

3-лекция

Пестицидтер химиясы.

Көмірсутектер. Алифатты қосылыстардың галоген туындылары

Дәріскер: Ph.D., доцент Сейтимова Гульназ Абсаттарқызы

Көмірсутектер

Қазіргі таңда көптеген көмірсутектердің пестицидті активтілігі зерттелген. Көмірсутектердің инсектицидті және акарицидті активтілігі олардың молекулалық массасы артқан сайын жоғарылайтыны байқалған. Ал изопарафиндердің активтілігі молекулалық массасы 320-350 болған кезде ең жоғарғы көрсеткішке жетеді және одан кейінгі қосылыстарда осы мән тұрақты болып қалады. Қанықпаған және алициклды қосылыстарға да осы қасиет тән, бірақ алициклды көмірсутектердің инсектецидті қасиеті қанықпаған көмірсутектерге қарағанда төменірек. Қанықпаған көмірсутектердің инсектицидті қасиеттері олардың қос байланысы артқан сайын артады. Тармақталған парафиндердің инсектицидті қасиеттері қалыпты парафиндермен салыстырғанда жоғары.

Этилен күшті жапырақсыздандырғыш (дефолирующий) қасиетке ие, сонымен қатар қызанақтың қызаруын жылдамдатады. Этиленнің 1%-ды қоспасы бар камераға өсімдікті енгізген кезде, олардың жапырақтары бірнеше минуттан кейін түсіп қалады. Этилен мен ацетилен гомологтарының жапырақсыздандырғыш қабілеттері төменірек.

Ауыл шаруышылығында мұнай майлары, тас көмір шайырларына негізделген көптеген препараттар қолданылады. Тас көмір шайырының құрамына кіретін көптеген қосылыстар тек инсектицидтік қасиетке ғана ие болып қоймай, сонымен қатар гербицидтік қасиеттерге де ие болып табылады. Олар ағашты және басқа да материалдарды микроорганизмдерден қорғау үшін және саңырауқұлақ пен бактериалды аурулармен күресу үшін қолданылады.

Тас көмір шайырының құрамында канцерогенді әсері бар 2,3-бензопирен қосылысы да кездеседі. Онымен тұрақты байланысты болған кезде қатерлі ісіктің пайда болуына себепші болады. Сол себепті құрамында 2,3-бензопирен кездесетін тас көмір шайырын зиянкестермен күресуде пайдалануға тиым салынған.

Зиянкестермен күресу үшін антрацен майының 6-8%-ды эмульсиясы пайдаланылады. Оларды өсімдіктерге сепкен кезде жапырақтарын толығымен түсіреді.

Антрацен майы инсектицидті, фунгицидті және бактерицидті қасиеттерге ие. Оларды жемістердің түрлі ауруларымен және қыналармен күресу үшін қолданады.

Қазіргі таңда мұнай мен тас көмір майларының орнына фенолдарға және фосфор органикалық қосылыстарға негізделген препараттар қолданылады.

Алифатты қатардағы көмірсутектердің галоген туындылары

Алифатты қатардағы көмірсутектердің галоген туындылары, көмірсутектермен салыстырғанда жәндіктер, микроорганизмдер және өсімдіктер үшін улылығы жоғары болып келеді. Галогеналкилдер мен алкендердің арасында қызықты нематоцидтер табылған және олар тәжірибеде кең қолданылады.

Галогеналкандардың улылығымына қатар бойынша артады: хлоралкандар, бромалкандар, йодалкандар. Галоген алкандардың молекулалық массасы артқан сайын препараттың улылығы да соған сәйкес артады. Бірақ метанның туындыларының улылығы барлық қосылыстардан асып түседі.

Изоқұрылымды галоген алкандардың улылығы қалыпты құрылымды галоген алкандардан төмен.

