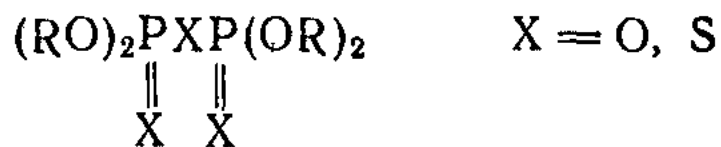


9-лекция.

Пирофосфор қышқылының туындылары. Фосфон және фосфин қышқылдарының туындылары

Дәріскер: Ph.D., доцент Сейтимова Гульназ Абсаттарқызы

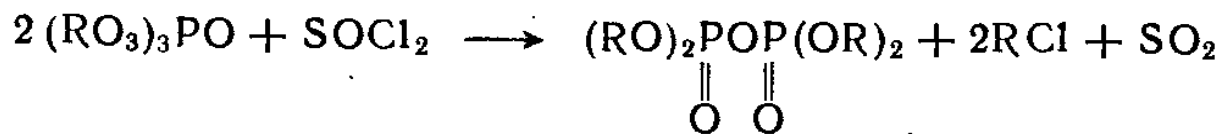
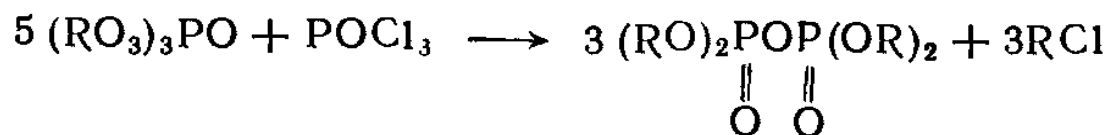
- Ең алғаш 1943 жылы Германияда өндірілген фосфорорганикалық инсектицид тетраэтилпирофосфат (бладан препараты, ТЭПФ) болатын. Тетраэтилпирофосфатының инсектицидті қасиеті туралы жарияланымдар пайда болғаннан бастап, фосфорорганикалық қосылыстарға қызығушылық арта бастады.
- Пирофосфаттардың инсектицидті активтілігі эфир тобындағы көмірсутектердің саны артқан сайын төмендейді. Активтілігі ең жоғарғы – тетраэтилпирофосфот қосылысы. Тетраметилпирофосфаттың активтілігі біршама төмен.



Пирофосфор қышқылының эфирі

- Тетраалкилмонотиопирофосфаттардың инсектицидті активтілігі тетраалкилпирофосфаттарға қарағанда жоғары. Сонымен қатар, монотиопирофосфаттар сүтқоректілер үшін улы болып келеді.

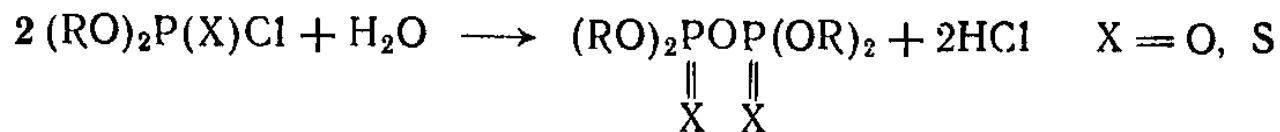
- Пирофосфор қышқылының, сонымен қатар тио-, дитио- және тритиофосфор қышқылының эфирлерін және амидтерін синтездейтін бірнеше әдістер белгілі. Төменде тәжірибеде кең қолданылатын әдістер келтірілген. Жалпы әдістердің бірі триалкилфосфаттардың фосфор хлороксидімен және басқа да хлорангидридтермен әрекеттестіру. Бұл реакция салыстырмалы түрде төменгі температурада жүреді, тетраалкилпирофосфаттың шығымы айтарлықтай жоғары. Алынған өнім фосфор қышқылының кейбір туындыларымен ластанады.



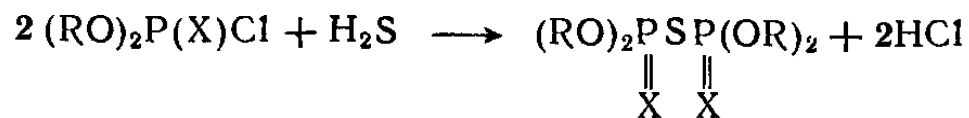
- Галогенангидридтер ретінде O,O-диалкилхлорфосфаттарды да қолдануға болады.



