

4-лекция

Дихлорэтан. Гексахлорэтан. Хлорлы металлил. Алициклды көмірсутектердің галоген туындылары. Полихлортерпендер

Дәріскер: Ph.D., доцент Сейтимова Гульназ Абсаттарқызы

- $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ - дихлорэтан
- Т.қай. – $83,7^\circ\text{C}$; Т.бал. – $35,5^\circ\text{C}$; ШММ 10 мг/м^3

Алынуы:

1. 1,2-дихлоэтанды этиленді тікелей хлорлау арқылы алады.



2. Этиленді оксихлорлау.



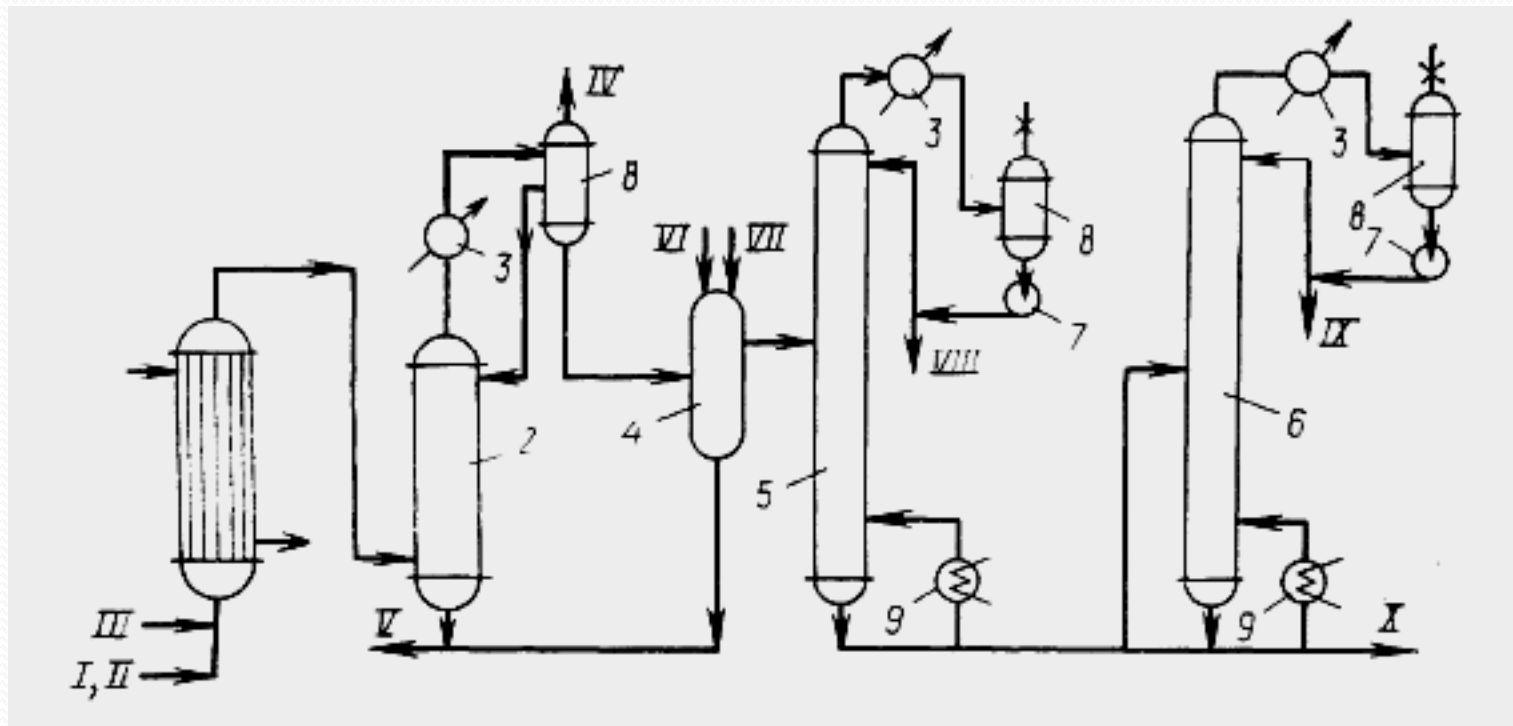
- Зиянкестермен күресу үшін және дәнді-дақылдардың фумигациясы үшін жеке және хлорпикринмен қоспа түрінде қолданылады. Оның қалыпты шығыны 200-ден 600 г/га –ға дейін. Сонымен қатар дихлорэтан топырақтағы зиянкестермен күресу үшін қолданылады, оның шығыны 30-дан 600 г/га-ға дейін.

