

Хлорорганічні сполуки

Лекція №5

Змістовий модуль 2.

Розділ 5,6,7. Способи отримання, фізичні і хімічні властивості та області застосування хлорпохідних ароматичних та гетероциклічних продуктів, поліциклічних хлорорганічних сполук.

Тема 9. Методи синтезу, властивості (фізичні, пожежонебезпечні, токсичні, хімічні) та застосування дихлораміну, хлораніліну та бензоїлхлориду, монохлораміну, бензаль-хлориду та галоваксу.

Тема 10. Способи одержання, властивості (фізичні, пожежонебезпечні, токсичні, хімічні) та використання гептахлору, мірексу та соволу.

Мета: подання студентам основних знань про класифікацію, фізичні і хімічні властивості та методи синтезу хлорпохідних сполук ароматичних та гетероциклічних продуктів та поліциклічних сполук.

План

Розділ 5. Синтез, фізичні і хімічні властивості та галузі застосування хлорпохідних ароматичних та гетероциклічних вуглеводнів

5.1. Способи одержання, властивості та використання

дихлораміну ХБ ($C_6H_4Cl_3NO_2S$)

5.1.1. Фізичні властивості дихлораміну ХБ

5.1.2. Способи одержання дихлораміну ХБ

5.1.3. Хімічні властивості дихлораміну ХБ

5.1.4. Галузі застосування дихлораміну ХБ

Розділ 6. Синтез, фізичні і хімічні властивості та галузь застосування поліциклічних хлорпохідних

6.2. Способи одержання, властивості та використання мірексу ($C_{10}Cl_{12}$)

6.2.1. Фізичні властивості мірексу

6.2.2. Способи одержання мірексу

6.2.3. Хімічні властивості мірексу

6.2.4. Галузі застосування мірексу

Розділ 7. Синтез, фізичні і хімічні властивості та галузь застосування

поліхлорованих хлорорганічних речовин

7.2. Синтез, фізичні і хімічні властивості та області хлорпарафінів

7.2.1. Фізичні властивості хлорпарафінів

7.2.2. Способи одержання хлорпарафінів

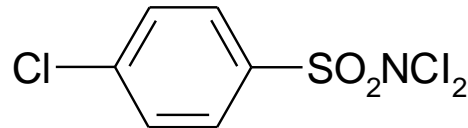
7.2.3. Хімічні властивості хлорпарафінів

7.2.4. Галузі застосування хлорпарафінів

Зміст лекції №5

Розділ 5. Синтез, фізичні та хімічні властивості хлорпохідних ароматичних вуглеводнів

5.1. Способи одержання, властивості та використання дихлораміну ХБ (дихлорамід *n*-хлорбензолсульфоїкислоти) (C₆H₄Cl₂NO₂S)



5.1.1. Фізичні властивості дихлораміну ХБ

Кристалічна речовина білого чи світло-жовтого кольору; т. пл. 83 °С, насипна густина при 20 °С 660 кг/м³. Молекулярна маса – 256,47. У воді практично нерозчинний (при 70–75° і 85–90 °С розчиняється відповідно 0,05 і 0,13 %). Добре розчиняється в органічних розчинниках, зокрема в дихлоретані і чотирихлористому вуглеці; розчинність в дихлоретані при -20, 0 і 20°С складає відповідно 25%, 35% і 46 %.

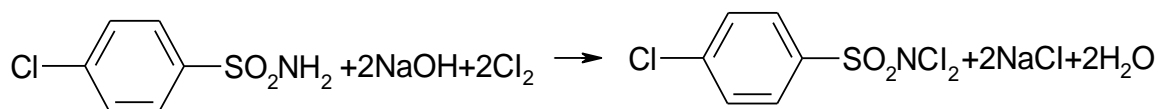
Дихлорамін ХБ – горюча речовина, горить при контактi з полум'ям, а також при внесенні на розпечену поверхню; температура спалаху – 196–205 °С. У рідкому вигляді горить при температурі 175 °С. При тривалому термостатуванні розкладається зі спалахом при температурі значно нижчій за його температуру спалаху. Недопустимий контакт з органічними речовинами через можливість загоряння.

Термічно не стійкий, здатний до спонтанного розкладання (при температурі вище 100 °С), що супроводжується сильним газовиділенням. Температура початку розкладання – 160–162 °С. Продукт може піддаватися термостатуванню тільки під водою при температурі нижче 95 °С.

