

7. Schrötter E., Luong T. T., Schick H. 3-Alkylated (R)-2,3-dihydroxyalkyl p-toluenesulfonates – homochiral building blocks for modified steroid side chains // J. pr. Chem. 1990. Vol. 332. № 2. P. 191–197.
8. Hurski A. L., Sokolov N. A., Kulinkovich O. G. A cyclopropanol approach to the synthesis of both enantiomers of the C13–C21 fragment of epothilones // Tetrahedron. 2009. Vol. 65. № 17. P. 3518–3524.
9. Karama U., Höfle G. Synthesis of epothilone 16,17-alkyne analogs by replacement of the C13–C15(O)-ring segment of natural epothilone C // Eur. J. Org. Chem. 2003. № 6. P. 1042–1049.

## ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОЕ ЦИКЛОПРОПАНИРОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ДИАЛКОКСИТИТАНОЦИКЛОПРОПАНОВЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Ю.А. Коник, Д. Г. Кананович

Взаимодействие сложных эфиров с титанацклопропановыми реагентами приводит к 1,2-дизамещенным циклопропанолам – ценным синтетическим интермедиатам [1]. Разработка энантиоселективной версии этой реакции открывает путь к хиральным циклопропанолам, которые могут использоваться в стереоселективном синтезе природных соединений [2].

Ранее нами было показано, что при циклопропанировании изопропилового эфира 4-хлормасляной кислоты **1** в присутствии 10 % мольн. катализатора на основе алкоксидов титана(IV), модифицированных (4R,5R)-2,2-диметил- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -тетрафенил-1,3-диоксалан-4,5-диметанолом [3] **2A** [Ti(Oi-Pr)<sub>2</sub>(TADDOL)] в диэтиловом эфире образуется преимущественно циклопропанол *цис*-**3** с выходом 41 % и энантиомерным избытком 42 % (рис. 1). С целью улучшения выхода и стереохимической чистоты целевого циклопропанола *цис*-**3** нами была продолжена работа по оптимизации условий проведения реакции.

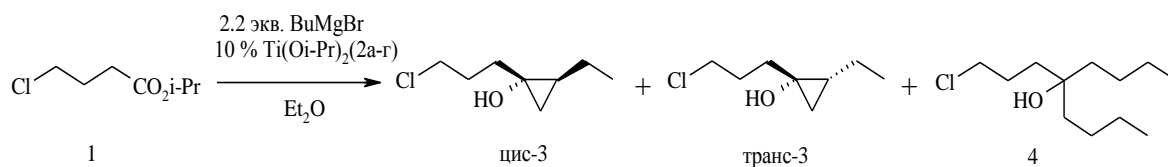


Рис. 1.

Изучение влияния структуры хиральных лигандов семейства TADDOLов (рис. 2) на свойства образующегося титанового катализатора показало, что как уменьшение (лиганд **2Б**), так и увеличение (лиганды **2В** и **2Г**) пространственной загруженности карбинольного фрагмента лигандов **2** не приводит к улучшению энантиомерной чистоты и выхода продукта реакции *цис*-**3** (табл. 1). Наилучшие результаты были получены при использовании лиганда **2А**, содержащем фенильные заместители.

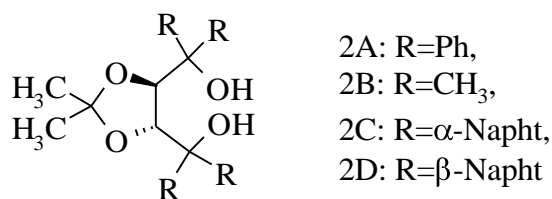


Рис. 2. Структура лигандов

Таблица 1

**Зависимость диастерео- и энантиоселективности реакции от структуры лигандов**

Лиганд	Выход <i>цис</i> - <b>3</b> , (%)	<i>Цис</i> -/ <i>транс</i> - <b>3</b>	<i>ee</i> , (%)
2A	42	4:1	42
2B	42	2:1	0
2C	31	1:1	0
2D	36	2:1	33

С целью определения оптимального количества катализатора, нами была изучена зависимость диастерео- и энантиоселективности модельной реакции от количества каталитических циклов (табл. 2).

Таблица 2

**Зависимость диастерео- и энантиоселективности реакции от количества каталитических циклов**

Количество каталитических циклов	Количество BuMgBr, экв.	<i>Цис</i> -/ <i>транс</i> - <b>3</b>	<i>ee</i> , (%)
1	0,3	6:1	50
2	0,6	6:1	50
3	0,9	6:1	50
4	1,2	5:1	50
5	1,5	3:1	32
8	2,5	3:1	35

Эффективность катализатора не меняется в течение четырех каталитических циклов, а затем заметно снижается, что, возможно, связано с накоплением в реакционной смеси алкоголятов магния и изменением структуры катализатора вследствие замещения изопропоксидных групп в катализаторе на более пространственно затрудненные циклопропоксидные.