- *Дихлорэтан өндірісіндегі кубты қалдықтар:*

Т.қай. – 86°C

Құрамы: 1,1-дихлорэтан 8-10%; 1,2-дихлорэтан 8-10%; дихлорпропан 25%; дихлорбутан 20%; 10%-ға дейін полихлоридтер. Кубты қалдықтар филлоксер ретінде қолданылады: қалыпты шығыны 800-1200 кг/га

1,2-Дихлорэтанды этиленді оксихлорлау арқылы алу әдісі



1 – реактор; 2 – шындану колоннасы; 3 – тоңазытқыш; 4 –
нейтрализатор; 5,6 – ректификационды колонна; 7 – насос; 8 –
жинағыш; 9 – қайнатқыш;

Ағындар: I – хлор сутек; II – ауа; III – этилен; IV – абсорбцияға
жіберілетін өнім; V – ақпасу; VI – су; VII – NaOH; VIII – жеңіл
фракция; IX – 1,2-ДХЭ; X – кубты қалдықтар

Трубкалы реакторға 1 этилен, хлорсутек және ауа беріледі; реакция 483-533К температурада алюминий оксиді және алюмосиликатқа енгізілген мыс хлориді катализатор қатысында жүреді. Этиленнің артық мөлшері қолданылады. Шыңдану колоннасында 2 HCl бөлініп алынады. Инертті газдар жинағыштың жоғаршы жағынан шығарылады және төменгі бөлігі колоннаға 2 қайта жіберіледі. Құрамында хлоры бар өнімді келесі 4 колоннада нейтралдайды және шаяды. Содан кейін 5 және 6 колонналарда жеңіл фракциялар мен дихлорэтанға бөледі. 5 колоннада ылғалды дихлорэтанды азеотропты айдау арқылы кептіру жүргізіледі.

- **$\text{CCl}_3\text{-CCl}_3$ – гексахлорэтан**
- **Т.қай. – 187°C .**

Алынуы:

Дихлорэтанды, этанды және полихлорэтанды хлормен жоғары температура мен катализатор қатысында хлорлап алады.



Салыстырмалы түрде адамдар мен жануарларға улылығы төмен. Шыбындардың личинкаларымен күресу үшін, тезектерді өңдеу үшін қолданылады.

- **$\text{CH}_2\text{Br-CH}_2\text{Br}$ – 1.2-дибромэтан**
- **Т.қай. – $131,5^\circ\text{C}$; Т.бал. – $9,5^\circ\text{C}$; ӨД50 ақ тышқандар үшін 146 мг/кг**

Этиленді тура бромдау арқылы алады.

Топырақта таралған зиянкестермен, жұмыр құрттармен күресу үшін фумигант ретінде қолданылады. Қалыпты шығыны 100 кг/га –ға дейін. *Дауфум Б-85* препаратының құрамында 83% 1,2-дибромэтан бар. Эмульсия және түйіршік түрінде шығарылады.

- $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$ – 1-хлор-2,3-дибромпропан
- Т.қай. – 196°C ; θ_{D50} 170-260 мг/кг

Хлорлы аллилді бромдау арқылы алады.

Нематоцидті активтілігі бойынша *ДД препаратынан* 8-10 есе асып түседі. Топырақ фумиганты ретінде қолданады, қалыпты шығыны 20-дан 100 кг/га —ға дейінгі аралықта. Құрамында 10 – 25% әсер етуші заты бар эмульсия және түйіршік түрінде болады.

Фумазон препаратының құрамында 47,6% 1-хлор-2,3-дибромпропан, мұнайлы ертікіш және эмульгатор бар.

ДД препаратының — хлорлы пропил өндірісінің қалдықтары.

Құрамы: $\text{CHCl}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ 30-33%; $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CH}_3$ 30-35%; трихлорпропан 3-5%.

ДД препараты нематоцидтермен күресу үшін қолданылады.

- $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$ – хлорлы металлil (1-хлор-2-метил-2-пропен)
- Т.қай. – 72°C ; Т.бал. – 80°C ; ОД_{50} 600-1370 мг/г; ШММ 3 мг/м³

Алынуы:

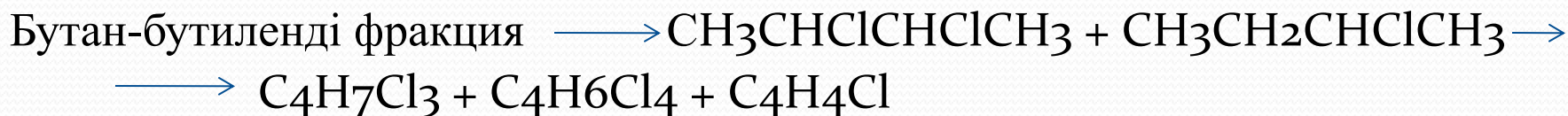


изобутилен: хлор 1,5-2,0:1 қатынаста, $100-140^\circ\text{C}$ температурада хлорлы металлilдің шығымы 80%.