Дихлорамін ХБ здатний до вибухового розкладання при механічному і тепловому ініціюванні; чутливий до тертя. Пилеповітрянi суміші його вибухонебезпечні, нижня межа вибуховості – 5,4 г/м³. Температура спалаху пилеповітрянi суміші – +795 °С. Пил дихлораміну ХБ подразнює шкіру, дихальні шляхи і слизові оболонки.

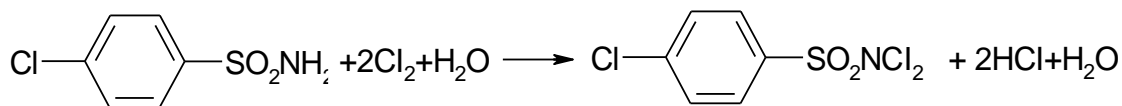
5.1.2. Способи одержання дихлораміну ХБ

1. Хлорування лужного розчину *n*-хлорбензолсульфаміду газоподібним хлором:



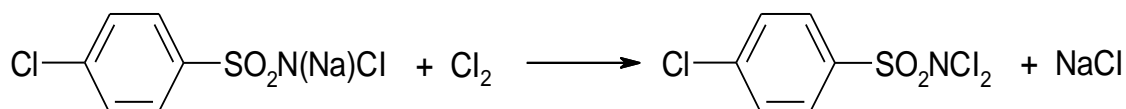
(5.1)

2. Хлорування водної суспензії *n*-хлорбензолсульфаміду газоподібним хлором:



(5.2)

3. Хлорування водного розчину Na-монохлораміну ХБ газоподібним хлором:



(5.3)

Лабораторний метод одержання дихлораміну ХБ

Дихлорамін ХБ одержують при хлоруванні *n*-хлорбензолсульфаміду за реакцією (5.1).

До розчину їдкого натру (57 г NaOH у 350 мл води) додають 109 г *n*-хлорбензолсульфаміду. Поступово при перемішуванні і температурі 25–30 °С через розчин пропускають газоподібний хлор з розрахунку 2 моль хлору на 1 моль *n*-хлорбензолсульфаміду. Відфільтровують осад дихлораміну Б, що виділився, промивають його водою до відсутності хлор-іону в промивних водах і сушать при температурі не вище 45–50 °С. Одержують так 138 г дихлораміну ХБ (вихід 95 %).

Промислові способи виробництва дихлораміну ХБ

У промисловому масштабі дихлорамін ХБ одержують хлоруванням водної суспензії *n*-хлорбензолсульфаміду газоподібним хлором за реакцією (5.1).

Процес одержання дихлораміну ХБ складається з трьох основних стадій:

- 1) хлорсульфування *n*-хлорбензолсульфо кислоти,
- 2) амідування *n*-хлорбензолсульфохлориду,
- 3) хлорування лужного розчину чи водної суспензії *n*-хлорбензолсульфаміду газоподібним хлором. В якості домішок в дихлораміні ХБ може міститися *n*-хлорбензолсульфамід.

Технічні вимоги до готового продукту – дихлораміну ХБ

Зовнішній вигляд і колір Лусочки, порошок жовтуватого кольору

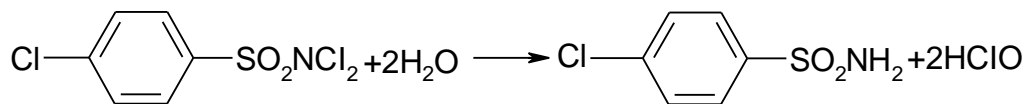
Вміст, %

активного хлору, не менше	52,0
вологи, не більше	0,5

заліза, не більше	0,04
нерозчинних у дихлоретані домішок, не більше	0,4

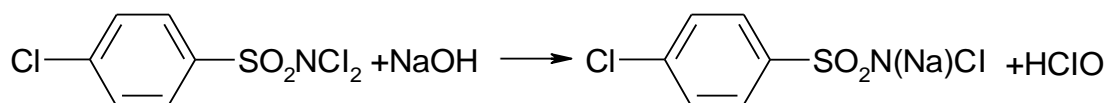
5.1.3. Хімічні властивості дихлораміну ХБ

1. Гідроліз. Гідролізується водою, гідроліз прискорюється в кислому середовищі й при нагріванні; продуктами гідролізу є *n*-хлорбензолсульфамід і хлорноватиста кислота:



(5.4)

