

УДК 54-145.4

ОБ АЛКОГОЛИЗЕ СОЛЕЙ ПИРОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ И ЕГО ПРИМЕНЕНИИ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

А.Н. Евдокимов, А.В. Курзин

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург
Высшая школа технологии и энергетики

Рассмотрены опубликованные данные о применении спиртовых растворов солей пиррофосфорной кислоты в органическом синтезе. Обсуждена возможность реакции алкоголиза пиррофосфатов металлов с образованием соответствующих алкоголятов.

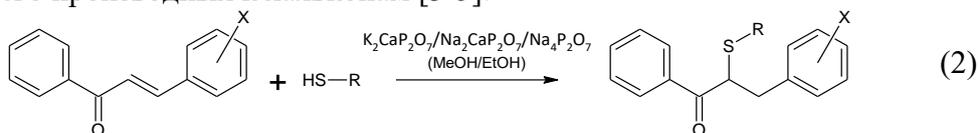
Ключевые слова: пиррофосфат натрия, пиррофосфат калия-кальция, пиррофосфат натрия-кальция, спирты, алкоголиз, алкоголяты, реакция Михаэля, реакция Кнёвенагеля
DOI 10.26456/vtchem2019.3.6

Пиррофосфаты металлов используются в пищевой промышленности, в гальванотехнике (в процессах меднения, цинкования, никелирования и др.), а также при изготовлении бытовых химических средств [1]. Кроме того, они играют важную роль в живых организмах [2]. В последнее время были опубликованы сведения о применении спиртовых растворов неорганических пиррофосфатов в органическом синтезе. Это, прежде всего, пиррофосфаты калия и натрия, а также смешанные пиррофосфаты калия-кальция и натрия-кальция. Последние две соли получают при 800°C по реакции (1):



где: M – Na или K.

Суспензии солей пиррофосфорной кислоты в метаноле и этаноле были использованы в реакции Михаэля при присоединении тиофенола и его производных к хальконам [3-5]:



где: R и X – см. таблицу 1.

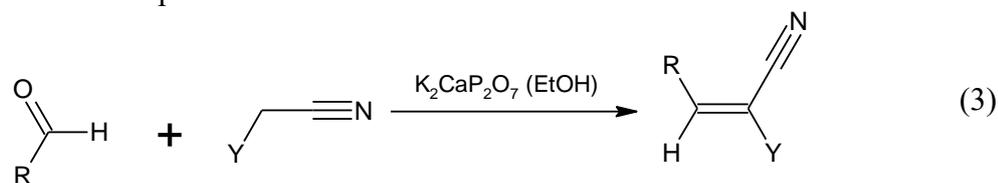
В табл. 1 приведены выходы соответствующих продуктов реакции (2) при использовании в качестве катализаторов пиррофосфатов натрия, натрия-кальция и калия-кальция в метаноле [3-5].

Таблица 1

Присоединение тиофенола и его производных к хальконам в системе соль пирофосфорной кислоты/CH₃OH

R	X	Выход (%) при использовании		
		Na ₄ P ₂ O ₇	Na ₂ CaP ₂ O ₇	K ₂ CaP ₂ O ₇
H	Ph	93	94	92
H	(2)-NH ₂ Ph	91	96	98
H	CH ₂ COOEt	74	58	78
NO ₂	Ph	93	96	92
NO ₂	(2)-NH ₂ Ph	94	91	91
NO ₂	CH ₂ COOEt	94	82	86
Cl	Ph	97	95	92
Cl	(2)-NH ₂ Ph	91	93	94
Cl	CH ₂ COOEt	85	63	83
Me	Ph	92	-	90
Me	(2)-NH ₂ Ph	92	-	94
Me	CH ₂ COOEt	67	-	64
OMe ₃	Ph	93	-	91
OMe	(2)-NH ₂ Ph	93	-	92
OMe	CH ₂ COOEt	53	-	57

По данным авторов [3-5] время реакции (2) составило от 1 минуты до 2 часов. Известно, что присоединение тиолов к α,β -непредельным карбонильным соединениям по реакции Михаэля осуществляется в присутствии сильноосновных катализаторов (алкоголяты, гидроксиды, амины и др.). Авторы [3, 5] показали, что в реакции (2) продукты присоединения не образуются при проведении синтеза в гексане, дихлорметане, этилацетате, тетрагидрофуране и 1,4-диоксане. В [6] пирофосфат калия использован как со-катализатор кобальт-азот-углеродных композитов в окислительной этерификации бензилового спирта метанолом. Пирофосфат калия-кальция в этаноле был использован [7] в качестве катализатора реакции Кнёвенагеля (3), которая, как известно, осуществляется в присутствии основных катализаторов:



где: R и Y – см. таблицу 2.

В таблице 2 приведены данные о времени реакции (2) и ее продуктах [7]. Авторы [7] также приводят данные по применению водно-этанольного раствора пирофосфата калия-кальция.

