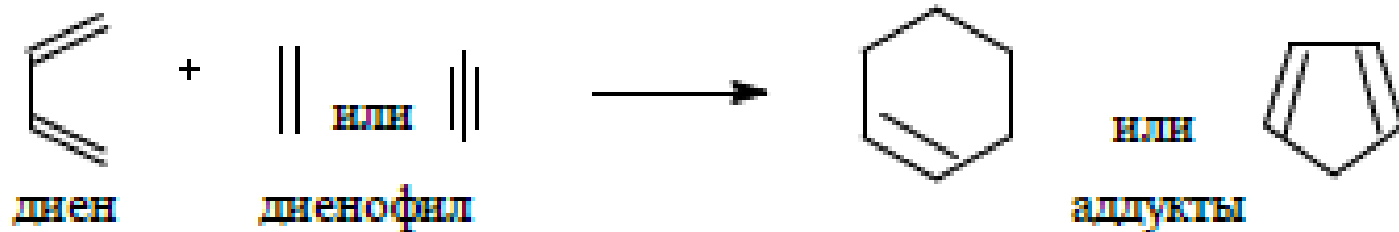


5-лекция.
Полихлорциклодиендер.
Ароматты қатардағы
көмірсутектердің галоген
туындылары

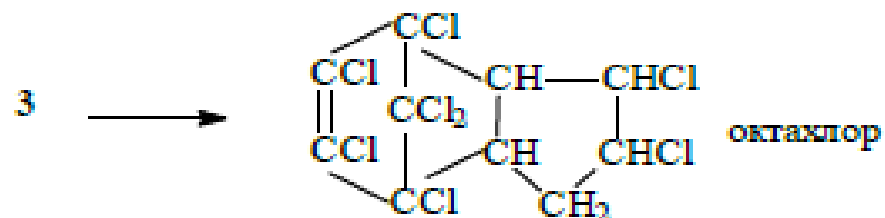
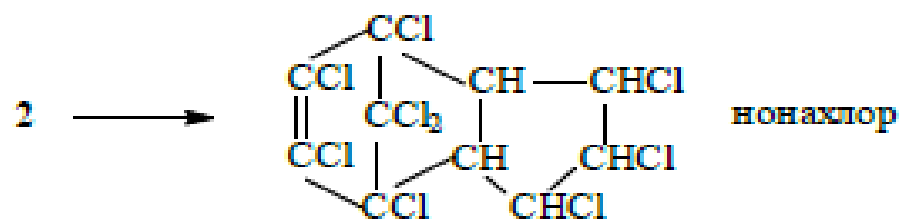
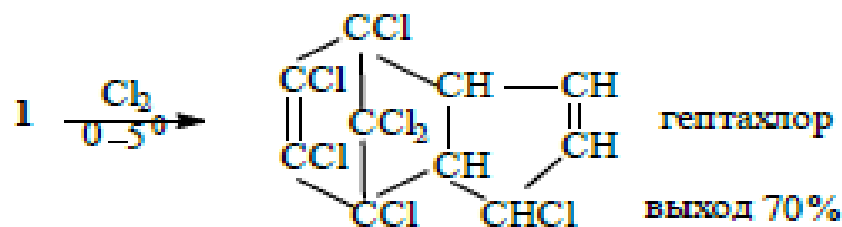
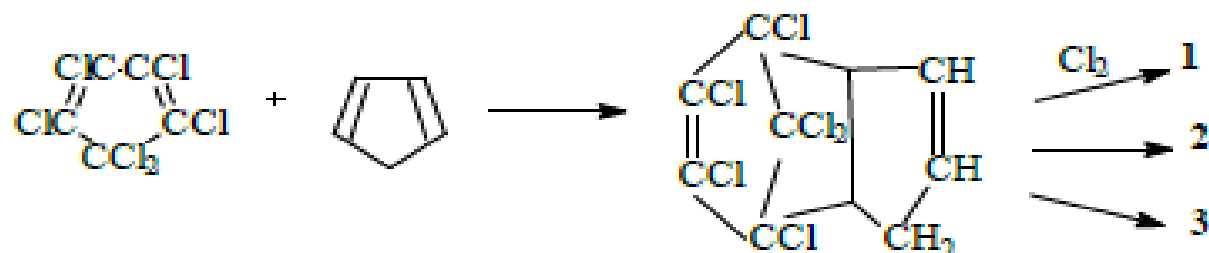
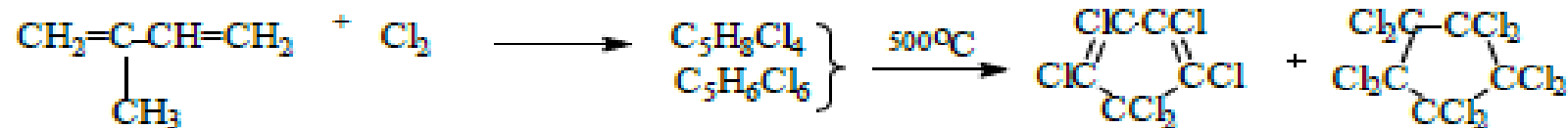
Дәріскер: Ph.D., доцент Сейтимова Гульназ Абсаттарқызы

