

РАСТВОРИМОСТЬ В СПИРТАХ И АЛКОГОЛИЗ КАРБОНАТОВ, СУЛЬФИДОВ, ЦИАНИДОВ И ФОСФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.Н. Евдокимов, А.В. Курзин, А.А. Сиваков, В.С. Голикова

Рассмотрены и собраны опубликованные данные о растворимости карбонатов лития, натрия, калия, рубидия и цезия; гидрокарбоната натрия; сульфида натрия; цианидов калия и натрия; ортофосфатов, гидро- и дигидроортофосфатов калия и натрия, а также пиррофосфата натрия в метаноле, этаноле, 2-пропаноле, 2-метил-1-пропаноле, бензиловом спирте, этиленгликоле, метилцеллозолье и глицерине. Лишь некоторые сведения для вышеуказанных солей взяты из наиболее распространенных справочников по растворимости, остальные подобраны из отдельных статей. В системах «карбонат калия, натрия/метанол, этанол, этиленгликоль, монометиловый эфир этиленгликоля», «сульфид натрия/метанол, этанол, 2-пропанол, 2-метил-1-пропанол, бензиловый спирт», «цианид калия/метанол, этиленгликоль, глицерин», «ортофосфат калия, натрия/этиленгликоль» и «пиррофосфат натрия/этиленгликоль» имеется кислотно-основное равновесие с образованием соответствующих алкоголятов. В основе механизма реакции алкоголиза и образования алкоголятов из солей щелочных металлов и спиртов лежит распределение компонентов по фазам. Именно анализ всех фаз в спиртовых растворах солей щелочных металлов позволил доказать наличие реакции алкоголиза в некоторых системах спирт/соль. Концентрации растворенных солей в алкоголят-генерирующих системах существенно меньше значений, определенных гравиметрическим методом без учета реакции алкоголиза и считающихся в распространенных справочниках «растворимостями соответствующих солей в спиртах». Предложена классификация неорганических солей щелочных металлов, вступающих в реакцию алкоголиза. Анализ литературных данных показал, что наряду с гидроксидами и солями щелочных металлов в реакцию алкоголиза с образованием алкоголятов вступают гидриды, металлорганические соединения, ацетилениды, нитриды, амиды (в том числе алкиламиды) и азиды. Алкоголиз солей можно рассматривать как перспективный способ получения алкоголятов щелочных металлов, в котором вместо металла или гидроксида используется соль.

Ключевые слова: карбонаты, сульфиды, цианиды, ортофосфаты, пиррофосфаты, спирты, глицерин, этиленгликоль, алкоголиз, растворимость, алкоголяты щелочных металлов



Андрей Николаевич
Евдокимов*
Andrey N. Evdokimov*
eanchem@mail.ru*



Александр Вячеславович
Курзин
Alexander V. Kurzin
zakora@mail.ru



Андрей Алексеевич
Сиваков
Andrey A. Sivakov
saind2@mail.ru



Валерия Сергеевна
Голикова
Valeriya S. Golikova
smyglyano4ka@rambler.ru

Области научных интересов/ Research Interests

Термодинамика растворов электролитов; химия и технология побочных продуктов сульфатной варки целлюлозы
Thermodynamics of electrolyte solutions; chemistry and technology of sulphate pulping by-products

Получение и применение алкоголятов щелочных металлов в органическом синтезе
Alkali metal alcoholates production and application in organic synthesis

Термодинамика растворов электролитов
Thermodynamics of electrolyte solutions

Институт технологии, Высшая школа технологии и энергетики, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, ул. Ивана Черных, 4, Санкт-Петербург, РФ, 198095
Institute of Technology, Higher School of Technology and Energetics, Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Ivan Chernykh st., 4, Saint Petersburg, 198095, Russia

SOLUBILITY IN ALCOHOLS AND ALCOHOLYSIS REACTIONS OF CARBONATES, SULFIDES, CYANIDES, AND PHOSPHATES OF ALKALI METALS

A.N. Evdokimov, A.V. Kurzin, A.A. Sivakov, V.S. Golikova

The published data on the solubilities of lithium, sodium, potassium, rubidium and cesium carbonates; sodium bicarbonate; sodium sulphide; potassium and sodium cyanides; orthophosphates, hydro- and dihydroorthophosphates of potassium and sodium, as well as sodium pyrophosphate in methanol, ethanol, 2-propanol, 2-methyl-1-propanol, benzyl alcohol, ethylene glycol, methyl cellosolve and glycerol have been considered and collected. A little bit information for salts has been taken from the most common solubility handbooks, but most of data was selected from scientific articles. There is an acid-base equilibrium with the formation of the corresponding alcoholates in the systems "potassium or sodium carbonate/methanol, ethanol, ethylene glycol, ethylene glycol monomethyl ether", "sodium sulphide/methanol, ethanol, 2-propanol, 2-methyl-1-propanol, benzyl alcohol", "potassium cyanide/methanol, ethylene glycol, glycerol", "potassium or sodium orthophosphate/ethylene glycol", and "sodium pyrophosphate/ethylene glycol". The mechanism of the reaction of alcoholysis and the formation of alcoholates from the alkali metal salts and alcohols is based on the distribution of the components in phases. Analysis of all phases in the alcohol solutions of alkali metal salts proved the presence of an alcoholysis reaction in some salt/alcohol systems. The concentrations of dissolved salts in alcoholate-generating systems are significantly lower than those determined by the gravimetric method without taking into account the alcoholysis reaction and are considered in the common handbooks "solubilities of the corresponding salts in alcohols". A classification of inorganic alkali metal salts reacting with alcohols in the alcoholysis reaction has been proposed. The analysis of literature data showed that along hydroxides and alkali metal salts, the hydrides, organometallic compounds, acetylenides, nitrides, amides (including alkyl amides) as well as azides can react with alcohols to form alkoxides by alcoholysis reaction. Alcoholysis of salts can be considered as a promising method for the production of alkali metal alkoxides in which the salt is used instead of metal or hydroxide.