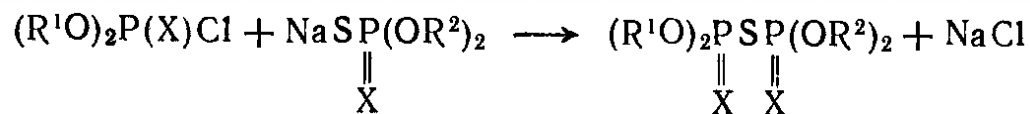
- Пирофосфаттарды алудың басқаша әдістеріне диалкилхлорфосфаттардың сумен сілті қатысында әрекеттесуін жатқызуға болады. Бұл әдіс арқылы таза препараттар, жақсы шығыммен алынады. Әдіс симметриялы тетраалкилдитиопирофосфаттарды синтездеу үшін қолданылады.



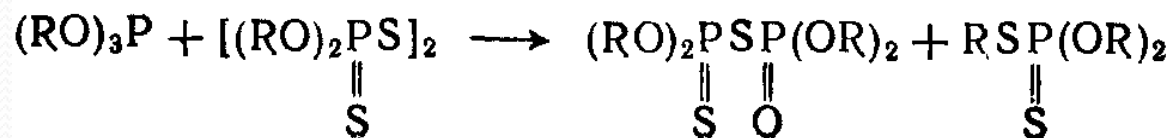
- Суды күкіртті сутегімен алмастырған кезде тетраалкилтио- және тетраалкилтритиопирофосфоттарды алуға болады.



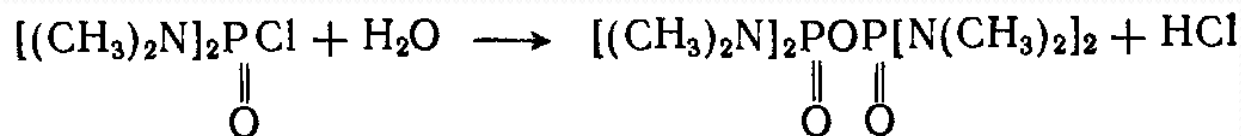
- Симметриялы емес тетраалкилпирофосфаттарды және тиопирофосфаттарды диалкилфосфор немесе тиофосфор қышқылының тұздарын сәйкес келетін диалкилхлорфосфаттармен әрекеттесу реакциялары бойынша синтездейді.



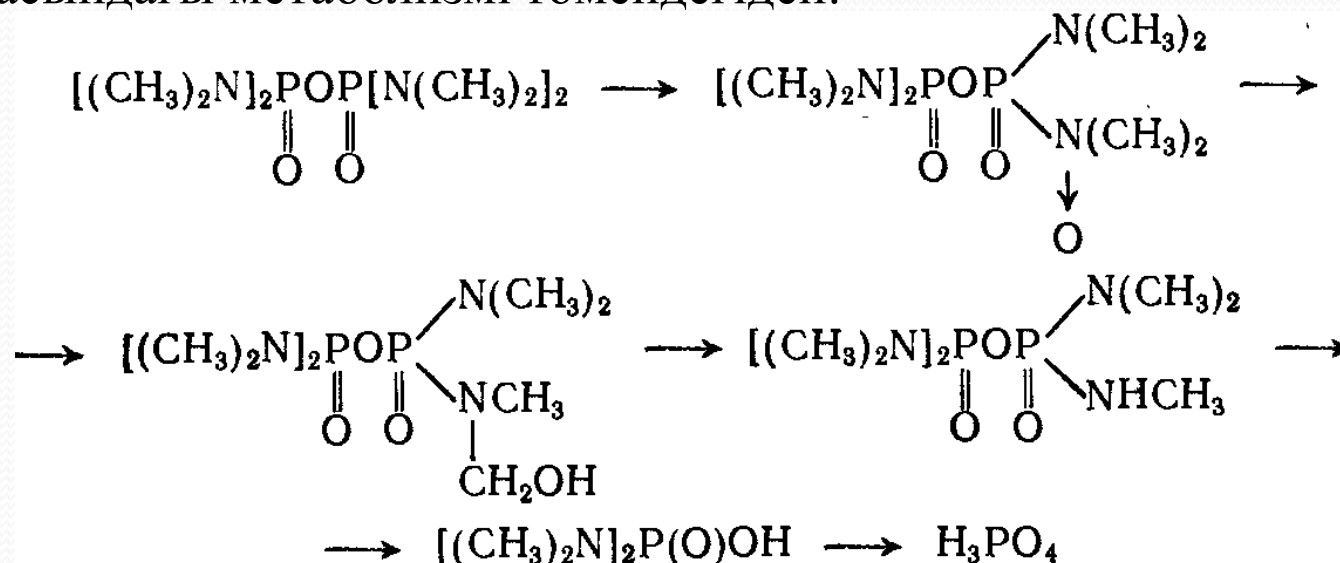
- Симметриялы емес тетраалкилдитиопирофосфаттарды жақсы шығыммен триалкилфосфиттерді тетраалкокситиофосфорилдисульфидтермен әрекеттестіру арқылы алуға болады.