Моногалоген туындылардың бізтұмсық қоңыздарға улылық әсері

Радикалдар	ӨД ₅₀ , мг/л			Радикалдар	ӨД ₅₀ , мг/л		
	Алкилдер				Алкилдер		
	Cl	Br	I		Cl	Br	I
CH ₃	166	3	2	C ₄ H ₉	82	66	5
C ₂ H ₅	1124	205	11	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	200	130	-
C ₃ H ₇	428	133	6	C ₅ H ₁₁	73	35	4.6
(CH ₃) ₂ CH	740	216	65	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂	93	45	-

Галогеналкандар мен галогеналкендердің биологиялық активтілігі оның құрылымы мен реакциялық қабілетіне тікелей байланысты.

Алифатты көмірсутектердің галоген туындылары зиянкестермен күресу үшін және нематоцидтері бар топырақты фумигациялау үшін қолданылады.

Көптеген галоген туындылар жеке препараттар ретінде қолданылмайды. Олар изомерлерімен, туындыларымен немесе басқа да препараттарымен қоспа түрінде қолданылады.

Зиянкестермен және нематоцидтермен күресу үшін қолданатын фумигант ретінде 1,2-дихлорэтан, 1,2-, 1,3-дихлорпропанның 1,2-,1,3-дихлопропенмен, 1-хлор-2,3-дибромпропан мен (немагон) және т.б. қоспалары қолданылады.

Жүзімдердегі филлоксерамен күресуде жақсы нәтижені Л.М.Коган мен Я.И.Принц ұсынған гексахлорбутадиен көрсетті. Сонымен қатар нематоцидтер ретінде және филлоксерге қарсы әсері бар заттар ретінде 1,1,1-трихлор-2,3-дибромпропанның трихлопропенмен және бромды пропаргилмен қоспасы да қолданылады.

- **Жеке өкілдері:** CH_3Cl – хлорлы метил

- Т.қай. – $97,6^\circ\text{C}$; Т.бал. – $23,36^\circ\text{C}$

Алынууы:

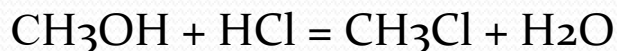
1. Табиғи газдың құрамындағы метанды хлорлау. Өндірістік маңызды алу әдісі, оның нәтижесінде хлорлы метилден басқа, хлорлы метилен, хлороформ және төртхлорлы метан түзіледі.



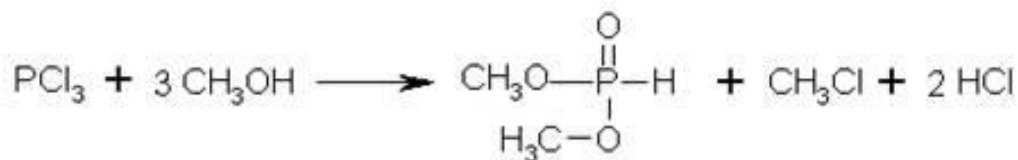
2. Метанды тотықтырып хлорлау



3. Метанолға хлорлы сутегі арқылы әсер ету



4. Үшхлорлы фосфордың метанолмен әрекеттесуі. Реакция диметалфосфитті синтездеу үшін пайдаланылады. Бірақ хлорлы метил маңызды қосымша өнім болып табылады.



диметилфосфит

Барлық мақсаттарда хлорлы метил өте таза күйінде пайдаланылады. Сол себепті бірінші және екінші әдістерден алынған хлорлы метил ректификация әдісі арқылы тазартылады. Ал үшінші және төртінші әдістерден таза хлорлы метил синтезделеді.

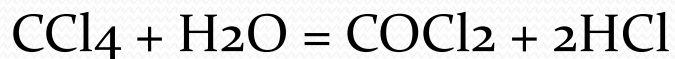
- **CCl₄ – Тетрахлорметан**
- Т.қай. – 76,5°C; Т.бал. – 22,65°C, ШММ 20 мг/м³

Өндірісте тетрахлорметанды күкіртті көміртегін немесе төменгі көмірсутектерді хлорлау арқылы алады.