Полихлорциклодиендер

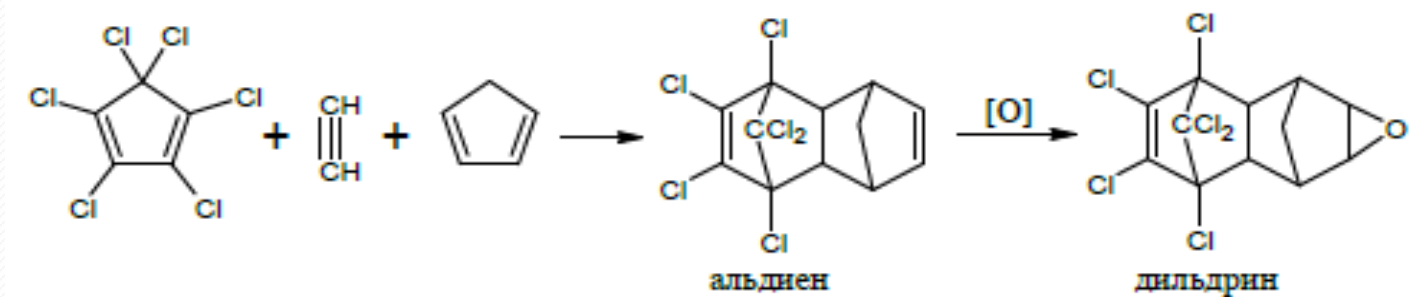


- 1913 жылы Лебедев алғаш рет циклопентадиендерді (сұйықтық, қайнай темп. 41°C) синтездеді. Пестицидтер химиясында Дильс-Альдер реакциясы кеңінен қолданыс тапқан. Бұл әдіс арқылы гексахлорциклопентадиен (ГХЦПД) (балқу темп. 9°C, қайнау темп. 239°C және 108°C/10 мм сын. Бағ.) алынады. Циклопентадиннің хлорлануы өте баяу жүретіндіктен, бастапқы шикізат ретінде изопрен қолданылады:

