

УДК 54-4

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СОВРЕМЕННЫХ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ИНСЕКТИЦИДОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭФИРОВ ТИОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Кохан И.В.

DESIGN OF TECHNOLOGY FOR THE PRODUCTION OF MODERN ORGANOPHOSPHORUS INSECTICIDES BASED ON ORGANIC ESTERS OF THIOPHOSPHORIC ACID

Kokhan I.V.

В статье приведены результаты разработки технологии производства фосфорорганических инсектицидов, являющихся смешанными органическими эфирами тиофосфорной кислоты. Показано, что при разработке технологии производства современных инсектицидов за основу может быть взята технология производства пестицида Метилмеркаптофос. Установлено, что центральной реакцией в производстве инсектицидов указанной группы является реакция нуклеофильного замещения у пятиквалентного атома фосфора. С целью разработки эффективной технологии синтеза современных фосфорорганических инсектицидов изучен механизм указанной реакции. Найдены оптимальные технологические условия проведения реакции.

Ключевые слова: тиофосфорная кислота, смешанные органические эфиры тиофосфорной кислоты, инсектициды, *O,O*-диметил-*O*-[2-(этилмеркапто)этил] тиофосфат, *O,O*-диметил-*S*-[2-(этилмеркапто)этил] тиофосфат, метилмеркаптофос, *O*-(2-изопропил-6-метилпиримидил-4)-*O,O*-диэтилтиофосфат, диазинон.

1. Введение. Одним из наиболее важных классов современных пестицидов являются фосфорорганические соединения, в ряду которых найдены вещества с различной физиологической активностью и избирательностью действия, в том числе инсектициды, акарициды, гербициды, нематоциды и регуляторы роста растений.

Пестицидными свойствами среди фосфорорганических соединений обладают производные фосфористой, тиофосфористой, фосфорной, тиофосфорной и дитиофосфорной, фосфоновой и тиофосфоновой кислот.

Производные тиофосфорной кислоты в частности, получили широкое применение в сельском хозяйстве для борьбы с вредными членистоногими. При этом при замене одного из

атомов кислорода в производных фосфорной кислоты на серу наблюдается значительное уменьшение токсичности соединений для теплокровных, без существенного изменения инсектицидной и акарицидной активности.

Одним из эффективных фосфорорганических инсектицидов, технология производства которого представляет интерес в качестве базовой для производства современных пестицидов, является препарат представляющий собой смесь двух органических эфиров тиофосфорной кислоты, а именно: 70% *O,O*-диметил-*O*-[2-(этилмеркапто)этил] тиофосфата, и 30% *O,O*-диметил-*S*-[2-(этилмеркапто)этил]тиофосфата.

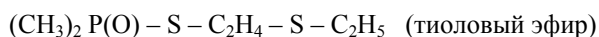
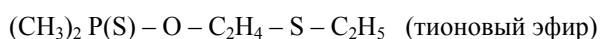
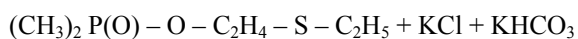
Препарат указанного состава проникает внутрь опрыснутых растений (наблюдается так называемый «внутритерапевтический эффект»). При этом тионовый эфир превращается в тиоловый в результате перегруппировки Пищемука. Носителем системных свойств является тиоловый эфир.

Указанный препарат был выпущен в продажу в 1954 г. фирмой *Farbenfabriken Bayer A. G.* в качестве быстродействующего системного инсектицида, малотоксичного для теплокровных под торговым названием *Метасистокс*. В СССР препарат выпускался под наименованием *Метилмеркаптофос* на Волгоградском заводе «Химпром» им. Кирова.

Целью данной работы является разработка технологии производства пестицида *Метилмеркаптофос* для дальнейшего её использования в производстве других, более современных и менее токсичных фосфорорганических инсектицидов, являющихся сложными органическими эфирами тиофосфорной кислоты.

Для достижения указанной цели была изучена основная реакция указанной технологии, реакция присоединения 2-этилмеркаптоэтанола к О,О-диметилхлортиофосфату. На основе этой реакции видится возможным проводить присоединение различных функциональных групп к О,О-диалкилхлортиофосфатам, и получать разнообразные фосфорорганические инсектициды, малотоксичные для теплокровных. Поэтому исследование указанной реакции и разработка соответствующей технологии является актуальной и перспективной задачей.