Егісті және өсімдіктерді түтіндіретін фумигант ретінде қолданылады.

Полихлорбутан -80 (ПХБ-80%): 80% хлоры бар:

Алынуы:



Топырақтың фумигациясы үшін пайдаланылады.

- $\text{CCl}_2=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$ – гексахлорбутадиен (ГХБД)
- Т.қай. – 215°C ; Т.бал. – 22°C ; құрамындағы хлордың мөлшері – 92%



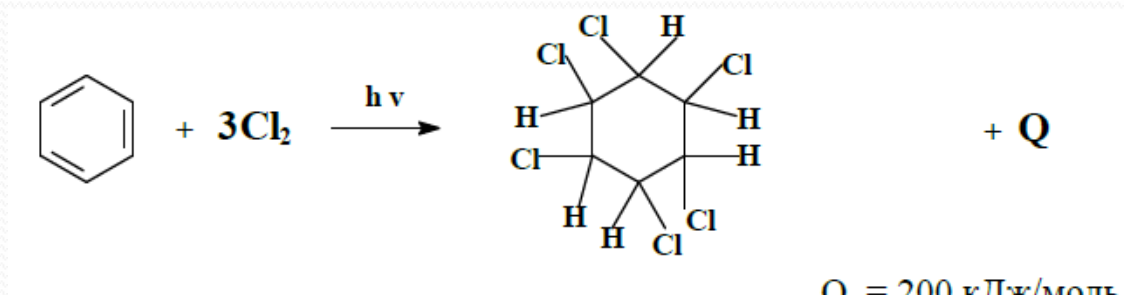
Жүзімді қорғау үшін қолданылады.

Алициклды көмірсутектердің галоген туындылары

- Алициклды көмірсутектердің галоген туындыларыдың көптеген түрлері пестицидтер ретінде қолданылады.
- Алициклды көмірсутектердің моно- және дигалоген туындыларының активтілігі құрамы мен құрылысына байланысты. Хлорлы туындыларға қарағанда бромды туындылардың активтілігі жоғары.
- Молекулалық массасы 480-нен және балқу температурасы 200°C -ден төмен болатын галоген туындылар инсектицидті қасиеттерге ие.
- Молекулалық массасы жоғары қосылыстар контактілі инсектицид ретінде активсіз болып табылады. Себебі олардың жәндіктердің терісі арқылы қозғалысы баяу жүреді.
- Моноциклды туындылар қатарынан гексахлорциклогексан кең қолданыс тапқан. Полициклды көмірсутектердің галоген туындыларының кең қолданылатын өкілдері: хлориндан, гептахлор, альдрин және изодрин, сонымен қатар альдериннің тотықтыру арқылы алынатын өнімдер дильдрин мен эндрин.

$C_6H_6Cl_6$ – гексахлорциклогексан (гексахлоран)

Алынуы:

