взаимодействие которых с ненасыщенными субстратами является удобным методом получения ряда ценных синтетических продуктов [1]. Разработка энантиоселективных вариантов осуществления таких превращений с использованием хиральных катализаторов на основе алкоксидов титана(IV) позволит существенно расширить область их синтетического применения.



X= Cl, Br, I

1a: R¹ = Ph, R² = R³ = Me; 1b: R¹ = Me, R² - R³ = -(CH₂)₅-;

1c: R¹ = Me, R² = R³ = Me; 1d: R¹ = Ph, R² - R³ = -(CH₂)₅-;

1e: R¹ = *p*-Me-C₆H₄, R² = R³ = Me

Схема 1

Мы изучили возможность осуществления реакций энантиоселективного аллильного этилирования [2] и циклопропанирования [1] путем их проведения в присутствии α,α,α',α'-тетраарил-1,3-диоксолан-4,5-диметанолов (таддолов) 1.

В качестве модельного субстрата в реакции аллильного этилирования использовали ацеталь 2. Выбор этого объекта обусловлен эффективным протеканием реакции в присутствии каталитических количеств изопророксида титана(IV) [3] и образованием метилразветвленного продукта 3, который может быть применен в синтезе ряда биологически активных соединений.

Так, обработка ацеталя 2 2.5 эквивалентами этилмагнийбромида в присутствии изопророксида титана(IV) (10 мольн. %) и таддола 1a (10 мольн. %) в диэтиловом эфире с выходом 83% (по ЯМР) приводила к (*S*)-эфиру енола 3 (*транс*-/*цис*- = 17 : 1, *ee* 48%) (схема 1). Соотношение *цис*- и *транс*-изомерных олефинов 3 определяли по ¹H ЯМР спектрам, а конфигурацию хирального центра и энантиомерный избыток устанавливали способом, описанным в работе [4]. Среди различных этилмагнийгалогенидов наиболее эффективным в данном превращении было применение этилмагнийбромида. Варьирование растворителя, температурного режима, времени добавления, порядка смешивания и концентрации реагентов не позволило получить стереохимически более чистый продукт (*S*)-3.

Таблица 1

Содержание и стереоизомерный состав олефинов 3 и 4 в продуктах реакции этилмагнийбромида с ацеталем 2 в присутствии 10 мольн. % изопророксида титана(IV) и таддолов 1a–d

Таддол	Содержание 3, (%)	Содержание 4, (%)	<i>Транс</i> -/ <i>цис</i> -3, (%)	<i>ee</i> 3, (%)
1a	83	3	17 : 1	48
1b	78	1	2.5 : 1	24
1c	70	0	1.5 : 1	14
1d	80	6	30 : 1	44
1e	76	3	20 : 1	40

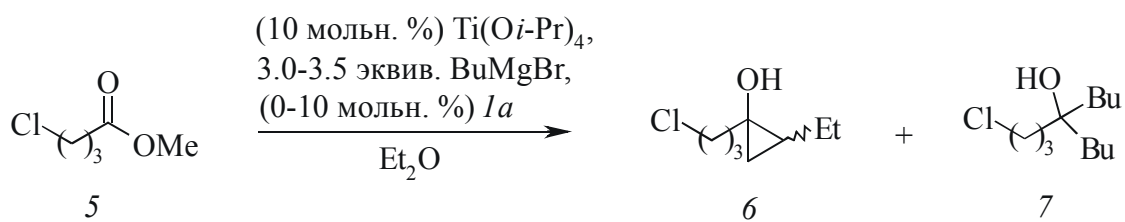


Схема 2

Проведение реакции аллильного этилирования в присутствии таддолов *Ib-d* также приводило к (*S*)-олефину *3*, причем энантиомерный избыток в этих случаях не превышал 35% (табл. 1).

Взаимодействие эфиров карбоновых кислот с замещенными титана-циклопропановыми реагентами, которые генерируются при действии высших гомологов этилмагнийгалогенидов на алкоксиды титана(IV), приводит к 1,2-дизамещенным циклопропанолам – ценным полупродуктам органического синтеза [1].