Key words: carbonates, sulfides, cyanides, orthophosphates, pyrophosphates, alcohols, glycerol, ethylene glycol, alcoholysis, solubility, alkoxides of alkali metals

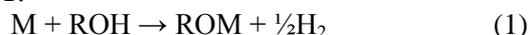
Для цитирования:

Евдокимов А.Н., Курзин А.В., Сиваков А.А., Голикова В.С. Растворимость в спиртах и алкоголиз карбонатов, сульфидов, цианидов и фосфатов щелочных металлов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 12. С. 14–23

For citation:

Evdokimov A.N., Kurzin A.V., Sivakov A.A., Golikova V.S. Solubility in alcohols and alcoholysis reactions of carbonates, sulfides, cyanides, and phosphates of alkali metals. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 12. P. 14–23

Реакции алкоголиза солей и гидроксидов щелочных металлов представляют большой интерес в связи с возможностью получения соответствующих алкоголятов для органического и неорганического синтезов. Способы получения алкоголятов различных металлов, их физические и химические свойства хорошо известны и подробно описаны в монографиях и отдельных статьях [1-4]. Главными промышленными способами получения алкоголятов щелочных металлов являются: взаимодействие металла со спиртом и алкоголиз гидроксидов:



где: М – щелочной металл; R – алкил.

Оба способа имеют существенные недостатки – щелочные металлы являются дорогостоящими реагентами, а при использовании гидроксидов необходимо применять специальные методы удаления образующейся воды. Об алкоголизе некоторых солей щелочных металлов, как о способе получения алкоголятов, сообщается лишь в [1,3,4]. Литературные данные о растворимости неорганических солей в спиртах, диолах и в их простых эфирах, а также в глицерине представлены в различных справочниках [5-9] в существенно меньшем объеме (в отличие от растворимости в воде). Кроме того, эти сведения приведены без учета реакции алкоголиза для некоторых систем соль/спирт. В настоящем обзоре представлены

сведения о растворимости карбонатов, сульфидов, цианидов, орто- и пирофосфатов щелочных металлов в спиртах, этиленгликоле и глицерине, а также об имеющейся реакции алкоголиза указанных солей в спиртовых растворах.

В справочниках [5-9] данные о растворимости карбонатов щелочных металлов в безводных спиртах, за исключением Cs_2CO_3 и Rb_2CO_3 , отсутствуют. Так, растворимость Cs_2CO_3 и Rb_2CO_3 в абсолютном этаноле при 19 °С составляет 11,0 и 0,7 г в 100 г спирта, соответственно. В широком диапазоне соотношений компонентов (соль – вода – спирт) и температуре 23-26 °С растворимость карбоната калия была изучена в работе [10]. Помимо данных о растворимости в водно-спиртовых растворах в работе приводится растворимость карбоната калия в абсолютном метаноле, которая составила 6 г K_2CO_3 в 100 г спирта. Растворимость безводных солей щелочных металлов в абсолютном метаноле и влияние ионного радиуса катиона на растворимость были исследованы в работе [11]. Авторами установлено, что растворимость карбонатов возрастает с увеличением размера катиона. В ряду Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 эти изменения происходят достаточно резко. Так, при замене Li на Na растворимость увеличивается в 5,6 раза, а при замене на K – в 111 раз. Растворимость карбонатов щелочных металлов в метаноле была изучена также в работе [12]. Сведения, полученные в [12], вместе с результатами более ранних работ представлены в табл. 1.

Данные работы [12] подтверждают сделанное ранее наблюдение о том, что увеличение размера катиона щелочного металла способствует его растворимости в метаноле [11]. Особенно это заметно на примере Cs_2CO_3 , растворимость которого в метаноле достигает 56,1 г в 100 г растворителя [11]. В [14] была определена растворимость карбоната и гидрокарбоната натрия в безводном метаноле при 22 °С и 50 °С (табл. 2).

Все вышеперечисленные данные о растворимости карбонатов щелочных металлов в спиртах, этиленгликоле и глицерине не учитывают их алкоголиз. Следовательно, применение гравиметрических методов анализа для определения растворимости карбонатов щелочных металлов, фазовых и химических равновесий для системы $\text{M}_2\text{CO}_3/\text{ROH}$ не допустимо, т.к. на основе этих методов нельзя достоверно установить состав фаз.

В [15] указано, что при смешивании серы с карбонатом калия или натрия в этаноле в качестве побочных продуктов образуются алкоголяты. В патенте [16] сообщается об алкоголизе карбонатов

щелочных металлов спиртами, этиленгликолем и метилцеллозольвом. При этом авторы [16] описывают алкоголиз карбонатов щелочных металлов низшими спиртами реакцией:



где: M – Li, Na, K, Rb, Cs; R – алкил.

Таблица 1

Растворимость карбонатов щелочных металлов в метаноле

Table 1. Solubilities of alkali metal carbonates in methanol

Карбонат щелочного металла	Растворимость, г/100 г метанола	Температура, °С	Ссылка
Li_2CO_3	0,035	21,8	[12]
Li_2CO_3	0,0555	25	[11]
Na_2CO_3	0,22	21,8	[12]
Na_2CO_3	0,27	15	[13]
Na_2CO_3	0,3109	25	[11]
K_2CO_3	6,165	25	[11]
K_2CO_3	6,0	25	[10]
Rb_2CO_3	24,9	23,3	[12]
Cs_2CO_3	56,1	21,1	[12]

Таблица 2

Растворимость карбоната и гидрокарбоната натрия в метаноле

Table 2. Solubilities of sodium carbonate and hydrocarbonate in methanol

Соль щелочного металла	Растворимость, г/100 г раствора	Температура, °С	Ссылка
NaHCO_3	2,13	22	[14]
NaHCO_3	0,92	50	[14]
Na_2CO_3	0,27	22	[14]

Опубликованные данные о растворимости карбоната и гидрокарбоната натрия в этаноле, этиленгликоле и глицерине [5-9] приведены в табл. 3.

Таблица 3

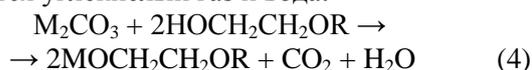
Растворимость карбоната и гидрокарбоната натрия в этаноле, этиленгликоле и глицерине

Table 3. Solubilities of sodium carbonate and hydrocarbonate in ethanol, ethylene glycol, and glycerol

Соль щелочного металла	Спирт	Растворимость, г/100 г растворителя	Температура, °С
Na_2CO_3	Этиленгликоль	3,34	20
Na_2CO_3	Глицерин	44,1	20
		50,0	15
NaHCO_3	Глицерин	7,4	15,5
		7,28	20
		8,6	15
NaHCO_3	Этанол	1,18	15,5

В частности, приводится пример получения метилата калия из карбоната: 8,6 весовых частей карбоната калия перемешивали с 94,6 частей

метанола при 20 °С в течение 6 ч. В результате авторы [16] получили раствор, содержащий 2,9 части метилата калия, 0,9 части гидрокарбоната калия и 2,9 части карбоната калия в 93,3 части метанола, а также 3,2 части твердого осадка карбоната калия. Запатентован [16, 17] способ получения концентрированных растворов алкоголятов щелочных металлов, основанный на многократной циркуляции спирта через слой соответствующего карбоната. При использовании этиленгликоля и монометилового эфира этиленгликоля (метилцеллозольва) в реакции алкоголиза по данным [16] образуются углекислый газ и вода:



где: М – щелочной металл; R – H, CH₃.