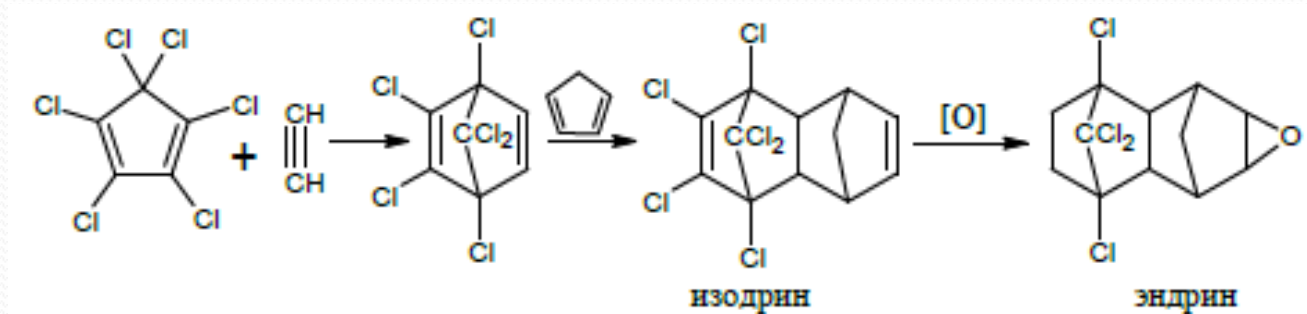
Получение пестицидов из ГХЦПД



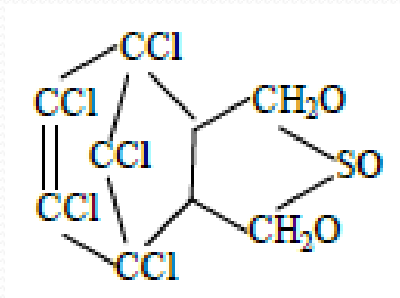
- **Гептахлор** кең қолданыс тапқан. Препарат техникалық өнім ретінде (талшық тәрізді) шығарылады. Тазартылған гептахлордың балқу темп. 95-96°C және құрамында 65% хлор бар, суда ерімейді; өте улы; OD_{50} 90-130 мг/кг.
- Дильс-Альдер реакциясы арқылы ГХЦПД, ацетилен және циклопентадиеннен **альдиен** (Т. Балқ. 104°C, OD_{50} 40-50 мг/кг), одан кейін сәйкес эпоксидке (тауаарлы аты – дильдрин (Т балқ. 175-176°C, OD_{50} 25-50 мг/кг) дейін тотығады.



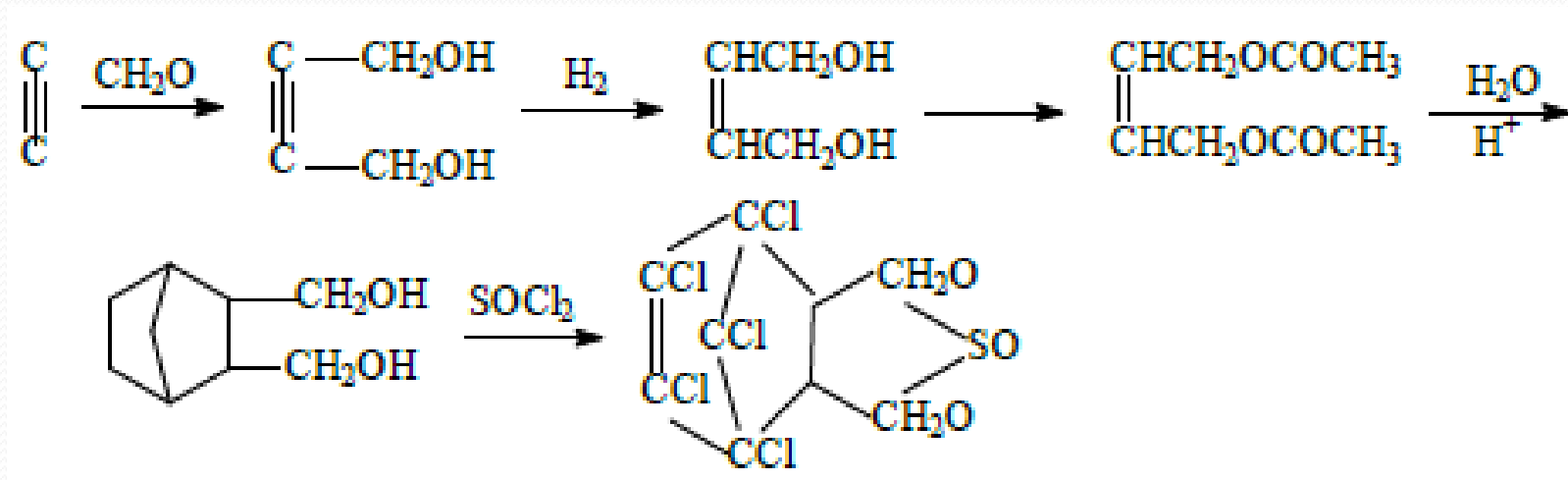
- ГХЦПД және ацетиленнен диенді синтез өнімдері түзіледі. Оларға циклопентадиенмен әсер етеді және аддукт ретінде **изодрин** (Т балқ. 240°C, OD_{50} 7-15 мг/кг) алады. Ал эпоксид ретінде **эндрин** (Т балқ. 200°C, OD_{50} 10-20 мг/кг) алады.