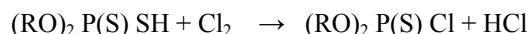
2. Обзор технологии производства пестицида Метилмеркаптофос. Существует достаточно большое количество способов получения пестицида Метилмеркаптофос, все они детально рассмотрены в специальной литературе [1]. Однако при промышленном способе получения Метилмеркаптофоса, исходят из О,О-диметилхлортиофосфата. В этом случае О,О-диметилхлортиофосфат вводят в реакцию в присутствии кислотосвязывающих агентов, например карбоната калия. Температуру и время реакции подбирают так, чтобы образовавшийся тионовый эфир приблизительно на 30% перегруппировался в тиоловый эфир. Такая перегруппировка носит название перегруппировка Пищемука. Указанная реакция занимает центральное место в получении Метилмеркаптофоса и именно путем модификации этой реакции предполагается получение современных инсектицидов на основе тиофосфорной кислоты.



Рассмотрим реакции получения реагентов, необходимых для проведения основной реакции [2]. Необходимый для реакции О,О-диметилхлортиофосфат можно получить несколькими методами. При первом методе, исходят из тиотрихлорида фосфора. Реакцию проводят в две стадии. Первая стадия – реакция тиотрихлорида фосфора с соответствующим спиртом протекает легко при небольшом нагревании. В результате первой стадии реакции образуется алкилдихлортиофосфат. Следующую стадию, взаимодействие алкилдихлортиофосфата со спиртом для получения диалкилхлортиофосфата, проводят при температуре от -5 до 0°C в присутствии акцепторов хлороводорода.

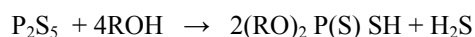
Другим, более эффективным способом получения О,О-диметилхлортиофосфата, является

непосредственное хлорирование О,О-диметилдитиофосфорной кислоты чистым хлором.



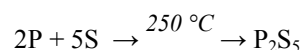
В этом методе, при избытке хлора, в качестве побочного продукта образуется хлорид серы. Его можно удалять, добавляя в реакционную массу трихлорид фосфора, который связывает хлорид серы с образованием тиотрихлорида фосфора. Оставшийся диалкилхлортиофосфат легко подвергается фракционной перегонке в вакууме. Однако ещё более удобным видится удаление хлорида серы обработкой сероводородом. В этом случае из него образуется хлороводород и сера, которую отделяют фильтрованием, что легче в аппаратном оформлении.

Необходимую О,О-диметилдитиофосфорную кислоту получают с хорошим выходом при взаимодействии пентасульфида фосфора со спиртом, в случае получения Метилмеркаптофоса с метанолом.



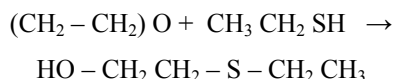
Реакцию проводят в растворе получаемой О,О-диметилдитиофосфорной кислоты. В качестве побочного продукта в небольших количествах образуется триметилдитиофосфат. Его отделяют отгонкой с острым паром или переводят кислоту в натриевую или аммониевую соль, а затем триметилдитиофосфат отделяют от полученной соли экстракцией органическим растворителем, а свободную О,О-диметилдитиофосфорную кислоту из соли выделяют действием серной кислоты. Наиболее технологичным видится первый способ очистки кислоты от триметилдитиофосфата.

Необходимый для синтеза О,О-диметилдитиофосфорной кислоты пентасульфид фосфора получают прямой реакцией серы и желтого фосфора, взятых в эквимольных соотношениях при повышенной температуре.

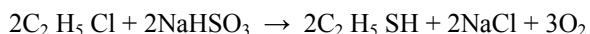


При использовании достаточно чистых исходных веществ не требуется дальнейшая очистка получаемого продукта. В случае необходимости пентасульфид фосфора очищают с помощью вакуумной возгонки. Следует отметить, что чистота пентасульфида фосфора имеет важное значение, поскольку примеси увеличивают число и содержание побочных продуктов.