Так, после кипячения 17 весовых частей карбоната калия с 86,8 частями этиленгликоля при 200 °С в течение 12 ч образуются 1,1 части воды, 2,7 части CO₂ и 100 частей раствора, содержащего 12,3 части KOCH₂CH₂OH, 8,5 части K₂CO₃ и 79,5 части этиленгликоля. Аналогичную реакцию с метилцеллозольвом вместо этиленгликоля авторы [16] осуществляли в течение 4,5 ч при температуре 125 °С.

В [17, 18] приводятся данные об образовании алкоголятов из карбонатов лития, калия, натрия и различных спиртов по реакции (3). Установлено, что при добавлении K₂CO₃ в количестве не менее чем 25-30 г/л этанола устанавливается постоянная концентрация этилата калия 5,8 ммоль/л. Замена калия в карбонате на натрий и литий снижает его растворимость в метаноле, при этом количество образующегося алкоголята крайне низкое, а в случае карбоната лития метилат обнаружен не был (табл. 4).

Таблица 4

Состав жидкой фазы в системе M₂CO₃/CH₃OH при 20 °С

Table 4. Liquid phase composition in the M₂CO₃/CH₃OH system at 20 °С

Карбонат щелочного металла	Концентрация компонентов, г/100 г раствора	
	CH ₃ OM	M ₂ CO ₃
Li ₂ CO ₃	0	0,017
Na ₂ CO ₃	0,01	0,25
K ₂ CO ₃	4,11	2,09

Установлено, что снижение кислотности спирта способствует уменьшению растворимости карбоната калия и приводит к образованию алкоголятов калия в меньшем количестве. Так при переходе от метанола к этанолу концентрация образующегося алкоголята уменьшается почти в 100 раз, а в изопропиловом и *трет*-бутиловом спиртах

растворимых веществ системы K₂CO₃/ROH обнаружено не было (табл. 5).

В [19] определена растворимость карбоната калия в метаноле с учетом образования алкоголята (табл. 6), а в [20] – константа равновесия реакции метанолиза карбоната калия.

Таблица 5

Состав жидкой фазы в системе K₂CO₃/ROH при 20 °С
Table 5. Liquid phase composition in the K₂CO₃/ROH system at 20 °С

Спирт	Концентрация, г/100 г раствора		Температура, °С	pK _a спирта
	KOR	K ₂ CO ₃		
Метанол	4,11	2,09	20	15,5
Этанол	0,05	0,03	20	15,9
2-Пропанол	0	0	20; 60	16,5
2-Метил-2-пропанол	0	0	20; 60	17,0

Таблица 6

Содержание компонентов в жидкой фазе в системе K₂CO₃/CH₃OH
Table 6. Liquid phase content in the K₂CO₃/CH₃OH system

Температура, °С	Концентрация, г/100 г раствора		
	K ₂ CO ₃	KHCO ₃	CH ₃ OK
25	1,61	0,0121	4,82
35	2,01	0,0341	4,37

Авторами [19] показана невозможность второй стадии метанолиза карбоната калия при температурах от 20 до 45 °С – т.е. метанолиз образующегося гидрокарбоната калия до CO₂, H₂O и метилата калия не происходит:



Об использовании спиртовых растворов карбоната калия в синтезе простых эфиров из галогенопроизводных по реакции Вильямсона известно с начала XX века [21, 22]. Интерес к алкоголь-генерирующей системе K₂CO₃/спирт (метанол, этанол) возобновился в 2000-х годах, после публикации статьи [19], в связи с применением в лабораторном органическом синтезе с участием алкоголятов щелочных металлов в качестве реагентов или катализаторов [17, 18, 23-26], в том числе, в связи с возросшей ролью биодизельного топлива на основе метиловых и этиловых эфиров жирных кислот, получаемых переэтерификацией растительных масел низшими спиртами в присутствии сильного основания [27, 28].

В справочниках [5-9] и в энциклопедии [29] приводятся сведения о растворимости цианидов калия и натрия в метаноле, этаноле и глицерине (табл. 7). Как видно из данных табл. 7, растворимость цианида натрия уменьшается с ростом температуры.

Таблица 7

Растворимость цианидов калия и натрия в спиртах
Table 7. Solubilities of potassium and sodium cyanides in alcohols

Соль	Спирт	Растворимость, г/100 г растворителя	Температура, °С
KCN	Этанол	0,57 0,86	19,5
	Метанол	4,67 4,91	19,5
	Глицерин	24,20	15,5
NaCN	Метанол	6,05 6,44	15,0
	Метанол	4,58	25,0
	Метанол	3,94 4,10	67,4
	Этанол	1,235	25,0

Справочные данные по растворимости цианида калия в глицерине (табл. 7) отличаются от приведенных Оссендовским [30], по сведениям которого она составляет 31,84 г соли в 100 г глицерина при 15-15,6 °С.

В патенте [16] сообщается об алкоголизе цианидов щелочных металлов этиленгликолем и приводятся условия получения этиленгликолята натрия из цианида натрия:



Так, при кипячении при 200 °С в течение 2 ч 4,78 весовых части цианида натрия с 95,6 части этиленгликоля авторы [16] получили 0,33 части газообразного циановодорода и раствор, состоящий из 0,99 части этиленгликолята натрия, 4,2 части цианида натрия и 94,8 части этиленгликоля. В [31] приводятся сведения о содержании цианида калия и соответствующих алкоголятов калия в реакционных системах KCN/R(OH)_x (табл. 8). Из данных табл. 8 видно, что суммарное количество растворимых компонентов в метанольном, этиленгликолевом и глицериновом растворах KCN соответствует литературным данным по его растворимости без учета образования алкоголята.

В качестве примера применения метанольного раствора KCN в органическом синтезе можно привести получение 3-метокси-4-цианохинолина из 3-нитрохинолина [32]. Эта реакция возможна при условии метанолиза KCN.

Сведения о растворимости безводного сульфида натрия и его кристаллогидрата Na₂S·9H₂O в некоторых спиртах и этиленгликоле, представленные в патенте [33], показаны в табл. 9.