- **Эндосульфин** (тиодан) инсектицидті және акарацидті активтілікке ие (Т балқ. 296-298°C, ΘD_{50} 40-100 мг/кг; араларға улы емес):

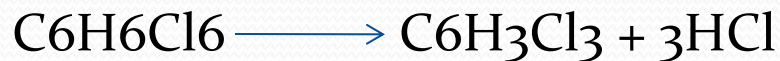


- **Тиодан** ағзадан тез шығарылады. ШММ 0,1 мг/м³.



- Көптеген ароматты қатардағы көмірсутектердің галоген туындыларының пестицидтік қасиеттері зерттелген,оның шінде бензолдың, толуолдың, ксилолдың, изопропилбензолдың, цимол және оның гомологтарының фторлы, хлорлы, бромды және йодты туындылары, нафталиннің, аценафтеннің, дифенилдің, дифенилметанның, дифенилэтанның және оның гомологтарының, флуореннің, антреценнің, фенантреннің, пиреннің және т.б. хлорлы және бромды туындылары зерттелген.
- Бензолдың галоген туындыларының инсектицидті және акарицидті қасиеттері оның құрамындағы галоген атомының қасиеттеріне, олардың бензол молекуласындағы санына және орнына байланысты. Инсектицидті қасиеттеріне байланысты ең әлсізі фторбензол болып табылады. Хлорбензолдың инсектицидті активтілігі салыстырмалы түрде жоғары. Ал трихлорбензолдың активтілі оданда жоғары. Ал бромбензол мен дибромбензолдың активтілігі оларға сәйкес хлорлы туындылармен салыстырмалы түрде жоғары болып келеді. Бірақ бром атомының молекулада көбеюі оның активтілігін күрт төмендетеді.
- Активтілігі жоғары гербицидтерге три- және тетрахлорбензолды жатқызуға болады. Бензол сақинасында галоген атомы төрттен артқан кезде олардың гербицидті активтілігі төмендейді.

ГХЦГ улы емес изомерлерінің қолданылуы

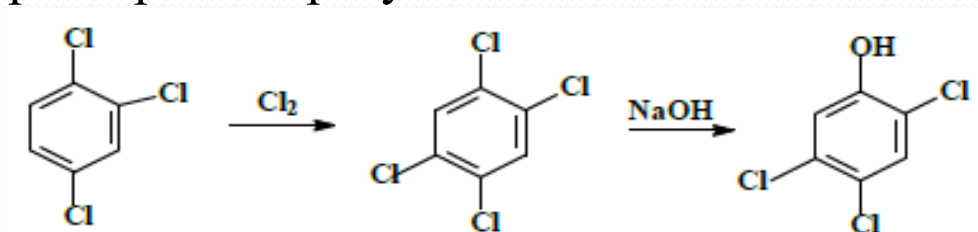


Гексахлорциклогексан 300-350°C температурада немесе хлордың аз мөлшері мен темір жоңқалары қатысында 250-300°C температурада трихлорбензолға ыдырайтыны белгілі. Хлор дегидрохлорлау реакциясында инициатор рөлін атқарады. Бөлінген хлорлы сутекті байланыстыру үшін спиртті негіз пайдаланылады:

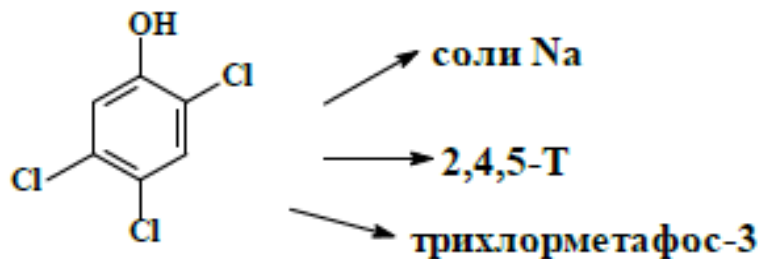


40%-ды сулы негізді пайдаланған кезде, 4 сағат ішінде 96% трихлорбензол түзіледі және олардың көп бөлігі 1,2,4 – изомерлер болып табылады.