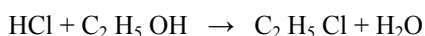
При получении Метилмеркаптофоса кроме О,О-диметилхлортиофосфата, вторым важным реагентом является 2-этилмеркаптоэтанол, который получают взаимодействием окиси этилена с этилмеркаптаном.



Необходимый для реакции этилмеркаптан возможно получить реакцией этилового спирта с сероводородом при 300–350 °С в присутствии катализаторов. Однако по причине токсичности сероводорода, видится более технологичным способ получения этилмеркаптана путем взаимодействия хлористого этила с гидросульфитом натрия.



Хлористый этил, необходимый для получения этилмеркаптана по выбранному способу предполагается получать действием хлороводорода на этиловый спирт.



Большинство из рассмотренных выше реакций, могут быть успешно применены при производстве других пестицидов, являющихся сложными органическими эфирами тиофосфорной кислоты.

3. Анализ основной реакции базовой технологии. Рассмотрим более детально основную реакцию разработанного технологического процесса. Собственно получение Метилмеркаптофоса, т. е. смеси двух эфиров О,О-диметил-О-[2-(этилмеркапто) этил]тиофосфата, и О,О-диметил-S-[2-(этилмеркапто) этил]тиофосфата.

Для начала рассмотрим лабораторный способ получения [1]. В лабораторных условиях Метилмеркаптофос получают по следующей методике. Растворяют 106 г. (1 моль) 2-этилмеркаптоэтанола в 200 мл. бензола. К раствору добавляют сначала 150 г. сухого мелкозернистого карбоната калия, а затем по каплям при температуре, не превышающей 40 °С, и

перемешивании 160,5 г. О,О-диметилхлортиофосфата. Реакционную смесь выдерживают 8–10 ч. при температуре 40 °С, после чего удаляют соли. Полученный бензольный раствор несколько раз промывают ледяной водой и нейтрализуют 3%-ным раствором бикарбоната натрия, сушат сульфатом натрия, а затем отгоняют бензол в вакууме при температуре бани, не превышающей 40 °С. В результате получается 172,5 г. Метилмеркаптофоса, состоящего из 70–75% тионового эфира и 25–30% тиолового эфира.

В результате технологического оформления указанного процесса была разработана следующая технологическая схема [5] (рис.).

В основной реакционный аппарат 1 из дозатора 2 подают сухой мелкозернистый карбонат калия. Для добавления в реакционную массу бензола, 2-этилмеркаптоэтанола и О,О-диметилхлортиофосфата используют мерники 3, 4, 5, из которых через штуцера, реагенты попадают в основной реакционный аппарат. В мерники реагенты закачиваются из соответствующих резервуаров хранения. Перемешивание реакционной массы осуществляется с помощью мешалки. Для поддержания необходимой температуры реакционной массы основной реакционный аппарат оборудован водяной рубашкой. Для удаления продуктов реакции после окончания технологического процесса в реакционном аппарате предусмотрен нижний штуцер. Продукты реакции проходят через нутч-фильтр 6 на котором отделяются соли и продукты реакции поступают в две последовательно соединенные водопромывные колонны 7 и 8, после которых продукты реакции поступают в первый вспомогательный реакционный аппарат 9 где происходит нейтрализация продукта