В [1, 4] сообщается об алкоголизе сульфидов щелочных металлов, но вместо сульфида приводит-

ся реакция гидросульфида со спиртом. Авторы патента [16] также сообщают о метанолизе сульфида натрия:



Ими осуществлено при 62 °С взаимодействие 21,7 весовых части безводного сульфида натрия с 78,3 частями метанола, был получен раствор, содержащий 4,2 части метилата натрия, 1,9 части гидросульфида натрия, 15,6 части сульфида натрия, а также 2,5 части твердого гидросульфида натрия [16]. Кроме того, в [16] показана возможность получения концентрированного раствора метилата натрия по реакции (7) в циркуляционной установке, аналогично получению из метилата из карбоната калия.

Таблица 8

Содержание цианида калия и соответствующих алкоголятов калия в реакционной системе KCN/R(OH)_x при различных температурах

Table 8. Potassium cyanide and alcoholate content in the reaction system KCN/R(OH)_x at different temperatures

Спирт	Концентрация, г/100 г раствора (t, °С)	
	ROK	KCN
Метанол	1,32 (19,5)	3,41 (19,5)
	2,01 (35)	4,12 (35)
Этиленгликоль	2,14 (20)	6,85 (20)
	3,04 (35)	7,55 (35)
Глицерин	5,76 (15,5)	19,73 (15,5)
	6,95 (35)	22,14 (35)

Таблица 9

Растворимость сульфида натрия в спиртах при 20 °С
Table 9. Solubility of sodium sulfide in alcohols at 20 °С

Растворитель	Растворимость, г/л растворителя
Метанол	160 (30 для Na ₂ S·9H ₂ O)
Этанол	90
Изобутанол	31
Бензиловый спирт	>40
Этиленгликоль	>200

Отметим, что имеются сведения 1869 года и начала XX века [34-36] о взаимодействии сероводорода с алкоголятами щелочных металлов (Li, Na, K) с образованием соответствующих гидросульфидов, представляющем собой обратную реакцию второй стадии (ступени) алкоголиза сульфида:



где: М – Li, Na, K; R – метил, этил.

В [37] были уточнены данные по метанолизу сульфида натрия, а также рассмотрено его взаимодействие с этанолом, 2-пропанолом, 2-метил-1-пропанолом и бензиловым спиртом. Как видно из данных табл. 10 [37], неучитывание взаимодействия сульфида натрия с метанолом дает резуль-

тат по растворимости в несколько раз выше. Так, растворимость сульфида натрия по литературным данным составляет 20,16 г/100 г метанола при 20 °С, а с учетом реакции алкоголиза – приблизительно в 4 раза меньше. Необходимо заметить, что суммарная концентрация растворенного сульфида натрия и метилата натрия в спирте составила 19,87 г/100 г метанола [37]. Автор патента по очистке сульфида натрия от примесей перекристаллизацией из спиртов [33] приводит данные о растворимости сульфида натрия, используя гравиметрический метод без учета реакции алкоголиза, поэтому численные значения растворимости сульфида натрия в этаноле, изобутаноле и бензиловом спирте, как и в случае метанола, больше, чем при принятии во внимание реакции алкоголиза.

Что касается применения системы M₂S/РОН в органическом синтезе, то отметим два опубликованных примера: Na₂S/СН₃ОН использовалась для снятия силильной защиты [38]. Авторы неожиданно получили пропаргилсульфиды из галогенопроизводных, механизма образования которых они не приводят. Другой пример – использование раствора сульфида натрия в метаноле для перегруппировки 2-циклоалкенилсульфоксидов [39]. Отметим, что авторы работ [38, 39] не сообщают об образовании метилата натрия из метанола и сульфида натрия.

Таблица 10

Растворимость сульфида натрия в спиртах с учетом реакции алкоголиза при 25 °С и 35 °С

Table 10. Solubility of sodium sulfide in alcohols with alcoholysis reaction at 25 °С and 35 °С

Концентрация, г/100 г раствора			Растворимость Na ₂ S при 20 °С, г/100 г растворителя (пересчитана из данных [33])
Na ₂ S	NaHS	RONa	
Метанол			
5,13/18,96	0,901/0,182	14,74/5,11	20,16
Этанол			
3,12/12,65	0,494/0,142	8,04/2,75	11,15
2-Пропанол			
1,79/5,16	0,411/0,197	3,14/1,25	-
2-Метил-1-пропанол			
1,14/3,55	0,354/0,140	2,48/1,07	3,02
Бензиловый спирт			
1,24/4,63	0,263/0,122	2,69/1,44	3,41

В химических справочниках какие-либо данные о растворимости ортофосфатов щелочных металлов в спиртах не приводятся, за исключением

системы гидроортофосфат натрия/этанол. Кроме того, имеются сведения о растворимости гидроортофосфата натрия в метаноле [5, 13] (табл. 11).

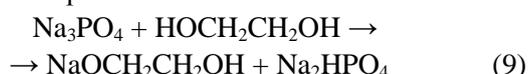
Таблица 11

Растворимость гидроортофосфата натрия в метаноле и этаноле

Table 11. Solubility of sodium hydroorthophosphate in methanol and ethanol

Спирт	Температура, °С	Растворимость, г/100 г спирта
Метанол	15,0	0,240
Этанол	15,5	0,932

В [16] приводится реакция алкоголиза ортофосфата натрия этиленгликолем:



в которой взаимодействуют 10,8 весовых части ортофосфата натрия с 93,2 частей этиленгликоля при 100 °С. В результате реакционная масса представляет собой 4 части твердого гидроортофосфата натрия и раствор, состоящий из 2,7 части этиленгликолята натрия, 0,6 части гидроортофосфата натрия и 5,5 части ортофосфата натрия. В [40] уточнены данные по распределению компонентов в реакционных системах на основе этиленгликолевых растворов ортофосфатов калия и натрия (табл. 12).

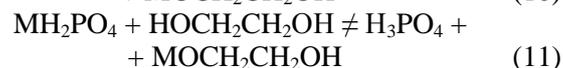
Таблица 12

Концентрация компонентов в реакции алкоголиза ортофосфатов калия и натрия этиленгликолем

Table 12. Concentrations of components in the potassium and sodium orthophosphates alcoholysis with ethylene glycol

Соль	Температура, °С	Концентрация, г/100 г раствора		
		M ₃ PO ₄	M ₂ HPO ₄	MOR
K ₃ PO ₄	35	4,34	0,42	6,62
	95	9,65	0,14	2,05
Na ₃ PO ₄	35	4,47	0,36	5,81
	95	9,33	0,15	2,12

Отсутствие взаимодействия моно- и дигидроортофосфатов калия и натрия с этиленгликолем:



где: M = Na, K.