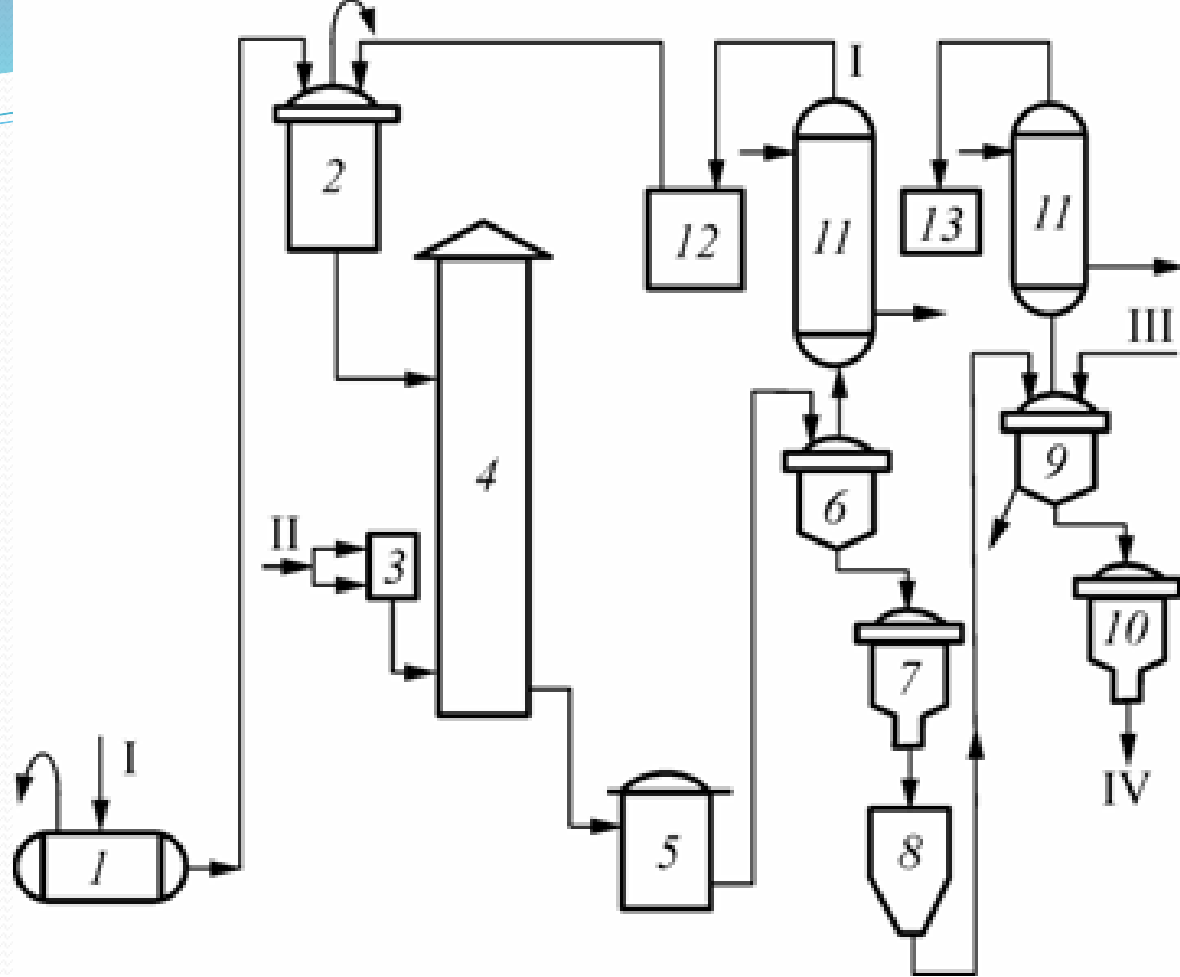


$Q = 200 \text{ кДж/моль}$

Бұл реакцияны ең алғаш 1825 ж. М. Фарадей жүзеге асырды, бірақ тек 1933 жылы оның инсектицидті қасиеттері бар екені анықталды. ГХЦГ 8 изомері белгілі: α , β , γ , δ , ϵ , ζ , η және ν .

Изомер	Т.кип., °C	Год выделения	Содержание, %
α	157,5-158,5	1884	65-70
β	309	1884	5-6
γ	111,8-112,2	1912	10-12 (14)
δ	138-139	1912	5-7
ϵ	218-219	1946	3-4
ζ	88-89	1953	1
η	90-90,5	1952	1
ν	124-125	1954	1

Бұлардың арасында ең улы γ -изомер болып табылады. Оларды басқаша *линдан препараты* деп атайды.



Гексахлорциклогексан өндірісінің принципіалды технологиялық сызбанұсқасы:

1 – бензолды сақтауға арналған сыйымдылық; 2 – қысымды бак; 3 – хлорға арналған фильтр; 4 – хлоратор; 5 – гексахлорциклогексан ерітіндісін жинағыш; 6 – бензолды айдауға арналған куб; 7,10 – кристаллизаторлар; 8 – центрифуга; 9 – бензолды су буымен айдауға арналған куб; 11 – жылуалмастырғыштар; 12 – қайтарма бензолды жинағыш; 13 – шикі бензолды жинағыш.

I – бензол; II – хлор; III – бу; IV – гексахлорциклогексан.