- Өндірісте октаметилтетраамидопирофосфаттар және олардың туындыларын тетраметилдиамидохлорфосфаттарды сумен органикалық және бейорганикалық негіздер қатысындағы реакциядан синтездейді:

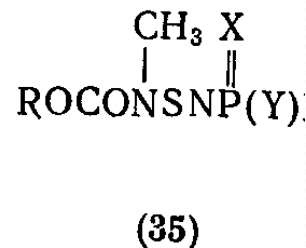
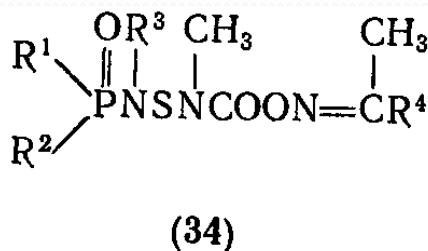
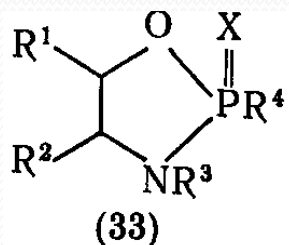


- Пирофосфаттар арасында өсімдік зиянкестері мен күресу үшін тетраэтилпирофосфат (**бладан**, 6,6Па қысымда Т.қай. 82°C, ӨД50 1,2 мг/кг), тетраэтилдитиопирофосфат (**пирофос**, сульфотеп, 133 Па қысымда Т.қай. 92°C, ӨД50 5 мг/кг), тетрапропилдитиопирофосфат (**аспон**, NPD, 1.3 Па қысымда Т.қай. 101°C, ӨД50 100 мг/кг) және октаметилтетраамидопирофосфат (октаметил, шрадан, 133 Па қысымда Т.қай. 126°C, ӨД50 9 мг/кг). Бірақ қазіргі таңда улылығы жоғары болғандықтан қолданыстан шығып қалған. Октаметилтетраамидопирофосфаттардың өсімдік және жануар ағзасындағы метаболизмі төмендегідей:

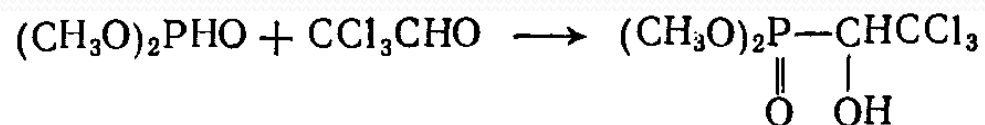


Фосфон және фосфин қышқылдарының туындыларын

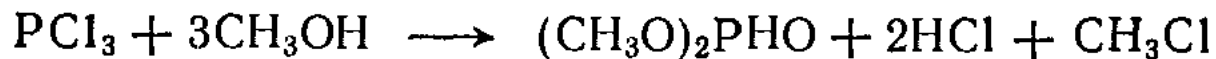
- Алкил- және арилфосфондардың, алкил- және арил-, тио- және дитиофосфон қышқылының және диалкил- және диарилфосфин қышқылдарының туындыларының арасында инсектицидті, акарицидті, нематоцидті, фунгицидті, бактерицидті, гербицидті белсенділіктері бар екені анықталды. Олардың көптеген түрлері тәжірибеде және басқа да түрлі салаларда қолданыс тапқан. Олардың улылығы салыстырмалы түрде төмен.
- Инсектицидті және акарицидті қасиеттерге 2-алкил(арил)-2-оксо(тио)-1,3,2-оксаазафосфоланның (33) ие екендігі анықталды. Инсектицидтер және акарицидтер ретінде алкил- және арилфосфон және тиофосфон қышқылының туындыларын пайдалану ұсынылған. Проинсектицидтерге келесі құрылымды қосылыстарды (34,35) жатқызуға болады.