объясняется малой растворимостью гидроортофосфата (вторая ступень алкоголиза M₃PO₄) и тем, что по третьей ступени должна гипотетически образовываться сильная ортофосфорная кислота. Та-

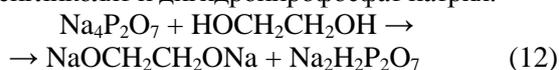
ким образом, имеет место только растворимость кислых фосфатов. В отдельных опытах при использовании гидро- и дигидроортофосфатов нами доказана невозможность второй и третьей ступени алкоголиза, при этом установлена растворимость указанных кислых ортофосфатов в этиленгликоле. Как видно из данных табл. 13, она незначительна в отличие от «растворимости» ортофосфатов калия и натрия. Образующийся по второй ступени гидроортофосфат щелочного металла обладает низкой растворимостью в этиленгликоле, что является движущей силой реакции алкоголиза ортофосфатов.

Таблица 13

Растворимость гидро- и дигидроортофосфатов калия и натрия в этиленгликоле
Table 13. Solubilities of potassium and sodium hydro- and dihydroorthophosphates in ethylene glycol

Соль	Растворимость, г/100 г растворителя, при t, °C	
	25°C	35°C
K ₂ HPO ₄	0,842	0,873
KH ₂ PO ₄	0,816	0,839
Na ₂ HPO ₄	0,864	0,925
NaH ₂ PO ₄	0,908	0,946

Как и ортофосфаты калия и натрия, в кислотно-основное взаимодействие с этиленгликолем вступает пирофосфат натрия, при этом образуются диэтиленгликолят и дигидропирофосфат натрия:



Образование гликолятов в растворах пирофосфата натрия на основе метилцеллозоля и глицерина не обнаружено (табл. 14) [41]. Закономерности, замеченные в случае повышения температуры для этиленгликолевых растворов пирофосфата те же, что и при алкоголизе ортофосфатов калия и натрия [40].

Таблица 14

Алкоголиз пирофосфата натрия этиленгликолем и его растворимость в метилцеллозоле и глицерине при 25 °C/35 °C

Table 14. Alcoholysis and solubilities of sodium pyrophosphate in ethylene glycol, methyl cellosolve, and glycerol at 25 °C/35 °C

Спирт	Концентрация, г/100 г	
	Na ₄ P ₂ O ₇	RONa
Метилцеллозоль	0,456/0,677	-
Этиленгликоль	2,874/3,505	1,083/0,752
Глицерин	1,212/1,407	-

ЛИТЕРАТУРА

1. Турова Н.Я., Новоселова А.В. Спиртовые производные щелочных, щелочноземельных металлов, магния и таллия (I). *Усп. хим.* 1965. Т. 34. Вып. 3. С. 385-434.

ВЫВОДЫ

Рассмотрены опубликованные данные о растворимости карбонатов, сульфидов, цианидов, орто- и пирофосфатов щелочных металлов в спиртах, этиленгликоле и глицерине с учетом и без учета кислотно-основного взаимодействия (алкоголиза) компонентов. Определяющую роль в механизме образования алколятов щелочных металлов в результате алкоголиза солей играет распределение продуктов реакции по различным фазам. Можно предложить требования к солям, спиртовые растворы которых могут генерировать соответствующие алколяты:

- соль должна быть образована сильным основанием и слабой кислотой;
- соль должна быть «растворима» в спирте (более 2 г/100 г спирта);
- в результате алкоголиза должны образовываться помимо алколятов либо соответствующие кислые малорастворимые соли, либо жидкие или газообразные (летучие) вещества.

В заключение отметим, что в обзоре [1] и в монографии [4] приводятся сведения об алкоголизе гидридов, металлоорганических соединений, ацетиленидов, нитридов, амидов (в том числе диалкиламидов и бис(триалкилсилил)амидов), сульфидов и др., за счет взаимодействия «активного» водорода спирта с «анионом» соединения щелочного металла с образованием алколята и газообразного соединения с ковалентносвязанным водородом (HX):



где: X = H, алкил, C≡C, ≡N, NH₂, NR₂, N(SiR₃)₂, SH (вместо S).

Помимо указанных в реакции (13) соединений щелочных металлов, а также солей, рассмотренных в данном обзоре (сульфидов, цианидов, карбонатов, орто- и пирофосфатов), под классификацию соединений, генерирующих алколяты в реакции алкоголиза, также подпадают гидроксиды и азиды. Таким образом, получение алколятов из солей и спиртов можно рассматривать в качестве лабораторного, а в некоторых случаях промышленного метода синтеза алкоксидов щелочных металлов.

REFERENCES

1. Turova N.Ya., Novoselova A.V. Alcohol derivatives of the alkali and alkaline earth metals, magnesium, and thallium (I). *Russ. Chem. Rev.* 1965. V. 34. N 3. P. 161-185. DOI: 10.1070/RC1965v034n03ABEH001421.

