

СИНТЕЗ НЕНАСИЧЕНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ З ВИКОРИСТАННЯМ ДІАЛКІЛФОСФОНАТІВ

канд. хім. наук Ковальова С. О.,

канд. хім. наук Бойчук Т. М.

Україна, Київ, Національний університет харчових технологій

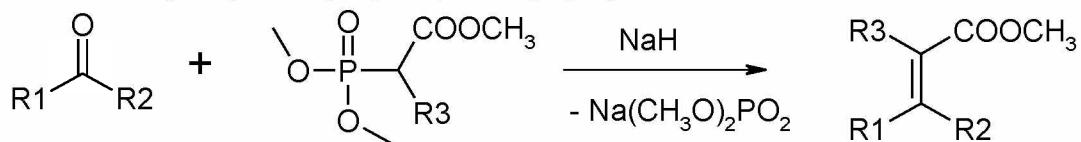
Abstract. Horner-Wadsworth-Emmons reaction with multialkylphosphonoacetates is a perspective method for the synthesis of esters of 2,3-unsaturated carboxylic acids to be included in a student workshop on an advanced chemistry course. This method allows to vary the initial components of the reaction, solvents depending on the temperature of the process, and also to use physicochemical methods of analysis to study the chemical kinetic and the identification of products. Horner-Wadsworth-Emmons reaction with multialkylphosphonoacetates is applied to obtain multifunctional organic compounds that can be used as starting materials in complex organic synthesis. The use of this reaction in a student workshop contributes to the formation of students' creative approach to doing work and independent thinking, develops the ability to self-education and self-development. Students can get to know specific working methods in the laboratory of organic chemistry and learn to apply theoretical knowledge in practice, including the studying chemical kinetic and analysis of organic compounds by physicochemical methods.

Keywords: phosphonates, student workshop, unsaturated carboxylic acids, organic synthesis, NMR spectroscopy.

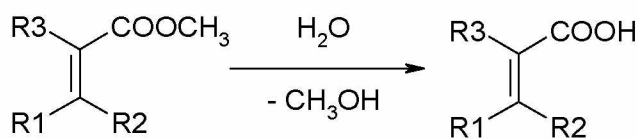
Вступ. Одним з найважливіших напрямків розвитку сучасної органічної хімії є створення на основі простих субстратів поліфункціональних сполук, які можуть бути використані як синтони для одержання складних сполук із заданими властивостями. Прикладом таких синтонів є ненасичені карбонові кислоти, що поєднують хімічні властивості алкенів і аліфатичних кислот. Важливе місце в хімії органічних сполук посідають α,β -ненасичені карбонові кислоти, в молекулі яких подвійний C=C зв'язок кон'югований з C=O зв'язком карбоксильної групи. Висока реакційна здатність і кон'югована система подвійних зв'язків наділяє ці кислоти специфічними властивостями, однією з яких є здатність приєднувати електрофільні і нуклеофільні реагенти проти правила Марковникова, що у свою чергу відкриває додаткові синтетичні можливості для отримання β -заміщених карбонових кислот.

Цікавим синтетичним методом одержання α,β -ненасичених кислот є реакція альдегідів і кетонів з естерами похідних фосфоноцтової кислоти, що містять гідроген у атома карбону в α -положенні до карбалкоксильної групи і легко реагують з найрізноманітнішими карбонільними сполуками.

Метод синтезу ненасичених сполук на основі альдегідів і кетонів з використанням діалкілфосфонатів вперше був запропонований німецьким хіміком Леопольдом Хорнером (1958 р.) і пізніше удосконалений Вільямом Водсвортом і Вільямом Еммонсом [1, 2]. Сутність методу одержання естерів α,β -ненасичених кислот за Хорнером-Водсвортом-Еммонсом полягає у взаємодії карбонільних сполук з триалкілфосфонацетатом у присутності сильних основ за схемою:

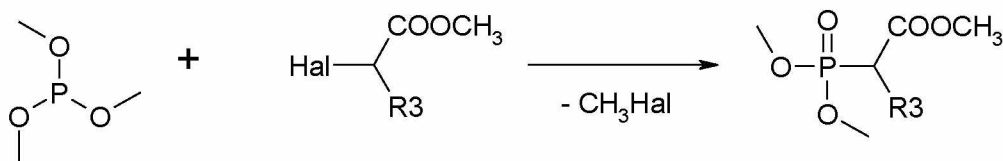


Гідроліз одержаних естерів карбонових кислот дозволяє синтезувати заміщені похідні акрилової кислоти:



За класичною методикою реакцію Хорнера-Еммонса проводять у середовищі апротонних органічних розчинників, послідовно додаючи до суспендованої основи триалкілфосфонацетат і карбонільну сполуку.