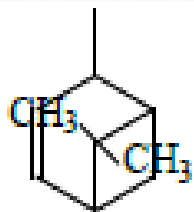
Сыйымдылықтағы 1 бензол қысымды бакқа 2 жіберіледі. Реакциялық қоспа бактың төменгі жағынан ағып, хлораторға 4 барып түседі. Хлор хлоратордың төменгі жағынан беріледі. Хлоратордың жоғарғы жағында 30°C, ал төменгі бөлігінде 50°C температура сақталады. 50°C температурада реакциялық қоспаның құрамында гексахлоранның мөлшері 30%-ға жеткенше, реакция кристалданусыз жүреді. Реакциялық қоспа (30% гексахлораннан, 1%-ға дейін хлорсутектен және 1%-ға дейін хлордан тұратын) хлоратордан шығып жинағыш 5 арқылы айдау аппаратына 6 бензолды айдауға жіберіледі. Қалып қалған бензолды 75-100°C температурада келесі айдау қондырғысына 9 жібереді. Құрамында су мен бензолы бар конденсат жылуалмастырғыш-тұндырғышқа 11 бөлу үшін жіберіледі. Ал гексахлоран кристаллизатор-фильтр 7,10 арқылы тазартылады.

ГХЦГ – эффективті инсектицид, бірақ сорғыш зиянкестермен күресуде тиімсіз болып табылады. Өсімдіктің құрамындағы амин қышқылдарының және жай қанттардың мөлшерін арттырады, ол шіркейлердің көбеюіне себепші болып табылады.

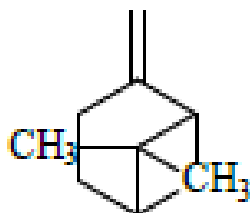
ГХЦГ адамдар, аралар, балықтар және басқа да пайдалы жәндіктер үшін улы болып табылады.

Полихлортерпендер

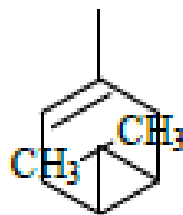
Полихлортерпендер ең алғаш Совет Одағы кезінде жануарлардың паразиттерімен күресу үшін қолданылған. Инсектицид ретінде құрамында 55% хлоры бар пинендер қоланылады. Көптеген терпендердің, соның ішінде пиненнің, камфеннің, дипентен, фенхен, фелландрен, карен, туйонның хлорлау өнімдері зерттелген. Хлорлау реакциясы кезінде хлордың қосылуы, кейде алмасу процесі жүреді. Хлордың атомы артқан сайын, жәндіктерге күшті әсер етеді. Сонымен қатар хлордың мөлшері төмен болған сайын оның фитотоксикалығы артады. Хлорлау хлордың мөлшері 66-68% -ға жеткенге дейін жүреді. Скипидар – мынадай терпендердің қоспасы:



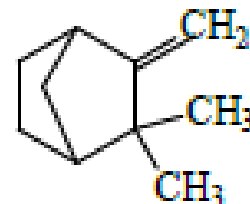
α-пинен



β-пинен

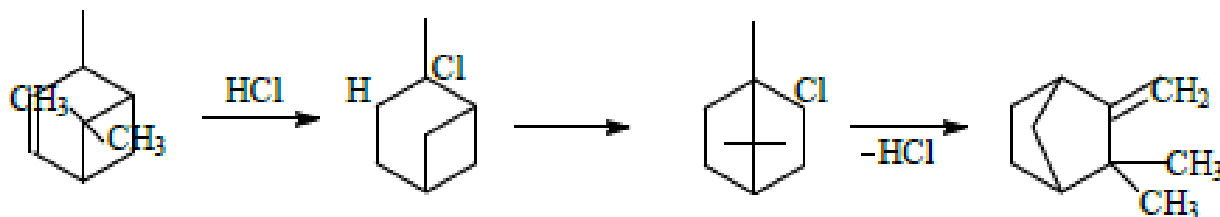


карен

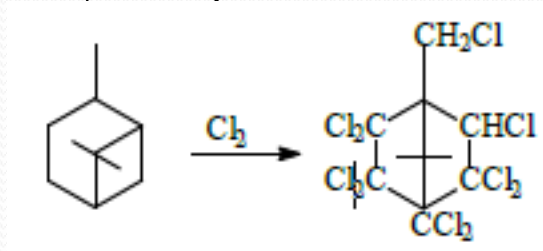


камфен

- Өсімдіктерді қорғауға арналған химиялық заттар ретінде камфен көп қолданыс тапқан.
- Камфенді α -пиненді хлорлы сутегімен қыздыру арқылы алады. Сонымен қатар α -пиненді TiO_2 -мен қыздыру арқылы алуға болады.



- Сонымен қатар пинен мен камфеннің туындылары – полихлорпинен (ПХП) және полихлоркамфен (ПХК) қолданылады.
- **Полихлорпинен (ПХП)**



ПХП жылы қанды жануарларға әсер ететін инсектицид ретінде қолданылады: ӨД_{50} 350 мг/кг; ШММ 0,2 мг/м³. Жәндіктер мен араларға күшті әсер етеді.