2. **Bradley D.C., Mehrotra R.C., Rothwell I.P., Singh A.** Alkoxo and aryloxo derivatives of metals. San Diego: Academic Press. 2001. 704 p. DOI: 10.1016/B978-0-12-124140-7.50009-8.
3. **Chandran K., Nithya R., Sankaran K., Gopalan A., Ganesan V.** Synthesis and characterization of sodium alkoxides. *Bull. Mater. Sci.* 2006. V. 29. N 2. P. 173-179. DOI: 10.1007/BF02704612.
4. **Turova N.Ya., Turevskaya E.P., Kessler V.G., Yanovskaya M.I.** The chemistry of metal alkoxides. New York: Kluwer Academic Publisher. 2002. 568 p. DOI: 10.1007/b113856.
5. **Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В.** Справочник по растворимости. Т. I. Книга 1. М.-Л.: Изд-во Академии наук СССР. 1961. 960 с.
6. **Кипер Р.А.** Физико-химические свойства веществ: справочник по химии. Хабаровск: Прондо. 2013. 1016 с.
7. **Seidell A., Linke W.F.** Solubilities of inorganic and metal organic compounds: A compilation of quantitative solubility data from the periodical literature. V. 1. New York: D. Van Nostrand Company. 1940. 1254 p.
8. Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементоорганических соединений. Под ред. Н.К. Скворцова. СПб.: АНО НПО «Мир и семья». 2002. 1280 с.
9. **Haynes W.M.** CRC handbook on chemistry and physics, 97th ed. Boca Raton: CRC Press. 2015-2016. 2556 p.
10. **Frankforter G.B., Frary F.C.** Equilibria in systems containing alcohols, salts and water, including a new method of alcohol analysis. *J. Phys. Chem.* 1913. V. 17. N 5. P. 402-473. DOI: 10.1021/j150140a004.
11. **Harner R.E., Sydnor J.B., Gilreath E.S.** Solubilities of anhydrous ionic substances in absolute methanol. *J. Chem. Eng. Data.* 1963. V. 8. N 3. P. 411-412. DOI: 10.1021/je60018a035.
12. **Stenger V.A.** Solubilities of various alkali metal and alkaline earth metal compounds in methanol. *J. Chem. Eng. Data.* 1996. V. 41. N 5. P. 1111-1113. DOI: 10.1021/je960124k.
13. **Barber H., Ali D.** Das Verhalten anorganischer Salze in Methanol. *Microchim. Acta.* 1950. V. 35. N 4. P. 542-552. DOI: 10.1007/BF01414131.
14. **Ellingboe J.L., Runnels J.H.** Solubilities of sodium carbonate and sodium bicarbonate in acetone – water and methanol – water mixtures. *J. Chem. Eng. Data.* 1966. V. 11. N 3. P. 323-324. DOI: 10.1021/je60030a009.
15. **Davis T.L., Hill J.W.** The reaction between potassium carbonate and sulfur in alcohol solution. *J. Am. Chem. Soc.* 1927. V. 49. N 12. P. 3114-3116. DOI: 10.1021/ja01411a018.
16. **Loder D.J., Lee D.D.** Патент США № 2278550. 1942.
17. **Евдокимов А.Н., Курзин А.В., Майорова Е.Д., Платонов А.Ю., Сиваков А.А., Чистоклетов В.Н.** Патент РФ № 2178402. Б. И. 2002. № 2. С. 219-220.
18. **Платонов А.Ю., Сиваков А.А., Чистоклетов В.Н., Майорова Е.Д.** Превращения электрофильных реагентов в системе диэтилфосфит – карбонат калия – этанол. *Изв. АН. Сер. хим.* 1999. Т. 48. Вып. 2. С. 369-372.
19. **Platonov A.Yu., Evdokimov A.N., Kurzin A.V., Maiorova H.D.** Solubility of potassium carbonate and potassium hydrocarbonate in methanol. *J. Chem. Eng. Data.* 2002. V. 47. N 5. P. 1175-1176. DOI: 10.1021/je020012v.
20. **Евдокимов А.Н., Курзин А.В., Платонов А.Ю., Майорова Е.Д., Чистоклетов В.Н.** Кислотно-основное равновесие в системе K_2CO_3 – метанол. *Журн. общ. химии.* 2002. Т. 72. Вып. 6. С. 1046.
2. **Bradley D.C., Mehrotra R.C., Rothwell I.P., Singh A.** Alkoxo and aryloxo derivatives of metals. San Diego: Academic Press. 2001. 704 p. DOI: 10.1016/B978-0-12-124140-7.50009-8.
3. **Chandran K., Nithya R., Sankaran K., Gopalan A., Ganesan V.** Synthesis and characterization of sodium alkoxides. *Bull. Mater. Sci.* 2006. V. 29. N 2. P. 173-179. DOI: 10.1007/BF02704612.
4. **Turova N.Ya., Turevskaya E.P., Kessler V.G., Yanovskaya M.I.** The chemistry of metal alkoxides. New York: Kluwer Academic Publisher. 2002. 568 p. DOI: 10.1007/b113856.
5. **Kogan V.B., Fridman V.M., Kafarov V.V.** Handbook on solubility. V. I. Book 1. М.-Л.: Izd. Akademii Nauk SSSR. 1961. 960 p. (in Russian).
6. **Kiper R.A.** Physical and chemical properties of substances: handbook on chemistry. Khabarovsk: Prondo. 2013. 1016 p. (in Russian).
7. **Seidell A., Linke W.F.** Solubilities of inorganic and metal organic compounds: A compilation of quantitative solubility data from the periodical literature. V. 1. New York: D. Van Nostrand Company. 1940. 1254 p.
8. New handbook for chemist and chemical engineer. Main properties of inorganic, organic, and organo-element compounds / Ed.: N.K. Skvortsov. St. Petersburg: ANO NPO «Mir i Sem'ya». 2002. 1280 p. (in Russian).
9. **Haynes W.M.** CRC handbook on chemistry and physics, 97th ed. Boca Raton: CRC Press. 2015-2016. 2556 p.
10. **Frankforter G.B., Frary F.C.** Equilibria in systems containing alcohols, salts and water, including a new method of alcohol analysis. *J. Phys. Chem.* 1913. V. 17. N 5. P. 402-473. DOI: 10.1021/j150140a004.
11. **Harner R.E., Sydnor J.B., Gilreath E.S.** Solubilities of anhydrous ionic substances in absolute methanol. *J. Chem. Eng. Data.* 1963. V. 8. N 3. P. 411-412. DOI: 10.1021/je60018a035.
12. **Stenger V.A.** Solubilities of various alkali metal and alkaline earth metal compounds in methanol. *J. Chem. Eng. Data.* 1996. V. 41. N 5. P. 1111-1113. DOI: 10.1021/je960124k.
13. **Barber H., Ali D.** Das Verhalten anorganischer Salze in Methanol. *Microchim. Acta.* 1950. V. 35. N 4. P. 542-552. DOI: 10.1007/BF01414131.
14. **Ellingboe J.L., Runnels J.H.** Solubilities of sodium carbonate and sodium bicarbonate in acetone – water and methanol – water mixtures. *J. Chem. Eng. Data.* 1966. V. 11. N 3. P. 323-324. DOI: 10.1021/je60030a009.
15. **Davis T.L., Hill J.W.** The reaction between potassium carbonate and sulfur in alcohol solution. *J. Am. Chem. Soc.* 1927. V. 49. N 12. P. 3114-3116. DOI: 10.1021/ja01411a018.
16. **Loder D.J., Lee D.D.** USA Patente N 2278550. 1942.
17. **Evdokimov A.N., Kurzin A.V., Maiorova E.D., Platonov A.Yu., Sivakov A.A., Chistokletov V.N.** RF Patent N 2178402. Bull. Izobr. 2002. N 2. P. 219-220 (in Russian).
18. **Platonov A.Yu., Sivakov A.A., Chistokletov V.N., Maiorova E.D.** Transformations of electrophilic reagents in a diethyl phosphite – potassium carbonate – ethanol system. *Russ. Chem. Bull.* 1999. V. 48. N 2. P. 367-370. DOI: 10.1007/BF02494567.
19. **Platonov A.Yu., Evdokimov A.N., Kurzin A.V., Maiorova H.D.** Solubility of potassium carbonate and potassium hydrocarbonate in methanol. *J. Chem. Eng. Data.* 2002. V. 47. N 5. P. 1175-1176. DOI: 10.1021/je020012v.