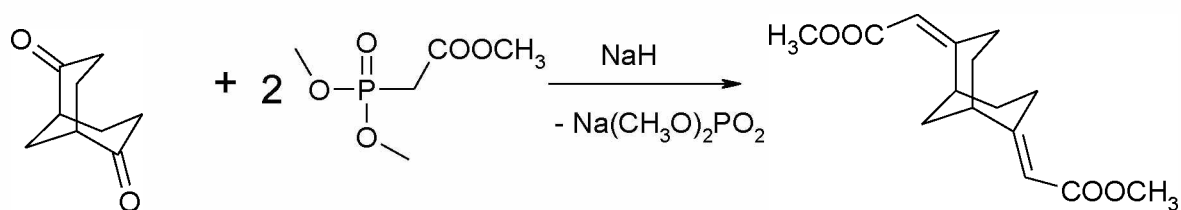
Вихідний триалкілфосфонацетат може бути одержаний реакцією Арбузова за схемою:



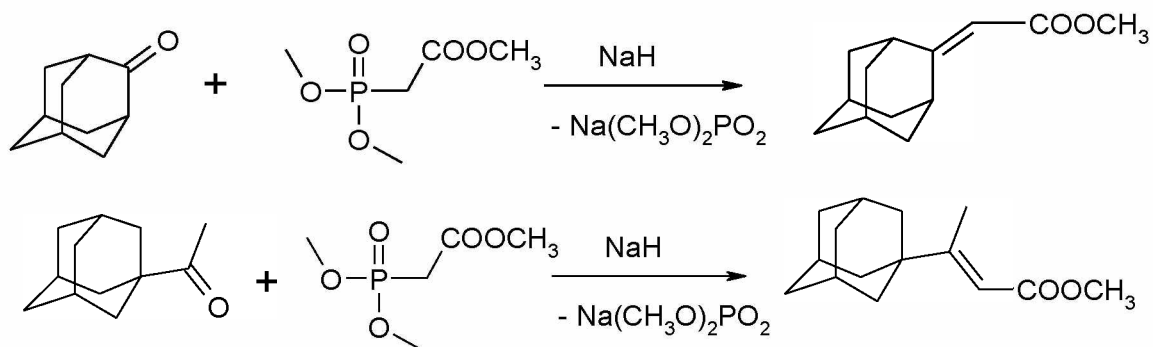
Результати досліджень. У класичних практикумах для студентів реакції Хорнера-Водсворта-Еммонса, як методу одержання α,β -ненасичених кислот, приділено мало уваги. Це пояснюється складністю методики виконання експерименту і потребує попереднього одержання вихідного триалкілфосфонацетату, досвіду підготовки розчинників для роботи з гідридами металів, доступу до приладів для реєстрації спектрів ЯМР ^{31}P з метою контролю перебігу реакції і ЯМР ^1H з метою доведення будови продуктів реакції, а також іноді тривалістю експерименту, якщо у молекулах вихідних сполук наявні каркасні замісники.

Утворення естерів заміщених акрилових кислот при взаємодії карбонільних сполук з триалкілфосфонацетатом легко відбувається з альдегідами і кетонами аліфатичного і ароматичного ряду при температурі $30\text{ }^\circ\text{C}$ [3]. Однак карбонільні сполуки з каркасними фрагментами вступають у реакцію Хорнера-Водсворта-Еммонса набагато важче [4-6].

Реакції біцикло[3.3.1]нонан-2,6-діону з триалкілфосфонацетатом при $30\text{ }^\circ\text{C}$ перебігають настільки повільно, що ступінь перетворення триалкілфосфонацетату і утворення цільових продуктів в реакційній суміші за даними ЯМР ^{31}P через 20 годин не перевищує 10%.