2. При нагріванні з водним розчином їдкого натру легко перетворюється в натрієву сіль хлораміду *n*-хлорбензолсульфоїкислоти:



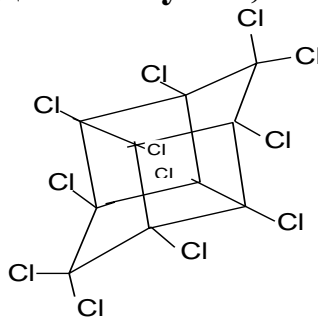
(5.5)

3. Дихлорамін ХБ розкладається на світлі із втратою активного хлору; розкладання прискорюється під дією слідів заліза і при нагріванні.

5.1.4. Галузі застосування дихлораміну ХБ

Дихлорамін ХБ використовується в якості дуже сильно хлоруючого, дезинфікуючого і дегазуючого засобу в різних галузях.

6.2. Способи одержання, властивості та використання мірексу (додекахлорпентацикло [5,3,0,0^{2,6},0^{3,9},0^{4,8}] декан, перхлордигомокубан, GC-1283) (C₁₀Cl₁₂)



6.2.1. Фізичні властивості мірексу

Білі кристали легко сублімуються, т. пл. у запаяному капілярі – +485 °С. Молекулярна маса – 545,55. Густина парів при 24,3 °С ρ=20 кг/м³.

Розчинність мірексу у воді практично мізерна. Розчинність в органічних розчинниках (у %):

Бензол	12,2	Чотирехлористий	
Ксилол	14,3	вуглець.	7,2
Діоксан	15,3	Метилетилкетон	5,6

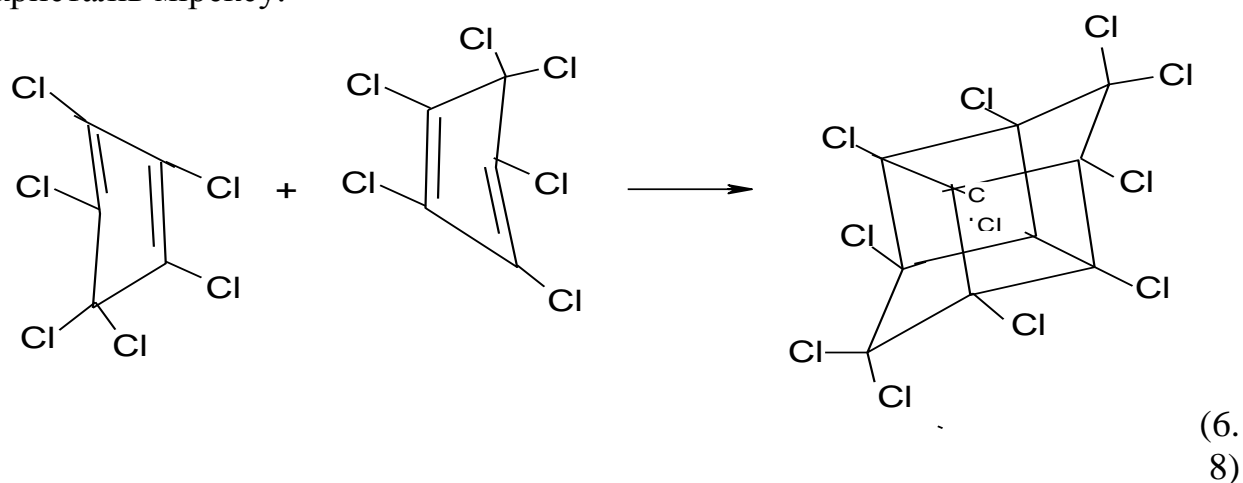
Відрізняється малою токсичністю для теплокровних, висококумулятивний.

6.2.2. Способи одержання мірексу

Димеризація гексахлорциклопентадієну в присутності хлористого алюмінію. Сильно екзотермічна реакція йде з прийнятною швидкістю при $+70$ – $+90^{\circ}\text{C}$ і витраті хлористого алюмінію 5–10 % від маси гексахлорциклопентадієну. Пропонується вести процес у середовищі розчинника (CCl_4 , C_2Cl_6).