21. **Claisen L., Eisleb O.** Über die Umlagerung von Phenolallylthern in die isomeren Allylphenole. *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1913. V. 401. N 1. P. 21-119. DOI: 10.1002/jlac.19134010103.
22. **Carter C.B., Coxe A.E.** Патент США № 1459177. 1923.
23. **Brassard C.J., Zhang X., Brewer C.R., Liu P., Clark R.J., Zhu L.** Cu(II)-catalyzed oxidative formation of 5,5'-bistriazoles. *J. Org. Chem.* 2016. V. 81. N 24. P. 12091-12105. DOI: 10.1021/acs.joc.6b01907.
24. **Andersh B., Nguyen E.T., Van Hoveln R.J., Kemmerer D.K., Baudo D.A., Graves J.A., Roark M.E., Bosma W.B.** Investigation of the mechanism for the preparation of 6-phenyl-2,4-dioxotetrahydropyrans by the potassium carbonate promoted condensation between acetoacetate esters and benzaldehyde. *J. Org. Chem.* 2013. V. 78. N 9. P. 4563-4567. DOI: 10.1021/jo400213s.
25. **Goulioukina N.S., Makukhin N.N., Shinkarev E.D., Grishin Y.K., Roznyatovsky V.A., Beletskaya I.P.** Base mediated 1,3-dipolar cycloaddition of α -substituted vinyl phosphonates with diazo compounds for synthesis of 3-pyrazolyphosphonates and 5-pyrazolcarboxylates. *Org. Biomol. Chem.* 2016. V. 14. N 42. P. 10000-10010. DOI: 10.1039/C6OB01780K.
26. **Verma D., Mobin S., Namboothiri I.N.N.** Highly selective synthesis of pyrazole and spiropyrazoline phosphonates via base-assisted reaction of the Bestmann – Ohira reagent with enones. *J. Org. Chem.* 2011. V. 76. N 11. P. 4764-4770. DOI: 10.1021/jo200582z.
27. **Baroi C., Yanful E., Bergougrou M.** Biodiesel production from *Jatropha curcas* oil using potassium carbonate as an unsupported catalyst. *Int. J. Chem. Reactor Eng.* 2009. V. 7. N 1. P. (A72) 1-18. DOI:10.2202/1542-6580.2027.
28. **Behnia M.S., Emerson D.W., Steinberg S.M., Alwis R.M., Dueñas J.A., Serafino J.O.** A simple, safe method for preparation of biodiesel. *J. Chem. Educ.* 2011. V. 88. N 9. P. 1290-1292. DOI: 10.1021/ed100460m.
29. **Gail E., Gos S., Kulzer R., Lorösch J., Rubo A., Sauer M., Kellens R., Reddy J., Steier N., Hasenpusch W.** Cyano compounds, inorganic. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Weinheim: Wiley-VCH Verlag. 2011. P. 673-710. DOI: 10.1002/14356007.a08_159.pub3.
30. **Оссендовский А.М.** Глицеринъ, какъ растворитель. *Журн. Рус. физ.-хим. общ.* 1906. Т. 38. № 7. С. 1071-1072.
31. **Полторацкий Г.М., Курзин А.В., Евдокимов А.Н., Голикова В.С.** Алкоголиз цианида калия. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2011. Т. 54. Вып. 9. С. 111-112.
32. **Okamoto T., Takahashi H.** Reaction of aromatic heterocyclic nitro compound with potassium cyanide. I. 3-Nitroquinoline. *Chem. Pharm. Bull.* 1968. V. 16. N 9. P. 1700-1704. DOI: 10.1248/cpb.16.1700.
33. **Beyer H.** Патент США № 2838374. 1958.
34. **Wanklyn J.A.** On some reactions of hydrated oxide of ethylene-sodium. *Philos. Mag., J. Sci.* 1869. Ser. IV. V. 37. N 250. P. 358-363. DOI: 10.1080/14786446908640158.
35. **Rule A.** The action of hydrogen sulphide on the alkyloxides of the metals. Part I. Sodium and potassium ethoxides. *J. Chem. Soc., Trans.* 1911. V. 99. P. 558-565. DOI: 10.1039/CT9119900558.
36. **Jones J.H., Thomas J.S.** The action of hydrogen sulphide on lithium ethoxide. Lithium hydrosulfide. *J. Chem. Soc., Trans.* 1923. V. 123. P. 3289-3292. DOI: 10.1039/CT9232303285.
37. **Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Golikova V.S., Pavlova O.S.** Solubility of sodium sulfide in alcohols. *J. Chem. Eng. Data.* 2010. V. 55. N 9. P. 4080-4081. DOI: 10.1021/je100276c.
20. **Evdokimov A.N., Kurzin A.V., Platonov A.Yu., Maiorova E.D., Chistokletov V.N.** Acid-base equilibrium in the K_2SO_3 – methanol system. *Russ. J. Gen. Chem.* 2002. V. 72. N 6. P. 979. DOI: 10.1023/A:102049723.
21. **Claisen L., Eisleb O.** Über die Umlagerung von Phenolallylthern in die isomeren Allylphenole. *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1913. V. 401. N 1. P. 21-119. DOI: 10.1002/jlac.19134010103.
22. **Carter C.B., Coxe A.E.** USA Patente N 1459177. 1923.
23. **Brassard C.J., Zhang X., Brewer C.R., Liu P., Clark R.J., Zhu L.** Cu(II)-catalyzed oxidative formation of 5,5'-bistriazoles. *J. Org. Chem.* 2016. V. 81. N 24. P. 12091-12105. DOI: 10.1021/acs.joc.6b01907.
24. **Andersh B., Nguyen E.T., Van Hoveln R.J., Kemmerer D.K., Baudo D.A., Graves J.A., Roark M.E., Bosma W.B.** Investigation of the mechanism for the preparation of 6-phenyl-2,4-dioxotetrahydropyrans by the potassium carbonate promoted condensation between acetoacetate esters and benzaldehyde. *J. Org. Chem.* 2013. V. 78. N 9. P. 4563-4567. DOI: 10.1021/jo400213s.
25. **Goulioukina N.S., Makukhin N.N., Shinkarev E.D., Grishin Y.K., Roznyatovsky V.A., Beletskaya I.P.** Base mediated 1,3-dipolar cycloaddition of α -substituted vinyl phosphonates with diazo compounds for synthesis of 3-pyrazolyphosphonates and 5-pyrazolcarboxylates. *Org. Biomol. Chem.* 2016. V. 14. N 42. P. 10000-10010. DOI: 10.1039/C6OB01780K.
26. **Verma D., Mobin S., Namboothiri I.N.N.** Highly selective synthesis of pyrazole and spiropyrazoline phosphonates via base-assisted reaction of the Bestmann – Ohira reagent with enones. *J. Org. Chem.* 2011. V. 76. N 11. P. 4764-4770. DOI: 10.1021/jo200582z.
27. **Baroi C., Yanful E., Bergougrou M.** Biodiesel production from *Jatropha curcas* oil using potassium carbonate as an unsupported catalyst. *Int. J. Chem. Reactor Eng.* 2009. V. 7. N 1. P. (A72) 1-18. DOI:10.2202/1542-6580.2027.
28. **Behnia M.S., Emerson D.W., Steinberg S.M., Alwis R.M., Dueñas J.A., Serafino J.O.** A simple, safe method for preparation of biodiesel. *J. Chem. Educ.* 2011. V. 88. N 9. P. 1290-1292. DOI: 10.1021/ed100460m.
29. **Gail E., Gos S., Kulzer R., Lorösch J., Rubo A., Sauer M., Kellens R., Reddy J., Steier N., Hasenpusch W.** Cyano compounds, inorganic. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Weinheim: Wiley-VCH Verlag. 2011. P. 673-710. DOI: 10.1002/14356007.a08_159.pub3.
30. **Ossendovskiy A.M.** Glycerol as a solvent. *Zh. Russ. Fiz.-Khim. Ob-shch.* 1906. V. 38. N 7. P. 1071-1072 (in Russian).
31. **Poltoratskiy G.M., Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Golikova V.S.** Alcoholysis of potassium cyanide. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. N 9. P. 111-112 (in Russian).
32. **Okamoto T., Takahashi H.** Reaction of aromatic heterocyclic nitro compound with potassium cyanide. I. 3-Nitroquinoline. *Chem. Pharm. Bull.* 1968. V. 16. N 9. P. 1700-1704. DOI: 10.1248/cpb.16.1700.
33. **Beyer H.** USA Patente N 2838374. 1958.
34. **Wanklyn J.A.** On some reactions of hydrated oxide of ethylene-sodium. *Philos. Mag., J. Sci.* 1869. Ser. IV. V. 37. N 250. P. 358-363. DOI: 10.1080/14786446908640158.
35. **Rule A.** The action of hydrogen sulphide on the alkyloxides of the metals. Part I. Sodium and potassium ethoxides. *J. Chem. Soc., Trans.* 1911. V. 99. P. 558-565. DOI: 10.1039/CT9119900558.