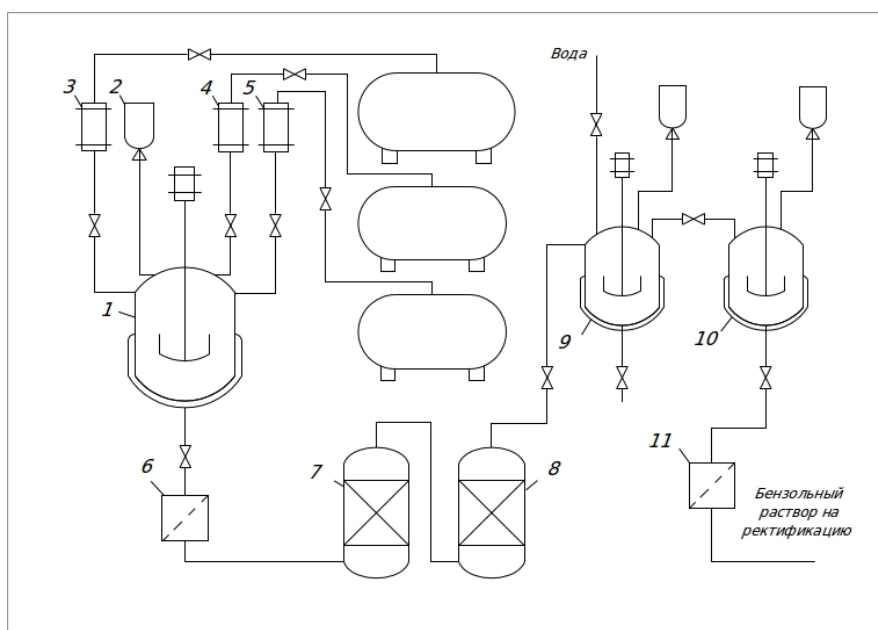


Рис. Технологическая схема

3%-ным раствором бикарбоната натрия. После чего продукт поступает во второй вспомогательный реакционный аппарат 10, в котором продукт сушат сульфатом натрия при перемешивании. После осушки сульфат натрия отделяется на нутч-филт্রে 11 и бензольный раствор продукта направляется на ректификационную колонну, в которой происходит удаление из продукта бензола. Готовый продукт охлаждается до низкой температуры (с целью замедлить дальнейшую перегруппировку тиольного эфира в тиольный) в холодильнике и поступает на хранение в резервуар готовой продукции.

Присоединение 2-этилмеркаптоэтанола к О,О-диметилхлортиофосфату происходит по механизму нуклеофильного замещения S_N2 . При этом нуклеофильная атака осуществляется атомом кислорода гидроксильной группы 2-этилмеркаптоэтанола и направлена на несущий положительный заряд пятивалентный атом фосфора в молекуле О,О-диметилхлортиофосфата [3].

По указанному механизму возможно проводить присоединение к О,О-диалкилхлортиофосфатам различных радикалов, являющихся нуклеофильными реагентами. Таким образом приведенная выше технологическая схема может быть легко адаптирована для получения различных пестицидов являющихся смешанными органическими эфирами тиофосфорной кислоты. Рассмотрим пример подобной адаптации.

4. Возможности получения современных инсектицидов на основе базовой технологии производства пестицида Метилмеркаптофос. В качестве примера выберем одним из современных фосфорорганических инсектицидов, который в данный момент находит широкое применение, является препарат Диазинон. Точное химическое название которого О,О-диэтил-О-(2-изопропил-6-метилпирими-дин-4-ил)тио-фосфат [2,4].

При разработке технологии производства этого инсектицида, видится целесообразным использовать описанную выше технологическую схему производства пестицида Метилмеркаптофос.

При этом первая часть технологической схемы, а именно получение необходимого для основной реакции О,О-диэтилхлортиофосфата практически не отличается от получения О,О-диметилхлортиофосфата.

Нуклеофильным реагентом в этом случае выступает 2-изопропил-6-гидрокси-4-метилпиримидин, кислород гидроксильной группы которого атакует электрофильный атом фосфора в О,О-диэтилхлортиофосфате. Реакция нуклеофильного замещения, как отмечалось ранее протекает по механизму S_N2 .

Следует при этом отметить, что в отличие от пестицида Метилмеркаптофос, технология производства которого была взята за основу, Диазинон является во много раз менее токсичным

препаратом и его применяют как в сельском хозяйстве так и для уничтожения паразитов у домашних животных.

Свойства к накоплению в организме у Диазинона выражены слабо. Препарат негенотоксичен, не проявляет выраженного тератогенного и эмбриотоксического эффекта в модельных опытах на животных.

Подобным образом возможна адаптация технологии производства Метилмеркаптофоса и для производства других современных инсектицидов на основе смешанных органических эфиров тиофосфорной кислоты, ещё менее токсичных для теплокровных.

5. Выводы. В работе показано, что технология производства инсектицидов, разработанная на основе производства пестицида Метилмеркаптофос может быть использована для разработки технологии производства современных, значительно менее токсичных препаратов, являющихся сложными органическими эфирами тиофосфорной кислоты.