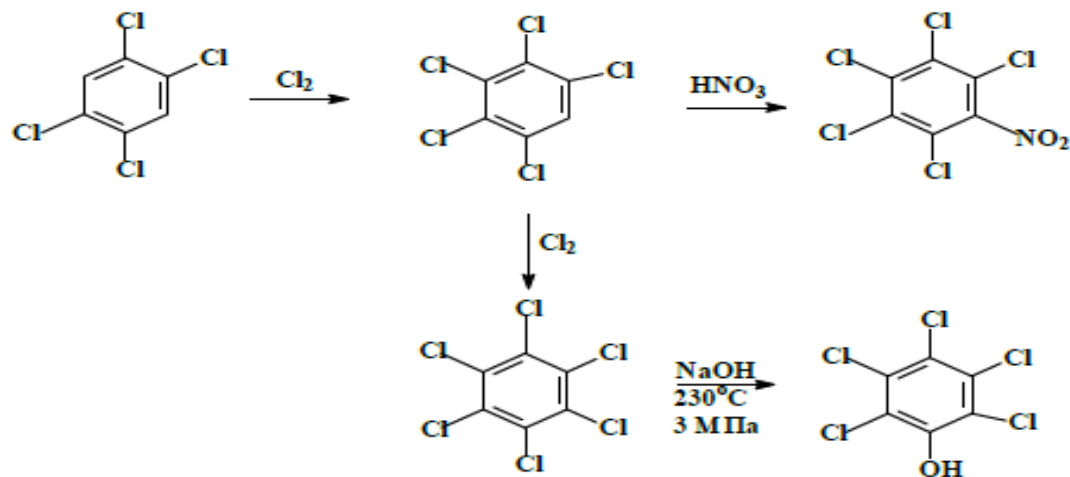
Ары қарай хлорлау:



Бұл реакция темір қатысында 2,4,5-трихлорфенолдың түзілуімен жүреді. Гидроксид тобын сақинаға енгізу өте қатаң жағдайда жүреді.

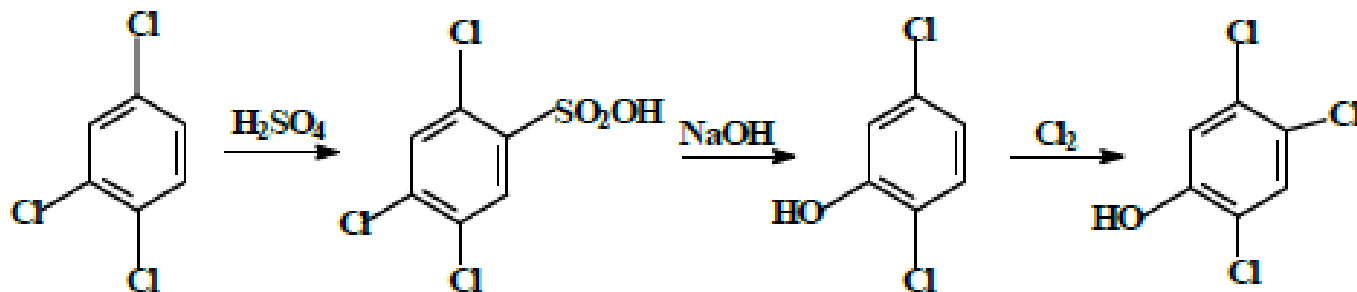


- **Натрий тұздары** тұқымды дәрілеу үшін қолданылады.
- **2,4,5-T** (2,4,5-трихлорфеноксисірке қышқылы) гербицид болып табылады.
- **Трихлорметафос-3** – құрамында фосфоры бар инсектицид.