Взаимодействие метилового эфира *5* с бутилмагнийбромидом в присутствии 10 мольн. % изопропоксида титана(IV) с выходом 73% и хорошей *цис*-диастереоселективностью (*цис*- / *транс*- = 5.6 : 1) приводит к диастереомерным циклопропанолам *6* (схема 2, табл. 2). При проведении превращения в присутствии 10 мольн. % таддола *Ia* выход циклопропанолов *6* заметно снизился и основным продуктом являлся третичный спирт *7*, причем изменение температурного режима реакции не привело к существенному увеличению выхода соединений *6*. Следует отметить, что добавка таддола *Ia* вызывала также заметное снижение *цис*-диастереоселективности реакции (табл. 2).

Анализ ^1H ЯМР спектров 2-метокси-3,3,3-трифтор-2-фенилпропионатных производных циклопропанола *цис*-*6* (эфиров Мошера) показал отсутствие энантиоселективности.

Рассматривая возможные причины отсутствия энантиоселективности в этом превращениях мы предположили, что циклопропанирование сложных эфиров алкоксититана-циклопропановыми реагентами с заместителями, способными к дополнительной координации с атомом

Таблица 2

Циклопропанирование сложного эфира *5* бутилмагнийбромидом в присутствии 10 мольн. % изопропоксида титана(IV) и таддола *Ia*

Таддол	Температура	Содержание продуктов, (%)		<i>Цис</i> -/ <i>транс</i> - <i>6</i>	<i>ee 6</i> , (%)
		<i>6</i>	<i>7</i>		
--	20°C	73	0	5.6:1	-
<i>Ia</i>	20°C	18	78	1.2:1	0
<i>Ia</i>	65°C ^a	27	56	2.8:1	0
<i>Ia</i>	-80°C	0	75	-	-

Примечание: ^a Реакцию проводили в тетрагидрофуране

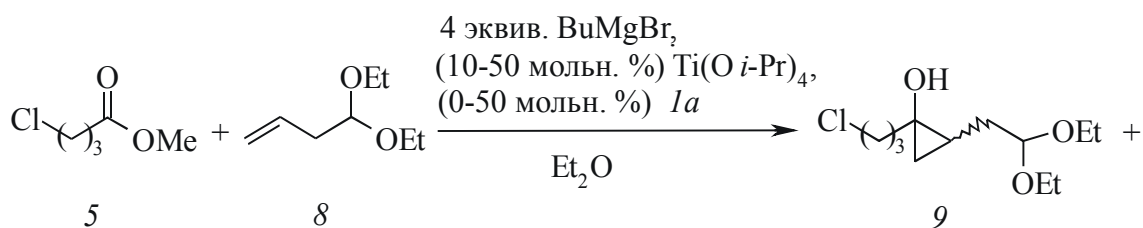


Схема 3

титана, может оказать заметное влияние на энантиоселективность реакции. Такие алкоксититанацклопропановые реагенты генерируются при проведении реакции в присутствии функционально замещенных олефинов [1]. Так, обработка эквимольной смеси метилового эфира 5 и 4,4-диэтоксидбутена (8) бутилмагнийбромидом в присутствии 10 мольн. % изопропоксида титана(IV) преимущественно приводила к циклопропанолам 6, а целевые циклопропанола 9 образовывались с выходом 28% (схема 3, табл. 3). При использовании больших относительных количеств изопропоксида титана(IV) (50 мольн. %) содержание побочных продуктов 6 в реакционной массе снизилось, а выход соединений 9 составил 50% (табл. 3). *Цис*- и *транс*- изомерные продукты 9 при проведении реакции в присутствии 50 мольн. % татдола 1a образовывались в соотношениях близких к эквимольным, тем не менее, анализ стереоизомерного состава *цис*-циклопропанола 9 с помощью 2-метокси-3,3,3-трифтор-2-фенилпропионатных производных показал наличие 30% избытка одного из энантиомеров.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о перспективности дальнейших исследований направленных на поиск хиральных лигандов для разработки энантиоселективных вариантов реакций аллильного этилирования и циклопропанирования.