При этом большая часть технологической схемы, связанная с получением диалкилхлортиофосфата, а так же технологическая схема осуществления основной реакции могут быть использованы практически без изменений. Основная реакция в разработанной технологической схеме это реакция нуклеофильного замещения, проходящая по механизму S_N2 , позволяет легко вводить различные функциональные группы в молекулы О,О-диалкилтиохлорфосфатов и получать таким образом широкий спектр современных фосфорорганических инсектицидов.

Л и т е р а т у р а

1. Шрадер Г., Новые фосфорорганические инсектициды, М., "Мир", 1965 г.
2. Кирби А., Уоррен С. Органическая химия фосфора, М., "Мир", 1971 г.
3. Мельников Н.Н., Пестициды. Химия, технология и применение, М., "Химия", 1987 г.
4. Справочник по пестицидам, Сост. Седокур Л.К., К., "Урожай", 1986 г.
5. Общая химическая технология, под ред. Мухленова И.П., М., "Высшая школа", 1964 г.

References

1. Gerhard Schrader, Die Entwicklung Neuer Insektizider Phosphorsäure-Ester, Verlag Chemie GmbH, 1963.
2. A.J. Kirby, S.G. Warren, The Organic Chemistry of Phosphorus, Elsevier Publishing Company, 1967.
3. Melnikov N.N., Pesticides. Chemistry, Technology and Applying, Moscow, "Chemistry", 1987.
4. Pesticides Handbook, Ed. Sedokur L.K., Kiev, "Urozhay", 1986.
5. General Chemistry Technology, Ed. Mukhlenov I.P., Moscow, "Vysshaya Shkola", 1964.

Кохан І.В., Розробка технології виробництва сучасних фосфорорганічних інсектицидів на основі органічних ефірів тіофосфорної кислоти

У статті наведено результати розробки технології виробництва фосфорорганічних інсектицидів, які є змішаними органічними ефірами тіофосфорної кислоти. Показано, що при розробці технології виробництва сучасних інсектицидів за основу може бути взята технологія виробництва пестициду Метилмеркаптофос. Встановлено, що центральною реакцією у виробництві інсектицидів зазначеної групи є реакція нуклеофільного заміщення у п'ятивалентного атома фосфору. З метою розробки ефективної технології синтезу сучасних фосфорорганічних інсектицидів вивчено механізм зазначеної реакції. Знайдено оптимальні технологічні умови проведення реакції.

Ключові слова: тіофосфорна кислота, змішані органічні ефіри тіофосфорної кислоти, інсектициди, *O,O*-диметил-*O*-[2-(етилмеркапто)етил]тіофосфат, *O,O*-диметил-*S*-[2-(етилмеркапто)етил]тіофосфат, метилмеркаптофос, *O*-(2-ізопропіл-6-метилпіриміділ-4)-*O,O*-діетилтіофосфат, діазинон.

Kokhan I.V., Design of technology for the production of modern organophosphorus insecticides based on organic esters of thiophosphoric acid

In this article presents the design of technology of organophosphorus insecticides that's based on mixed organic esters of thiophosphoric acid. It is shown that the design technology of modern insecticides can be based on technology of pesticide demeton-s-methyl. It is found that the central reaction in technology of insecticides of this group is the reaction of nucleophilic substitution at the phosphorus atom. Was developed an efficient technology of modern organophosphorus insecticides that's based on this mechanism of reaction. Have been identified optimum technological conditions of the reaction.

Keywords: thiophosphoric acid, mixed organic esters of thiophosphoric acid, insecticides, *O,O*-dimethyl-*O*-[2-(ethylmerkapto)ethyl] thiophosphate, *O,O*-dimethyl-*S*-[2-(ethylmerkapto)ethyl]thiophosphate, demeton-s-methyl, *O*-(2-isopropyl-6-methyl-4)-*O,O*-diethylthiophosphate, diazinon.

Кохан Іван Валентинович – студент 4-го курсу Северодонецького Технологічного Інституту, Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Северодонецьк) ivan.kokhan@ukr.net

Рецензент: Суворин А. В. – д.т.н., доцент.

Стаття подана 26.01.2015