38. **Hatjal I., Mukherjee R., Senapati K., Basak A.** Sodium sulfide in methanol: a two-in-one reagent for deprotection of silyl and formation of propargyl sulfide. *Tetrahedron Lett.* 2012. V. 56. N 29. P. 4275-4279. DOI: 10.1016/j.tetlet.2015.04.104.
39. Methods of organic chemistry (Houben-Weyl). Stereoselective synthesis: bond formation, C-N, C-O, C-P, C-S, C-Se, C-Si, C-Sn, C-Te. Eds.: Büchel K.H., Falbe J., Hagemann H., Hanack M., Klamann D., Kreher R., Kropf H., Regitz M., Schaumann E. Stuttgart: Georg Thieme Verlag. 1995. P. 4976-4977.
40. **Курзин А.В., Евдокимов А.Н., Голикова В.С., Федоров В.А.** Растворимость ортофосфатов калия и натрия в этиленгликоле. *Журн. прикл. химии.* 2012. Т. 85. Вып. 5. С. 842-843.
41. **Евдокимов А.Н., Курзин А.В.** Растворимость пиррофосфата натрия в этиленгликоле, метилцеллозольве и глицерине. *Вестн. ТвГУ. Сер. хим.* 2017. Вып. 3. С. 78-81.
36. **Jones J.H., Thomas J.S.** The action of hydrogen sulphide on lithium ethoxide. Lithium hydrosulfide. *J. Chem. Soc., Trans.* 1923. V. 123. P. 3289-3292. DOI: 10.1039/CT9232303285.
37. **Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Golikova V.S., Pavlova O.S.** Solubility of sodium sulfide in alcohols. *J. Chem. Eng. Data.* 2010. V. 55. N 9. P. 4080-4081. DOI: 10.1021/je100276c.
38. **Hatjal I., Mukherjee R., Senapati K., Basak A.** Sodium sulfide in methanol: a two-in-one reagent for deprotection of silyl and formation of propargyl sulfide. *Tetrahedron Lett.* 2012. V. 56. N 29. P. 4275-4279. DOI: 10.1016/j.tetlet.2015.04.104.
39. Methods of organic chemistry (Houben-Weyl). Stereoselective synthesis: bond formation, C-N, C-O, C-P, C-S, C-Se, C-Si, C-Sn, C-Te. Eds.: Büchel K.H., Falbe J., Hagemann H., Hanack M., Klamann D., Kreher R., Kropf H., Regitz M., Schaumann E. Stuttgart: Georg Thieme Verlag. 1995. P. 4976-4977.
40. **Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Golikova V.S., Fedorov V.A.** Solubility of potassium and sodium orthophosphates in ethylene glycol. *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. V. 85. N 5. P. 841-842. DOI: 10.1134/S107042721.
41. **Evdokimov A.N., Kurzin A.V.** Solubility of sodium pyrophosphate in ethylene glycol, methyl cellosolve and glycerol. *Vestn. Tver Gos. Univ. Ser. Khim.* 2017. N 3. P. 78-81 (in Russian).

*Поступила в редакцию 16.01.2018
Принята к опубликованию 24.10.2018*

*Received 16.01.2018
Accepted 24.10.2018*