Лабораторний метод одержання мірексу

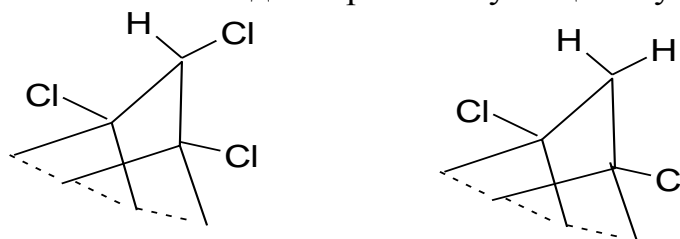
100 г гексахлорциклопентадієну, 20 г чотирьоххлористого вуглецю і 10 г хлористого алюмінію поміщають у трьохгорлу колбу зі зворотним холодильником і при інтенсивному перемішуванні нагрівають протягом 5 год при 80°C . Потім реакційну суміш охолоджують, промивають водою й отримані світло-жовті кристали кристалізують з бензолу. Одержують 80 г світлих кристалів мірексу.



6.2.3. Хімічні властивості мірексу

Мірекс інертний до впливу міцної сірчаної, азотної, соляної кислот, сірчаного ангідриду, хлору. Стійкий до нагрівання; помітне розкладання спостерігається тільки при тривалому впливі високих температур ($\geq 500^{\circ}\text{C}$).

Відносно легко піддається відновлювальному дехлоруванню з утворенням гідропохідних мірексу. У м'яких умовах (цинк в органічній кислоті, розчинник – бензол, температура $+70$ – 75°C) утворюються моно- і дигідромірекс, що містять атоми водню при гомовуглецевому атомі:



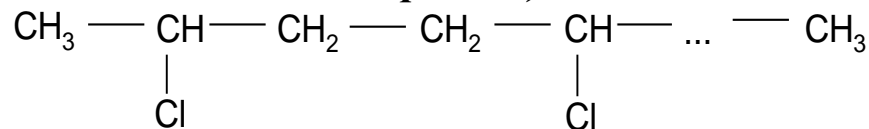
(6.9)

Підвищення температури (до $+130$ – 150°C) і збільшення тривалості реакції дає суміш продуктів більш глибокого відновлення. Відновлювальне дехлорування мірексу йде також за допомогою металічного літію в *трет*-бутиловому спирті і трифенілфосфіну в органічній кислоті.

6.2.4. Области застосування мірексу

Мірекс – інсектицид контактної і кишкової дії. Застосовується для боротьби з термітами і червоними мурахами. Використовується як пластифікатор і антипіренна добавка до різних полімерних матеріалів (полівінілхлориду, поліпропілену, полістиролу). Як антипіренна добавка запропонована і для різних бітумних композицій.

7.2. Синтез, фізичні і хімічні властивості та області застосування хлорпохідних парафінів $C_nH_{2n-m}Cl_m$ ($n=10-30$, $m=1-24$), (хлорафін, хлоровакс, карбовакс, церехлор, уніхлор, хлоркозан)



7.2.1. Фізичні властивості

В залежності від агрегатного стану розрізняють хлорпарафіни рідкі й тверді. Рідкі хлорпарафіни – в'язкі медоподібні рідини, безбарвні або світло-жовті, без запаху (таб.7.1). Твердий хлорпарафін – пастоподібний або порошкоподібний продукт білого або кремового кольору, без запаху. Хлорпарафіни стійкі до дії кислот, слабких лугів, розчинів солей. Рідкі хлорпарафіни добре розчиняються в мінеральних оліях і мастилах, технічних хлорорганічних розчинниках, простих і складних ефірах, кетонах, циклогексанолі, касторовому й інших рослинних оліях. Вони сумісні з полівінілхлоридом, натуральним каучуком, хлоркаучуком, синтетичним каучуком, поліефірними і іншими алкідними смолами. Обмежено розчинні в спиртах.

Твердий хлорпарафін обмежено розчинний в ацетоні, бензолі. У воді всі хлорпарафіни практично нерозчинні. Молекулярна маса хлорпарафінів – 350–1200. Хлорпарафіни – важкогорючі речовини:

ХП-13 ХП-600 ХП-418 ХП-470 ХП-1100

Температура спалаху у відкритому приладі, °С. 170 >270 >270 >270 >360

Температура самозаймання хлорпарафіну ХП-418 дорівнює +357 °С.

Хлорпарафіни – не вибухонебезпечні і не токсичні продукти; є антипіренами (крім ХП-13).

7.2.2. Способи одержання хлорпарафінів

1. Хлорування парафінів в розплаві газоподібним хлором при нагріванні або при ініціюванні реакції УФ- або γ -випропромінюванням.