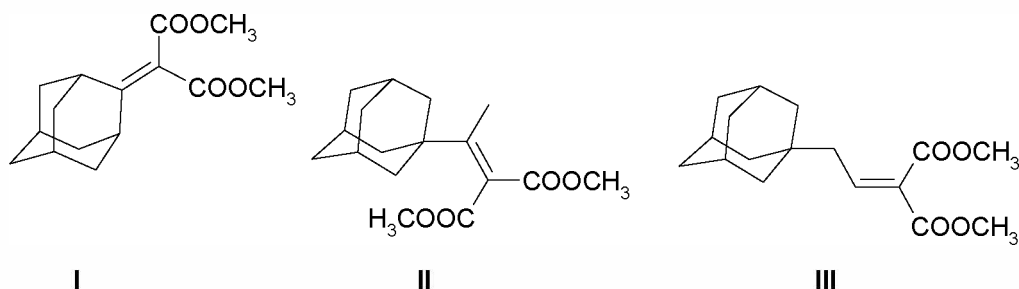


Адамантанон і метиладамантилкетон реагують ще повільніше і їх ступінь перетворення за тих самих умов не перевищує 5%.



Одним із способів модифікації умов реакції є варіювання діапазону температури і вибір апротонного розчинника (бензен, 1,2-диметоксиетан, диметилформамід, тетрагідрофуран, діоксан і ін.). З метою скорочення терміну проведення цих реакцій запропоновано використовувати розчинник з високою температурою кипіння - діетиловий естер діетиленгліколю (Ткип. $188\text{ }^\circ\text{C}$). Нагрівання реакційної суміші до $150\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 15 годин призводить до утворення метиладаманталіденацетату з виходом 50%.

Дикарбонові кислоти I, II і III з каркасними замісниками було синтезовано реакцією між тетраалкілфосфомалонатом і адамантаном, метиладамантилкетонем і адамантилоцтовим альдегідом у присутності гідриду натрію.



Використання реакції Хорнера-Водсворта-Еммонса в хімічному практикумі сприяє поліпшенню практичних навичок студентів, вчить працювати з ЯМР спектрами як індивідуальних сполук, так і їх сумішей, сприяє формуванню у студентів творчого підходу до синтетичної роботи, розвиває незалежність мислення і здатність до самоосвіти. Оскільки в спектрах ЯМР ¹H і ³¹P вихідні і кінцеві сполуки характеризуються добре вираженими сигналами, а їх хімічні зсуви істотно відрізняються, ця реакція і спектроскопія ЯМР можуть використовуватися також для кінетичних досліджень у курсі фізичної хімії.

Використання реакції Хорнера-Водсворта-Еммонса в поглибленому курсі органічної хімії дозволяє наочно продемонструвати студентам стратегію вирішення таких завдань:

- планування синтезу сполук заданої будови з двох різних компонентів;
- одержання ряду споріднених сполук на основі однієї вихідної речовини;
- розуміти роль фізичних методів аналізу в кінетичних дослідженнях хімічних реакцій і встановленні будови органічних сполук.

Важливим фактором також є практичне спрямування роботи, зокрема, отримання поліфункціональних органічних сполук.

Висновки. Реакцію Хорнера-Водсворта-Еммонса доцільно використовувати в поглибленому курсі органічної хімії. Включення цієї реакції до лабораторного практикуму дозволить розвинути і удосконалити у студентів специфічні навички роботи в лабораторії, залучити їх до наукової роботи, навчити працювати з науковою літературою та застосовувати теоретичні знання на практиці.

ЛІТЕРАТУРА

1. L. Horner, H. M. R. Hoffmann, H. G. Wippel. Phosphororganische Verbindungen, XII. Phosphinoxyde als Olefinierungsreagenzien. *Ber.* 1958, 91, 61–63.
2. W. S. Wadsworth, W. D. Emmons. *J. Am. Chem. Soc.* 1961, 83, 1733–1738.
3. Колодяжний О. И. Химия илидов фосфора. Киев: Наук. думка, 1994.
4. Пат. 1950092. (1970). ФРГ. С. А. 1970, 72, 132812.
5. Новоселов Е. Ф., Исаев С. Д., Юрченко А. Г. *ЖОрХ.* 1985, 21, 1, 107-113.
6. Новоселов Е. Ф., Исаев С. Д., Юрченко А. Г. *Вестник Киевского политехнического института.* Киев. 1983, 20, 17 - 21.