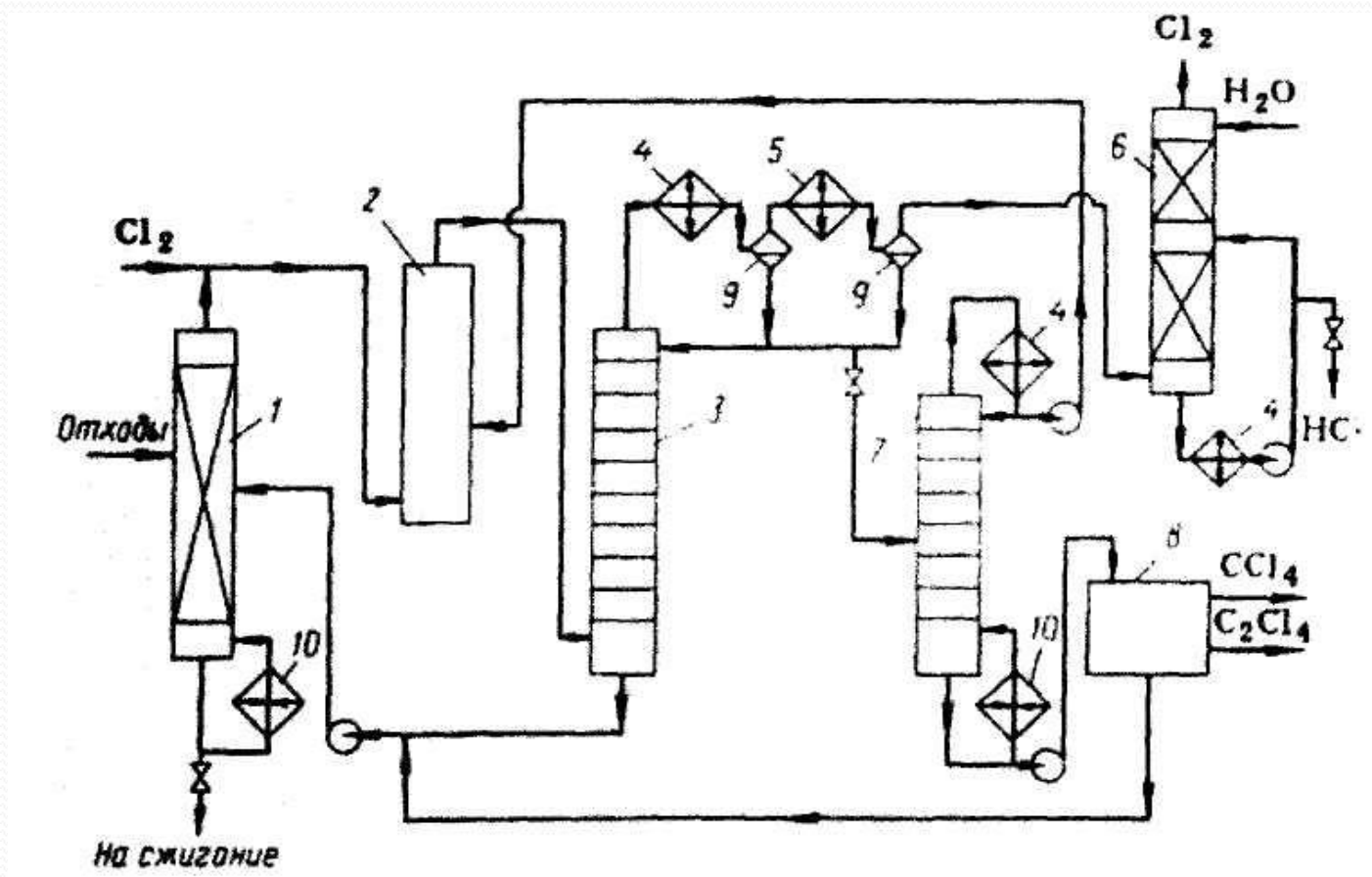
Дихлорэтанмен салыстырғанда тетрахлорметанның жәндіктерге улылық әсері төмен, сол себепті олар жеке қолданылмайды. Тетрахлорметан күкіртті көміртегіне, дихлорэтанға, метилформиатқа және т.б. тез тұтатанатын фумиганттарға өрт сөндіргіш қоспа ретінде пайдаланады.