Таблиця 7,1

Фізичні властивості хлорпарафінів

Властивості	Рідкі хлорпарафіни				Твердий хлорпарафін ХП-1100
	ХП-13	ХП-600	ХП-418	ХП-470	

Вміст хлору, %	12–14	40–44	40–42	45–49	70–72
Густина, кг/м ³					
при 20 °С	–	1140–1200	1130–1160	1185–1295	1600
при 50 °С	900–920	1120–1180	1110–1140	1160–1210	–
Тиск парів, 65 °С, мПа	–	26,66	26,66	26,66	–
Коефіцієнт заломлення при 25 °С	1,460–1,462	1,505–1,510	1,492–1,496	1,502–1,510	1,550
Температура затвердіння, °С	33–38	-8 : 12	-30 : 33	-12 : 25	70–76
В'язкість мПа · с					
при 25 °С	–	2500–3000	200–300	1500–5000	–
при 50 °С	14–16	200–1000	30–40	100–500	–
Теплоємність, кДж/(кг·К)					
при 40 °С	–	1,617	–	1,205	–
при 60 °С	–	1,645	–	1,280	–
при 80 °С	–	1,700	–	1,404	–
при 100 °С	–	1,786	–	1,567	–
при 120 °С	–	1,913	–	1,747	–

2. Хлорування парафінів в розчині чотирихлористого вуглецю газоподібним хлором при ініціюванні реакції хімічними ініціаторами.

Лабораторний метод добування

Синтез рідких хлорпарафінів. Установка складається із циліндричного реактора, оснащеного мішалкою, термометром, барботером для подачі газу й відводом для вихідних газів. У реактор завантажують парафін і нагрівають на водяній бані до +70–80 °С; температуру регулюють за допомогою контактного термометра. Після нагрівання подають хлор через маностат і реометр зі швидкістю 100–400 мл/хв.

Хлорування парафіну ведуть при +90–120 °С. Вихідні газу поглинаються в системі водяного й лужного поглиначів. Залежно від необхідної кількості зв'язаного хлору в хлорпарафіні розраховують швидкість подачі хлору й час хлорування.

Контролюють процес хлорування за кількістю виділеного хлористого водню і за коефіцієнтом заломлення хлорпарафіну. По закінченні хлорування реакційну масу охолоджують до +70–60 °С, припинивши подачу хлору, і продувають азотом для видалення розчинених хлору й хлористого водню (відсутність хлору й хлористого водню визначають за допомогою аміаку). Потім додають стабілізатор і перемішують при +50–60 °С протягом 15 хв. Вихід продукту близький до теоретичного.

Синтез твердого хлорпарафіну. Хлорування ведуть у циліндричному реакторі, оснащеному мішалкою, зворотним холодильником, бюреткою для подачі розчину ініціатора, термометром і барботером для подачі газу.

У реактор завантажують парафін, нагрівають до плавлення й додають чотирихлористий вуглець із розрахунку 20 %-ної концентрації парафіну. Суміш нагрівають до +65–70 °С і подають хлор зі швидкістю 200–400 мл/хв. Хлорування ведуть при +72–76 °С з постійною подачею 0,3–0,5 %-ного розчину ініціатора в чотирихлористому вуглеці. Пари чотирихлористого вуглецю, що попадають у зворотний холодильник, конденсуються в змієви-

ковій пастці, що охолоджує до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, а хлористий водень і непрореагований хлор поглинаються в склянках з водою й розчином лугу.

Контролюють процес хлорування за кількістю хлористого водню, що виділився, і за температурою початку пом'якшення проб продукту. Після виділення розрахованої кількості хлористого водню і при температурі початку пом'якшення не нижче $+70\text{ }^{\circ}\text{C}$ хлорування припиняють. Реакційну масу продувають азотом для видалення кислих газів до вмісту "кислотності" у продукті в перерахунку на HCl не більше 0,01 %.

Твердий хлорпарафін з розчину виділяють водою. Розчин збовтують із водою в співвідношенні, рівному 1 : 2, і переносять у широкогорлу колбу з відводом. При нагріванні азеотропна суміш, вода й чотирихлористий вуглець через відвід надходять у прямий холодильник і далі у приймач; відгонку його ведуть до відсутності запаху чотирихлористого вуглецю в пробі конденсату. Виділений продукт у гарячому вигляді витягують із колби, дроблять, розтирають у тонкий порошок і сушать у сушильній шафі при $+60 - +80\text{ }^{\circ}\text{C}$ до постійної маси. Вихід продукту близький до теоретичного.

