

Грабельных Валентина Александровна,
к.х.н., Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
e-mail: venk@irioch.irk.ru

Налибаева Арайлым Муратовна,
к.х.н., Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, Казахстан,
e-mail: a.nalibayeva@ifce.kz

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

СИНТЕЗ НЕНАСЫЩЕННЫХ ХАЛЬКОГЕНОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ 1,2,3-ТРИХЛОРПРОПАНА

Gabelnykh V.A., Nalibayeva A.M., Korchevin N.A., Rozentsveig I.B.

SYNTHESIS OF UNSATURATED ORGANOCHALCOGEN LIGANDS BASED ON 1,2,3-TRICHLOROPROPANE

Аннотация. Конденсацией 1,2,3-трихлорпропана с органическими дихалькогенидами в системе гидразингидрат–щелочь получены ненасыщенные халькогенсодержащие структуры. Некоторые из синтезированных соединений зарекомендовали себя в качестве эффективных лигандов π, n -типа для ионов тяжелых металлов.

Ключевые слова: 1,2,3-Трихлорпропан, дегидрохлорирование, органические дихалькогениды, халькогенсодержащие лиганды, система гидразингидрат–щелочь

Abstract. Unsaturated chalcogen-containing structures were obtained by condensation of 1,2,3-trichloropropane with organic dichalcogenides in the hydrazine hydrate–alkali system. Some of the synthesized compounds have proven themselves to be effective π, n -type ligands for heavy metal ions.

Keywords: 1,2,3-Trichloropropane, dehydrochlorination, organic dichalcogenides, chalcogen-containing ligands, hydrazine hydrate–alkali system

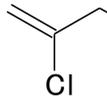
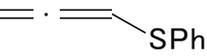
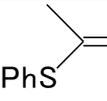
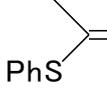
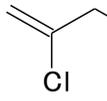
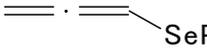
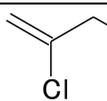
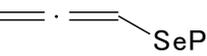
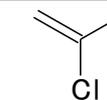
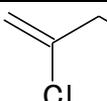
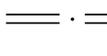
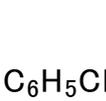
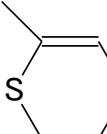
1,2,3-Трихлорпропан является многотоннажным продуктом хлорорганического синтеза. Побочно он образуется при синтезе хлористого аллила, дихлоргидринов глицерина и эпихлоргидрина [1]. Его используют в качестве сшивающего сомономера при получении тиоколов [2] и серосодержащих сорбентов [3], а также в синтезе важных хлорорганических соединений [1, 4]. При действии щелочных реагентов трихлорпропан превращается в 2,3-дихлорпропен [4], на основе которого успешно осуществлен синтез различных ненасыщенных халькогенорганических продуктов [5].

Нами исследована возможность халькогенорганического синтеза с использованием 1,2,3-трихлорпропана, халькогенирующего агента и системы гидразингидрат–щелочь. При этом исключается отдельная технологическая стадия – дегидрохлорирование.

Таким образом, с использованием трихлорпропана, органических дихалькогенидов и системы гидразингидрат–щелочь получены различные халькогенсодержащие ненасыщенные продукты, представленные в таблице.

Таблица

Реакция 1,2,3-трихлорпропана с органическими дихалькогенидами

№ п/п	Дихалькогенид	Температура реакции, время	Продукты
1	Ph ₂ S ₂	- 5°C, 8 ч	 48% ;  18%
2	Ph ₂ S ₂	40°C, 2 ч	 28% ; Me—C≡C—SPh 70%
3	Ph ₂ S ₂	80°C, 2 ч	 59%
4	Ph ₂ Se ₂	10°C, 7 ч	 36% ;  12%
5	Ph ₂ Se ₂	80°C, 2 ч	 38% ;  22%
6	(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ S ₂	5°C, 17 ч	 65%
7	(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ S ₂	25°C, 9 ч	 38% ;  10%
8	(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ S ₂	80°C, 5 ч	 78%
9	(—CH ₂ CH ₂ S ₂) _n	80°C, 2 ч	 62%

Как видно из данных таблицы, целевые продукты получают либо с хорошими, либо с умеренными выходами. Эти продукты соответствуют по выходам и структуре соединениям, образующимися в соответствующих реакциях с участием 2,3-дихлорпропена. Очевидно, что в системе гидразингидрат–щелочь в любых температурных условиях первоначально происходит дегидрохлорирование трихлорпропана, и далее осуществляется домино-реакция, стадии которой рассмотрены в работе [5].

Синтезированные соединения были идентифицированы с использованием методом ЯМР (^1H , ^{13}C , ^{77}Se), ИК спектроскопии и хроматомасс-спектрометрии в соответствии с данными, приведенными в работах, цитированных в обзоре [5].

Таким образом показано, что, минуя отдельную стадию дегидрохлорирования, 1,2,3-трихлорпропан может быть успешно использован в синтезе широкого круга ненасыщенных халькогенорганических соединений.

Работа выполнена с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ошин, Л. А.** Промышленные хлорорганические продукты. Справочник / Под ред. Л.А. Ошина // Москва: Химия, 1978. – 656 с. ISBN 5-7245-0574-6 – Текст: непосредственный.
2. Синтетический каучук. / Под ред. Гормонова, И. В. // Л.: Химия, 1983. – 470 с. – Текст: непосредственный.
3. **Корчевин, Н. А.** Очистка сточных вод металлургических предприятий от тяжелых металлов серосодержащими полимерными сорбентами Сборник Металловеды и металлурги / Под ред. С.С. Черняка. // Иркутск: ИрГУПС, 2013. – 232 с. – Текст: непосредственный.
4. **Трофимова, К. С.** Новый подход к переработке хлорсодержащих отходов: синтез 2,3-дихлорпропена из 1,2,3-трихлорпропана. / К. С. Трофимова, В. Г. Дронов, Н. С. Шаглаева, Р. Г. Султангареев. – Текст: непосредственный // Журнал Прикладной Химии. 2008. – Т. 81, вып. 4. – С. 693-694.
5. **Rozentsveig, I. B.** Use of the redox properties of hydrazine in the synthesis of organochalcogen compounds (A review) / Rozentsveig I.B., Bogdanova I.N., Russavskaya N.V., Korchevin N.A. // Russian Journal of General Chemistry. – 2023. – V. 93. – Suppl. Iss. 1. – P. S180-S197. DOI: 10.1134/S107036322314030X.