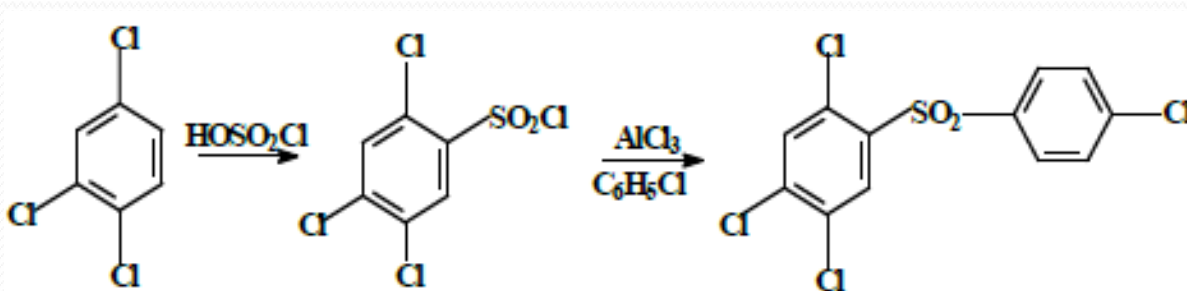


- **Пентахлорнитробензол** – тұқымды дәрілеу және топырақ гербицидтері үшін пайдаланылады
- **Гексахлорбензол** – ауыл шаруашылығында тұқымды дәрілеу және топырақ инсектициді ретінде қолданылатын, биологиялық белсенді заттар.
- **Пентахлорфенол** – ағаштарға арналған антисептик, натрий тұзы десикант болып табылады. Өсімдіктерді кептіруге арналған заттар ретінде, мыс тұзы ағаш консерваторы ретінде пайдаланылады.

- Сульфирлеу реакциясы:



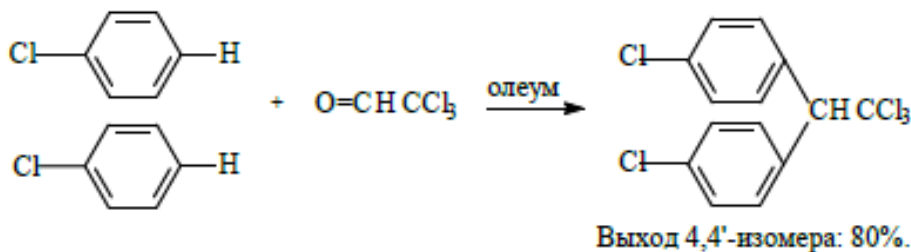
- **2,4,5-трихлорфенол** – тұқымды дәрілеу (гербицид) үшін және 2,4,5-Т синтездеу үшін қолданылады.
- Сульфохлорлау реакциясы:



- 2,4,4',5 – тетрахлорфенилсульфон (**тедион**).
- Тедион кенелерге биологиялық әсер етеді (акарицид), зиянкестерге әсер ететін неоритоцид болып табылады. Жәндіктердің жұмыртқасына кері әсер ететін овицид ретінде де қолданылады.

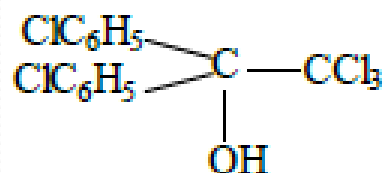
ДДТ – дихлордифенилтрихлорметилметан; бис(4-хлорфенил)трихлорметилметан

- Препарат ДДТ ең алғаш 1874 жылы синтезделген. 1940 жылы Мюллер препараттың инсектицидті активтілігі бар екенін байқады; 1950 жылы безгек масасымен күресу үшін пайдаланылған және 1948 жылы Нобель сыйлығына ұсынылған.
- ДДТ препараты арқылы Ұлы Отан соғысы кезінде көптеген эпидемиялар тоқтатылды және соңғы 25 жылда 1 млрд. Адам безгектен құтқарылды.
- ДДТ – контактілі және ішекке әсер ететін инсектицид. Әр түрлі жәндіктермен эффективті күресу үшін қолданылады, бірақ өсімдікті уайтын кенелерге, тарақандарға және шаяндарға қарсы активтілік көрсетпейді.
- Қауіптілігі бойынша 1 классқа жатады. Өсімдік пен топырақтың құрамында ұзақ уақыт сақталады.
- *ДДТ препаратын конденсациялап алады:*

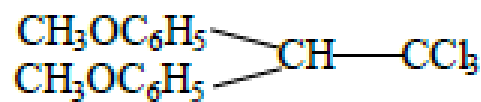


ДДТ-ға негізделген синтез

- ДДТ–дан **келтон** (кенеге қарсы құрал); ӨД_{50} 730 мг/кг; **метоксихлор** – улылығы төмен; ӨД_{50} 6000мг/кг, сонымен қатар фтор атомы ДДТ туындылары алынады.



келтон



метоксихлорид

- Келтон (хлорэтанол)** – 4,4'-дихлордифенилтрихлорметилкарбинол немесе 4,4'-дихлордифенилтрихлорэтанол.