Промислове виробництво хлорпарафінів

Рідкі хлорпарафіни в промисловому масштабі одержують хлоруванням у розплаві. Твердий хлорпарафін одержують при хлоруванні парафіну в розчині чотирихлористого вуглецю в присутності ініціатора з наступним виділенням продукту водним осадженням або за допомогою плівкового випарника .

Технічні вимоги на хлорпарафіни різних марок

Технічні вимоги наведені в таблиці 7.1. Для деяких марок хлорпарафінів є додаткові вимоги.

Для ХП-13:

	Вищий сорт	Перший сорт
Вміст, %, не більше		
води	0,03	0,05
механічних домішок	0,03	0,05
Температура плавлення, $^{\circ}\text{C}$	33–38	33–38

Для ХП-418:

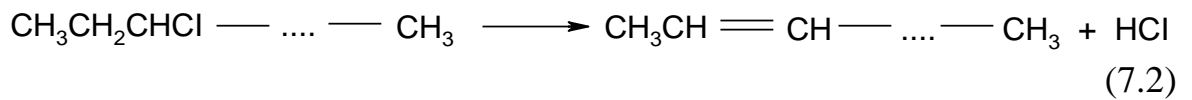
В'язкість при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, МПа·с, не більше 550

Для ХП-1100:

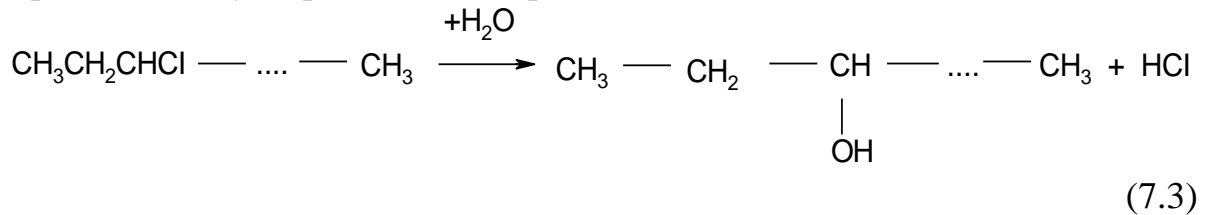
Вміст, %, не більше	
води	10
CCl_4	2,0
Температура плавлення, $^{\circ}\text{C}$, не нижче	+70
Залишок продукту при просіванні через сито з розміром отворів 0,4 мм, %, не більше	10

7.2.3. Хімічні властивості хлорпарафінів

1. Дегідрохлорування. При підвищеній температурі ($>+150\text{ }^{\circ}\text{C}$) або при кип'ятінні зі спиртовими розчинами лугів хлорпарафіни піддаються дегідрохлоруванню з утворенням вищих хлоролефінів:



2. Гідроліз в присутності води при підвищених температурах (> +150 °С) приводять до утворення поліхлоргліколів:



7.2.4. Области застосування хлорпарафінів

Хлорпарафіни є продуктами різнобічного призначення й мають численні області промислового застосування. Вперше вони були використані в якості противозадирних присадок до мастил, розрахованих на надвисокі тиски; їх застосовували як компоненти емульсійних олій, а також як пластифікатори для хімічно стійких лаків і фарб.

За останні 10–15 років сфера застосування хлорпарафінів розширилася. Найбільш важливим є їхнє використання в полімерних композиціях як заміників дорогих і дефіцитних пластифікаторів, таких, як: дибутилфталат, диоктилфталат, трикрезилфосфат і ін.

Рідкі хлорпарафіни добре сполучаються з основними пластифікаторами і їх легко вводити в склад полівінілхлоридних смол, що використовуються для виготовлення м'яких виробів різного призначення (труби, шланги, плівки, погонажні вироби, матеріали для підлог).

Зазвичай вміст хлорпарафіну в пластифікуючих сумішах може досягати 30 – 50 % від загальної маси всіх пластифікаторів, а в ряді випадків, наприклад при виготовленні матеріалів для підлог з полівінілхлориду, хлорпарафін застосовується як самостійний пластифікатор.

Застосування хлорпарафінових пластифікаторів у полівінілхлоридній композиції підсилює її самозагасаючі – антипіренні властивості, зменшує летючість основного пластифікатора і знижує інтенсивність його запаху, підвищує механічну міцність виробів і стійкість їх до дії таких розчинників, як бензин, що забезпечує гідрофобність виробів.