Исходя из полученных результатов, представлялось целесообразным увеличить загрузку хирального катализатора до 20-30 % мольн. Действительно, циклопропанирование сложного эфира **1** бутилмагнийбромидом в присутствии 20 % мольн. Ti(Oi-Pr)<sub>2</sub>(TADDOL) приводило к смеси *цис*- и *транс*-изомерных циклопропанолов **3** в соотношении 5,5:1 и суммар-

ными выходами 48-55 %. Энантиомерный избыток циклопропанола *цис-3* составил 67 %. Дальнейшее увеличение количества катализатора до 30 % мольн. привело к незначительному увеличению выхода и энантиомерного избытка циклопропанола *цис-3* (выход *цис-3* составил 62 %, энантиомерный избыток 72 %).

Далее нами было исследовано влияние растворителя (табл. 3). Было обнаружено, что по мере увеличения способности растворителя к сольватации ионов металлов (ТГФ, ДМЕ) выход *цис*-циклопропанола **3** и *цис*-диастереоселективность реакции резко уменьшается. В то же время, использование *трет*-бутилметилового эфира и, особенно, смеси толуола и диэтилового эфира приводит к значительному увеличению *цис*-диастереоселективности реакции. В системе растворителей толуол – эфир (6:1) циклопропанол *цис-3* получен с выходом 60 % при соотношении *цис*- и *транс*-диастереомеров 20:1. Энантиомерный избыток *цис-3* составил 67 %.

Таблица 3

**Влияние растворителя  
на диастерео- и энантиоселективность реакции**

Растворитель	Выход <i>цис-3</i> , (%)	<i>Цис-/транс-3</i>	<i>ee</i> , (%)
Et <sub>2</sub> O	47	5,5:1	67
t-BuOMe	40	7:1	62
толуол-Et <sub>2</sub> O (1:1)	54	14:1	60
толуол-Et <sub>2</sub> O (6:1)	60	20:1	67
ТГФ	33	3:1	42
ДМЭ	12	1,5:1	39

Влияние температуры на стереохимические характеристики реакции было изучено на примере циклопропанирования сложного эфира **1** бутилмагнийбромидом в системе растворителей толуол–эфир (6:1) в присутствии 20 % мольн. хирального титанового катализатора Ti(Oi-Pr)<sub>2</sub>(TADDOL) (табл. 4).

Таблица 4

**Влияние температуры  
на диастерео- и энантиоселективность реакции**

Температура, °С	Выход продукта, (%)		<i>Цис-/транс-3</i>	<i>ee</i> , (%)
	3	4		
0	0	0	-	-
18	48	5	8:1	55
35-40	65	менее 10	20:1	67
65-70	50	менее 10	9:1	65

При понижении температуры сильно падает выход, диастерео- и энантиоселективность процесса, вплоть до полного прекращения реакции при 0°C. Тем не менее, повышение температуры до 65-70°C также не приводит к увеличению выхода и стереохимической чистоты *цис*-**3**.

Таким образом, к настоящему времени циклопропанол *цис*-**3** образуется с наилучшими выходами (60-62 %) и стереохимической чистотой (*цис:транс* = 20:1, 67–72 % ee) при проведении реакции в присутствии 20-30 % мольн. катализатора Ti(Oi-Pr)<sub>2</sub>(TADDOL), в системе растворителей толуол–эфир (6:1) при температурах 35-40°C.

### Литература

1. Кулинкович О. Г. Алкилирование производных карбоновых кислот диалкоксититана циклопропановыми реагентами // Изв. Акад. Наук. Сер. Хим. 2004. №5. С. 1022–1043.
2. Kulinkovich O. G. Synthetic applications of intermolecular cyclopropanation of carboxylic esters with dialkoxytitanacyclopropane reagents // Eur. J. Org. Chem. 2004. № 22. P. 4517–4529.
3. Seebach D., Beck A. K., Heckel A. TADDOLs, Their Derivatives, and TADDOL Analogues: Versatile Chiral Auxiliaries // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. №40. P. 92–138.

## МИГРАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ УРАНА В ПОЧВАХ БЕЛАРУСИ

Н. И. Позняк, Е. В. Войникова, М. В. Попеня

### ВВЕДЕНИЕ

Радиоактивность окружающей среды обусловлена природными и техногенными радионуклидами. Естественные радионуклиды рядов распада <sup>232</sup>Th и <sup>238</sup>U, а также <sup>40</sup>K присутствуют практически во всех компонентах экосистем. Содержание урана в земной коре варьирует в широком диапазоне (0,1–20 мг·кг<sup>-1</sup>) и в среднем составляет 2 мг·кг<sup>-1</sup>. В природе встречаются три естественных альфа-излучающих изотопа урана: <sup>238</sup>U с периодом полураспада 4,5·10<sup>9</sup> лет (99,285% от суммарного содержания урана в земной коре), <sup>235</sup>U с периодом полураспада 7,04·10<sup>8</sup> лет (0,71 %) и <sup>234</sup>U с периодом полураспада 2,24·10<sup>5</sup> лет (0,0053%) [1, 2].

Перераспределение урана в окружающей среде и поступление в организм человека существенно зависят от его состояния и поведения в почвенном покрове и природных водах, являющихся важнейшими элементами экосистем. Запас миграционноактивных форм радионуклидов в почвах составляют радионуклиды, накапливающиеся в почвенных поровых водах, которые играют определяющую роль при перераспределении