Т а б л и ц а 2

Применение системы $K_2CaP_2O_7$ /этанол (0,1 г/1 мл) в качестве катализатора реакции Кнёвенагеля

R	Y	Время, мин	Выход, %
фурил	COOMe	5	34
бензил	COOMe	20	22
стирил	COOMe	15	28
фурил	CN	5	51
бензил	CN	40	92
стирил	CN	10	46
фурил	COOEt	10	26
бензил	COOEt	30	14
стирил	COOEt	15	20

Таким образом, во всех перечисленных примерах применения спиртовых растворов пирофосфатов металлов не объясняется механизм их действия, однако подчеркнем, что все они осуществляются в среде сильных оснований. Причину использования системы пирофосфат/спирт могли бы объяснить данные о растворимости в спиртах и составе спиртовых растворов пирофосфатов. При этом из всех пирофосфатов известны только сведения о растворимости пирофосфата натрия в 87,27%-ном водном растворе глицерина, а также безводных глицерине, этиленгликоле и метилцеллозольве [8-10]. Известно [8, 10-12], что соединения щелочных металлов (некоторые соли слабых неорганических кислот, такие как, карбонаты, сульфиды, цианиды, орто- и пирофосфаты; гидроксиды; неорганические и органические (алкил, диалкил, бис(триалкилсилил)) амиды; гидриды; металлоорганические соединения; ацетилениды и др.) могут вступать при определенных условиях в реакцию алкоголиза (4) с одно- и многоатомными спиртами, а также простыми моноэфирами этиленгликоля с образованием соответствующих алкоголятов:



где: X – H, алкил, $C\equiv C(H)$, N, N_3 , NH_2 , NR_2 , $N(SiR_3)_2$, OH, S, CO_3 , PO_4 , CN, P_2O_7 ; M – щелочной металл.

Таким образом, алкоголиз пирофосфатов калия, натрия, калия-кальция и натрия-кальция может быть представлен реакциями (5, 6):



где: M – Na и K.

Именно образованием алкоголята – сильного основания, в системе пирофосфат/спирт можно объяснить ее каталитическое действие в реакциях Михаэля и Кнёвенагеля. Дополнительным доказательством этого является тот факт, что системы на основе пирофосфатов в других растворителях (отличных от метанола и этанола) не показали каталитического эффекта в реакции Михаэля.

Список литературы

1. Андрющенко Ф.К., Орехова В.В., Павловская К.К. Пирофосфатные электролиты. Киев: Техника, 1965. 83 с.
2. Heinonen J.K. Biological role of inorganic pyrophosphate. New York: Springer, 2001. 250 p.
3. Abrouki Y., Anouzla A., Loukili H., Abrouki A., Loukili E.H., Bennazha J., Rayadh A., Sebti S., Zahouily M. // Global Res. J. Mol. Catal. - 2013. V. 1, № 2. P. 17–22.
4. Zahouily M., Abrouki Y., Rayadh A. // Tetrahedron Lett. 2002. V. 43, № 43. P. 7729–7730.
5. Abrouki Y., Anouzla A., Loukili H., Saida K., Bennazha J., Loukili A., Rayadh A., Sebti S., Zahouily M. // Am. J. Biol. Chem. Pharm. Sci. 2013. V. 1, № 5. P. 16–21.
6. Астракова Т.В., Чернов А.Н., Соболев В.И., Колтунов К.Ю. // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92, № 2. С. 264–268.
7. Abrouki Y., Anouzla A., Loukili H., El Khadir A., El Jourahri A., Bennazha J., Rayadh A., Sebti S., Zahouily M. // Global Res. J. Mol. Catal. 2013. V. 1, № 2. P. 12–16.
8. Евдокимов А.Н., Курзин А.В. // Вестник Тверского государственного университета. Сер.: «Химия». 2017. № 3. С. 78–81.
9. Roborgh J.A. // Pharm. Weekblad. 1927. Jg. 64, № 50. S. 1205–1209.
10. Евдокимов А.Н., Курзин А.В., Сиваков А.А., Голикова В.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61, № 12. С. 14–23; и ссылки, цитируемые в статье.
11. Loder D.J., Lee D.D. Preparation of alkali metal alkoxides // Pat. USA № 2278550 (1942).
12. Turova N.Ya., Turevskaya E.P., Kessler V.G., Yanovskaya M.I. The chemistry of metal alkoxides. - New York, Moscow: Kluwer Academic Publishers, 2002. - 568 p.

ON THE ALCOHOLYSIS REACTION OF THE PYROPHOSPHORIC ACID SALTS AND ITS APPLICATION IN ORGANIC SYNTHESIS

A.N. Evdokimov, A.V. Kurzin

Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design,
Saint Petersburg
Higher School of Technology and Energetics

The published data on the application of alcohol solutions of salts of the pyrophosphoric acid in organic synthesis have been considered. The possibility of alcoholysis reaction for the metal pyrophosphates with formation of the corresponding alkoxide was discussed.

Keywords: *sodium pyrophosphate, potassium-calcium pyrophosphate, sodium-calcium pyrophosphate, alcohols, alcoholysis reaction, alkoxides. Michael reaction, Knoevenagel condensation*

Об авторах:

ЕВДОКИМОВ Андрей Николаевич – к.х.н., зав. кафедрой материаловедения и технологии машиностроения, Высшая школа технологии и энергетики, ФГБОУВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», e-mail: eanchem@mail.ru

КУРЗИН Александр Вячеславович – к.х.н., доцент кафедры органической химии, Высшая школа технологии и энергетики, ФГБОУВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», e-mail: zakora@mail.ru

Поступила в редакцию 15 июля 2019 г.