Велике практичне значення має також використання рідких хлорпарафінів для поліпшення властивостей мастил. Хлорпарафін додають до різних мастил, у тому числі на основі сополімерів октадецену і ізобутену, стиролу й ізопрену. При цьому знижується температура загушення мастил і підвищується їх здатність витримувати тиск, а також збільшується міцність плівок, що змащують, і їхня корозійна стійкість.

Хлорпарафіни застосовуються як добавки у виробництві самопогасаючих пластичних мас й апретур. Просочення тканин, паперу, брезенту, полімерних плівок препаратами на основі хлорпарафінів робить вироби не тільки вогнебезпечними – антипіренними, але й гідрофобними й погодостійкими.

Тверді хлорпарафіни застосовують винятково для підвищення вогне-стійкості пластичних мас і каучуків. Їх додають до полістиролу, поліетилену,

різних синтетичних каучуків, пропіонату й ацетобутирату целюлози, поліметилметакрилату і ін.

Хлорпарафіни також широко використовують при виготовленні хімічно стійких, водостійких і вогнезахисних фарб на основі перхлорвінілової смоли, хлоркаучуку і інших полімерів.

Література

1. Флид М. Р. Винилхлорид: химия и технология : в 2 кн. / М. Р. Флид, Ю. А.Трегер. – М. : Калвис, 2008. – Кн. 1. – 581 с. ; кн. 2. – 368 с.
2. Курта С.А. Монографія. Хімія і технологія хлорорганічних сполук. ЦІТ ПНУ «Плай»,Івано-Франківськ,-2009 р.-264с.
3. Алесковский В.М. Хімія твердого тіла. М. 1987.. “Химия”, 1982 . 205с.
4. А.С.Ахметов. Общая и неорганическая химия. Уч. Пособ. Для вузов. Высшая школа. М. 1981.-668с.
5. Полинг Л. Общая химия. Москва. »Мир»,1973 .
7. Курта С.А. Будова речовини. Навчально – методичний посібник, Івано-Франківськ ЦІТ ПНУ «Плай»,Івано-Франківськ, 2006р . 163с.
9. Справочник. Промышленные хлорорганические продукты / Ошин Л. А., Трегер Ю. А., Моцарев Г. В. [и др.] ; ред. Л. А. Ошин. – М., 1978. – 654 с.
10. Курта С. А. Хімія органічних сполук : підруч. для вищих навч закладів /С. А. Курта, Є. Р. Лучкевич, М. П. Матківський. – Івано-Франківськ : Вид-во Прикарпат. нац. ун-ту. ім. В. Стефаника, 2013. – 599 с.
11. Закржевський О. Ю. Комплексна переробка та утилізація хлорорганічних відходів виробництва 1,2-дихлоретану і вінілхлориду : дис. канд. техн. наук : спец. 05.17.04 “Техн. Прод. Орган. синтезу” , – Львів, 2011. – 175 с.
12. Аветьян М. Г. Разработка малоотходной ресурсосберегающей технологии получения винилхлорида из этилена по схеме : автореф. дис. канд. тех. наук : спец. 05.17.04 “Техн. прод. основн. орг. синтеза” – М., 1988. – 18 с.
13. Микитин І. М. Удосконалення технології окислювального хлорування етилену на каталізаторах $\text{Cu(I)(II)/}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: дис. канд. тех. наук : спец.05.17.04.“Технол. продуктів органіч синтезу” / І. М. Микитин. – Львів, 2009. – 202 с.
14. Курта С.А. Удосконалення технології виробництва хлористого вінілу. дис. док. тех. наук : спец.05.17.04.“Технол. продуктів органіч синтезу” / С.А.Курта. – Львів, 2015. – 372 с.

Завдання для самоконтролю

1. Охарактеризуйте способи одержання дихлораміну ХБ.
2. Опишіть хімічні властивості дихлораміну ХБ.
3. Які основні області застосування дихлораміну ХБ.
4. Опишіть фізичні, пожежонебезпечні і токсичні властивості мірексу.
5. Наведіть приклади способів одержання мірексу.
6. Які основні хімічні властивості мірексу.
7. Перелічіть області застосування мірексу.
8. Розкрийте фізичні, пожежонебезпечні і токсичні властивості хлорпарафіну.