Тетрахлорметан адамдар мен жануарлар үшін улы болып келеді. Ауада тетрахлорметанның 2 мг/л концентрациясы болған жағдайда, 30 минуттан кейін бас ауруы пайда болады.

Тетрахлорметан құрғақ күйінде бөлме температурасында көптеген металлдарға әсер етпейді, бірақ судың қатысында қыздырған кезде коррозия пайда болуы мүмкін. Сумен әрекеттестіріп температураны арттырған кезде фосген түзілуі мүмкін:



Тетрахлорметанды өндірісте алу әдісі:



1 – буландырғыш ; 2 – реактор; 3 – шыңдау колоннасы; 4 ,5 – тоңазытқыш; 6 – абсорбер; 7 – кұрғақ нейтралдау колоннасы; 8 – ректификация түйіні; 9 – сепараторлар; 10 – су қайнатқыш.

Хлорлау процесінде көптеген қалдық заттар бөлініп шығады. Сол себепті қазіргі таңда қалдықсыз технологияны пайдаланып, қалдықтардан тетрахлорметан мен тетрахлорэтилен бөліп алу процестері құрастырылған.

Қалдықтарды буландырғышқа (1) жібереді. Одан шайырлы өнімдер жағуға жіберіледі. Хлорорганикалық заттардың булары хлор буымен араласып реакторға (2) түседі. Реакторға жылуалмастырғыш ретінде кварцты құмы бар қатар орнатылған. Реакторда 500-590°C температура сақталады. Қыздырылған бу-газды қоспа реактордан шыңдау колоннасына (3) түседі. Онда сулы тоңазытқыштан (4) келген сұйық конденсатпен 100-145°C температураға дейін суытады. Шайырлы өнімдер кубтарға жиналып, қайта буландырғышқа (1) қайтарылады. Газды қоспасын тұзды тоңазытқышпен (5) тағы да суытады және конденсаттан бөледі. Содан кейін оны колоннаға (6) сумен және хлормен адсорбциялау үшін жіберіледі.

Ал тоңазытқыштардан (4,5) шыққан конденсаттарды біріктіріп, келесі 7 колоннаға жібереді. Онда конденсат құрамында еріген HCl мен Cl_2 және басқа да көптеген хлорорганикалық өнімдерді айдап алады және оларды 2 реакторға қайта жібереді. Ондағы сұйық өнімдер екі сатылы ректификацияға ұшырайды және тетрахлорметан мен тетрахлорэтилен бөлініп алынады.”

- **CH₃Br – бромды метил**
- Т.қай. – 97,6°C; Т.бал. – 23,36 °C

Алынуы:

1. Метанол мен күкірт қышқылының және бромсутекті қышқылдың тұздары қатысында алу:

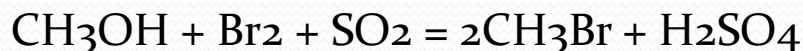


Натрий бромидінің орнына FeBr₃ немесе FeBr₂ пайдалануға болады.

2. Бром және күкіртті сутек қатысында:



3. Метанолдың броммен және күкірт ангидридiмен әрекеттесуі арқылы:



Бұл әдістердің барлығы өндірісте периодты немесе үздіксіз сызбалар арқылы жүзеге асырылады.

Бромды метил ертеректе зиянкестермен күресу үшін және топырақтың фумигациясы үшін пайдаланылған. Эффе́ктивтілі бойынша көгерткіш қышқылына ұқсас, бірақ оған қарағанда өсімдіктерге қауіптілігі төмен.

Қазіргі таңда бромды метилді сұйытылған газ ретінде баллонмен шығарады және өңделетін материалдарға тікелей себеді.

Адамдар мен жануарлар үшін бромды метил улы болып келеді, сол себепті олармен жұмыс жасау барысында противогазды пайдаланған дұрыс.