Грабельных Валентина Александровна,

к.х.н., Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,

e-mail: venk@irioch.irk.ru

Богданова Ирина Николаевна,

аспирант, Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,

e-mail: venk@irioch.irk.ru

Корчевин Николай Алексеевич,

д.х.н., профессор, Ангарский государственный технический университет, e-mail: venk@irioch.irk.ru

Розенцвейг Игорь Борисович,

д.х.н., профессор, Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, e-mail: i_roz@irioch.irk.ru

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ ПОЛИХЛОРЭТИЛЕНОВ С ТЕЛЛУРОМ В СИСТЕМЕ ГИДРАЗИНГИДРАТ – ЩЕЛОЧЬ

Grabelnykh V.A., Bogdanova I.N., Korchevin N.A., Rozentsveig I.B.
FEATURES OF THE REACTION OF POLYCHLOROETHYLENES
WITH TELLURIUM IN THE SYSTEM HYDRAZING HYDRATE – ALKALINE

Аннотация. Разработан новый эффективный синтез диэтилдителлурида, который одновременно позволяет осуществить переработку полихлорэтиленов.

Ключевые слова: трихлорэтилен, тетрахлорэтилен, диэтилдителлурид, галогенофильная атака.

Abstract. A new efficient synthesis of diethylditelluride has been developed, which simultaneously allows the processing of polychlorethylen

Keywords: trichlorethylene, tetrachlorethylene, diethylditelluride, halogenophiles attack.

Химическое поведение теллурсодержащих нуклеофилов (Te^{2} , Te_2^{2} , RTe^{-} , где R — органический радикал) часто существенно отличается от соответствующих сера- и селеновых аналогов [1]. Главной особенностью теллурсодержащих нуклеофилов является давно отмеченная их повышенная галогенофильность [2], которая провоцирует либо восстановительное дегалогенирование в ряду вицинальных дигалогенидов, либо восстановительное замещение галогена на водород.

Восстановительное дегалогенирование 1,2-дихлорэтана наблюдается при воздействии не только теллурсодержащих нуклеофилов, но и анионов Se²⁻ [3]. Замещение галогена на водород четко прослеживается в реакциях дихлорметана [4] и 1,1-дихлорэтана [5]. И дегалогенирование, и замещение хлора на водород постулировано в реакции винилиденхлорида и 1,2-дихлорэтилена с теллурид-анионами, в результате которой получены два типа продуктов: диэтилдителлурид (выход до 35%) и 1,4-дителлурин (выход до 32%). Последний продукт образуется только в случае использования 1,2- дихлорэтилена [6].

Трихлорэтилен ($HCIC=CCI_2$) и тетрахлорэтилен ($CI_2C=CCI_2$) являются хлорорганическими растворителями [7, 8] и широко применяются для промывки

деталей в машиностроении и для химической чистки одежды. Однако их производство и использование сопровождается образованием хлорорганических отходов, которые, зачастую, не могут быть квалифицировано использованы, создавая угрозу для окружающей среды [9].

Учитывая масштабы производства и применения полихлорэтиленов, мы впервые исследовали возможность их использования в другом направлении – введение в реакцию с теллуром в системе гидразингидрат – щелочь. В этой системе при соотношении КОН : Te > 6: 1 наблюдается восстановление теллура до анионов Te^{2-} [10]:

$$2\text{Te} + \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4 \text{ KOH} \longrightarrow 2\text{K}_2\text{Te}_2 + \text{N}_2 + 5 \text{ H}_2\text{O}$$

Поскольку при дегалогенировании под действием Te^{2-} [6] и восстановительном дехлорировании [4] наблюдается регенерация элементного теллура, в систему заведомо вводился избыток щелочи в соотношении КОН : Te = 10 : 1. Таким образом, образовавшийся элементный теллур может снова подвергаться восстановительной активации, образуя анионы Te^{2-} .

Раствор теллура в системе гидразингидрат – КОН использован в реакциях с $HCIC=CCI_2$ и $CI_2C=CCI_2$ без выделения K_2T е в индивидуальном состоянии.

Неожиданно было обнаружено, что практически единственным продуктом этих реакций оказался диэтилдителлурид (84% из трихлорэтилена и 76% из тетрахлорэтилена, в расчете на Те, вступивший в реакцию).

Суммарно процесс образования диэтилдителлурида из полихлорэтенов можно представить следующими уравнениями:

4 CI
$$+ 4\text{Te} + 12 \text{ KOH} + 7 \text{ N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{75-80^{\circ}\text{C}}$$

$$+ 2 \text{Te} \text{Te} + 7 \text{N}_2 + 12 \text{ KCI} + 19 \text{ H}_2\text{O}$$

$$+ 34\%$$

4 CI CI + Te +16 KOH+9 N₂H₄·H₂O
$$\xrightarrow{75-80^{\circ}\text{C}}$$
CI CI + Te +16 KOH+9 N₂H₄·H₂O $\xrightarrow{75-80^{\circ}\text{C}}$
+ 9 N₂+ 16 KCI + 25 H₂O

Механизм формирования молекулы дителлурида заключается в постадийном дехлорировании полихлорэтенов под действием Te²⁻ и гидрировании образующихся ненасыщенных структур системой гидразингидрат – щелочь. Детальный механизм процесса является предметом дальнейшего исследования.