Таблица 3

Гидроксициклопропанирование олефина 8 в присутствии 10-50 мольн. % изопропоксида титана(IV) и татдола 1a

Татдол	Ti(Oi-Pr) ₄ , (мольн. %)	Содержание продуктов, (%)		Цис-/транс-9	ее 9, (%)
		9	6		
-	10	28	55	3:1	-
-	50	50	5	9:1	-
1a	50	50	28	1:1	30

Литература

1. Кулинкович О. Г. Алкилирование производных карбоновых кислот диалкоксититанацклопропановыми реагентами // Изв. Акад. Наук. Сер. Хим. 2004. № 5. С. 1022-1043.

2. *Kulinkovich O. G., Epstein O. L., Isakov V. E., Khmel'nitskaya E. A.* Regioselective carbon-carbon bond formation in titanium mediated reaction of ethylmagnesium bromide with allylic alcohols and allylic ethers // *Synlett*. 2001. № 1. P. 49–52.
3. *Матюшенко Е. А.* Реакции 2-винилтетрагидрофурана и его высших гомологов с диалкоксититанацклопропановыми реагентами: Дис. к-та хим. наук. Мн., 2005.
4. *Исаков В. Е.* Регио- и стереоселективные реакции диалкоксититанацклопропанов с аллиловыми спиртами и родственными им соединениями: Дис. к-та хим. наук. Мн., 2006.

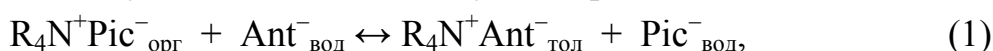
АНИОНООБМЕННАЯ ЭКСТРАКЦИЯ АНТИБИОТИКОВ

О. И. Кукса, Е. Г. Потапенко, Е. Е. Трофименко

Жидкостная экстракция является одним из наиболее эффективных методов извлечения веществ из водных растворов. Анионообменные экстракционные системы на основе моно- и бис-четвертичных аммониевых солей (ЧАС) в несмешивающихся с водой органических растворителях широко используются для извлечения анионов и проведения экстракционно-фотометрических и потенциометрических измерений [1].

Одним из путей повышения эффективности и селективности ионообменного экстракционного извлечения является введение в фазу экстрагента электрофильного компонента – сольватирующей добавки, в качестве которой эффективны трифторацетильные производные общей формулы $R-C_6H_5-CO-CF_3$ [2,3]. Эффективность добавки можно оценить по значению суммы констант Гаммета $\Sigma\sigma$ [4].

Данная работа посвящена исследованию влияния различных сольватирующих добавок на анионообменную экстракцию карбоксилатов – β -лактамных антибиотиков бензилпенициллина, ампициллина, оксациллина (ряд пенициллина) и цефазолина (ряд цефалоспоринов). Исследовалась система $TNODA^+Pic^-$ (толуол)/ антибиотик (вода), соотношение фаз 1:1. В этой системе устанавливалось следующее равновесие:



которое характеризуется константой обмена:

$$K_{Pic^-}^{Ant^-} = \frac{[Pic^-]^2}{(C_{0,R_4N^+Pic^-} - [Pic^-])(C_{0,Ant^-} - [Pic^-])}, \quad (2)$$

где $[Pic^-]$ – равновесная молярная концентрация красителя в водной фазе; $C_{0,R_4N^+Pic^-}$ и C_{0,Ant^-} – исходные молярные концентрации ЧАС и экстрагирующегося аниона антибиотика соответственно.

Как видно из табл.1, по величине константы экстракции анионы можно расположить в ряд $Oxa^- > VP^- > Amp^- > Cef^-$. Исходя из теории инкрементов можно сравнить только близкие по структуре ионы VP^- и Amp^- . Заме-