Органические дителлуриды используются для получения несимметрично замещенных теллуридов и комплексов с солями переходных металлов [11]. Среди методов получения дителлуридов наиболее важное значение имеет взаимодействие алкилгаллогенидов с дителлуридами щелочных металлов [11]. Однако диэтилдителлурид в реакции этилиодида с K_2 Te₂ (генерирован из теллура в системе гидразингидрат – КОН) получен с выходом всего 38% [12].

Таким образом, разработан новый эффективный синтез диэтилдителлурида, который одновременно позволяет осуществить переработку полихлорэтиленов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Садеков, И. Д.** Специфика реакционной способности теллурорганических соединений / И. Д. Садеков, В. И. Минкин. Текст: непосредственный // Успехи Химии. 1995. Т. 84. № 6. С. 525-540.
- 2. **Zefirov**, **N. S.** X-Philic Reactions / N. S. Zefirov, D. I. Makhon'kov. Текст: непосредственный // Chemical Reviews. 1982. V. 82. P. 615-624.
- 3. **Руссавская, Н. В.** Реакции 1,2-дигалогенэтанов с халькогениданионами / Н. В. Руссавская, В. А. Грабельных, Е. П. Леванова, Э. Н. Сухомазова, Л. В. Клыба, Е. Р. Жанчипова, А. И. Албанов, А. А. Татаринова, А. В. Елаев, Э. Н. Дерягина, Н. А. Корчевин, Б. А. Трофимов. Текст: непосредственный // Журнал Органической Химии. 2006. Т.42. вып. 5. С. 672-678. DOI: DOI:10.1134/S1070428006050022.
- 4. **Леванова, Е. П.** Взаимодействие теллура с дихлорметаном в системе гидразингидрат щелочь. / Е. П. Леванова, В. А. Грабельных, Н. В. Руссавская, Л. В. Клыба, А. И. Албанов, Н. А. Корчевин. Текст: непосредственный // Журнал Общей Химии. 2009. Т. 79, вып. 11. С. 1800-1806. DOI: 10.1134/S1070363209110073.
- 5. **Леванова, Е. П.** Особенности реакции 1,1-дихлорэтана с теллуром в системе гидразингидрат КОН. Е. П. Леванова, В. А. Грабельных, А. В. Колесников, Л. В. Клыба, Е. Р. Жанчипова, А. И. Албанов, Н. В. Руссавская, Н. А. Корчевин. Текст: непосредственный // Журнал Органической Химии. 2009. Т. 45, вып. 7. С. 1002-1006.
- 6. **Никонова, В. С**., 1,4- Дихалькогенины: синтез из дихлорэтенов и элементных халькогенов в системе гидразингидрат—гидроксид калия / В. С. Никонова, В. А. Грабельных, И. Н. Богданова, Н. Г. Сосновская, Н. В. Истомина, Н. В. Руссавская, И. Б. Розенцвейг, Н. А. Корчевин. Текст: непосредственный. //

- Журнал Общей Химии. 2021. Т. 91, №. 5, С. 728-734. DOI: 10.1134/S1070363221050091
- 7. **Ошин, Л. А.** Промышленные хлорорганические продукты. Справочник / Под ред. Л.А. Ошина. // Москва: Химия, 1978. 656 с. ISBN 5-7245-0574-6 Текст: непосредственный.
- 8. **Трегер, Ю. А.** Основные хлорорганические растворители. / Ю. А. Трегер, Л. М. Карташов, Н. Ф. Кришталь. // Москва: Химия, 1984. 224 с. Текст: непосредственный.
- 9. **Сотникова, Е.В.** Техносферная токсикология / Е. В. Сотникова, В. П. Дмитриенко Санкт-Петербург: «Лань», 2013. 400 с. ISBN 978-5-8114-1329-4. Текст: непосредственный.
- 10. **Дерягина, Э. Н.** Синтез халькогенорганических соединений в основно-восстановительных системах. / Э. Н. Дерягина, Н. В. Руссавская, Л. К. Паперная, Е. П. Леванова, Э. Н. Сухомазова, Н. А. Корчевин. Текст: непосредственный // Известия РАН. Серия Химическая. 2005. Т.54, № 11. С. 2395-2405.
- 11. **Бартон, Д.** Общая органическая химия / Ред. Д. Бартон, В. Д. Оллис. Т.6. Москва: Химия, 1984. 55 с. Текст: непосредственный.
- 12. **Введенский, В. Ю.** Синтез диэтилдителлурида / В. Ю. Введенский, Э. Н. Дерягина, Б. А. Трофимов. Текст: непосредственный // Журнал Общей Химии. 1996. Т. 66, вып. 9. С. 1579.