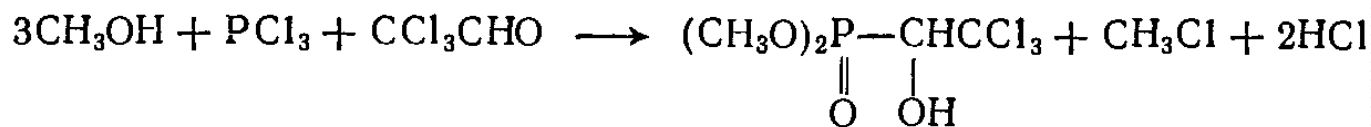
- **Хлорофос** – ақ кристалды зат, суда жақсы ериді. Үш түрлі кристалды формада кездеседі, т.бал. 78, 83, 120°C. Соңғы екі форма өте аз кездеседі.
- Препарат көптеген өсімдік зиянкестерімен және жануарлардың паразиттерімен күресу үшін қолданылады.
- Өндірісте хлоофосты екі әдіс арқылы синтездейді. Олардың бірі диметилфосфиттің хлоралмен конденсациясына негізделген.



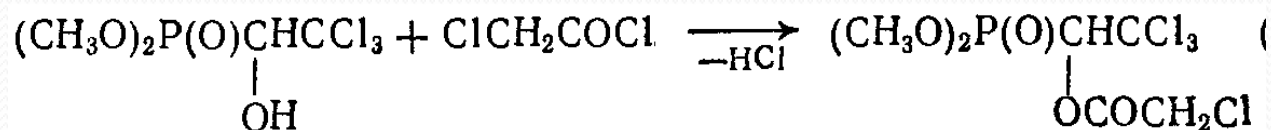
- Диметилфосфитті келесі жолмен синтездейді:



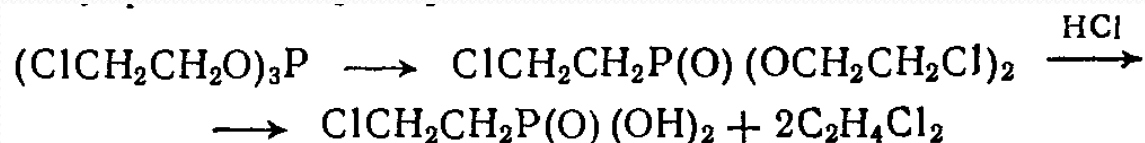
- Хлорофосты синтездеудің екінші әдісі диметилдің синтезделуі мен хлорофостың алынуы бір сатыда жүруіне негізделген.



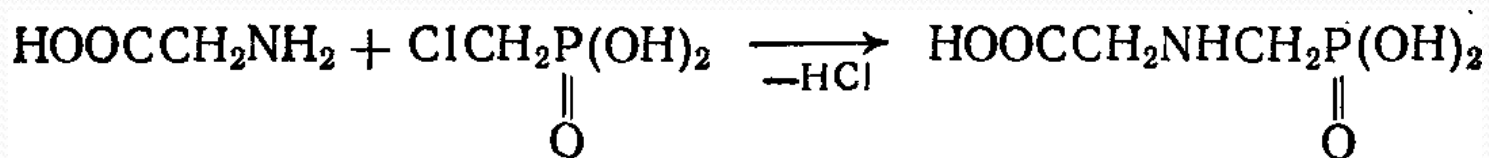
- Инсектицид ретінде хлорофостың туындысы **монохлорацетилхлорофоста** қолданылады. Олар колорадо қоңызымен күресуде қолданыс тапқан. Оны хлорофос пен хлорацетилхлоридтен синтездейді.



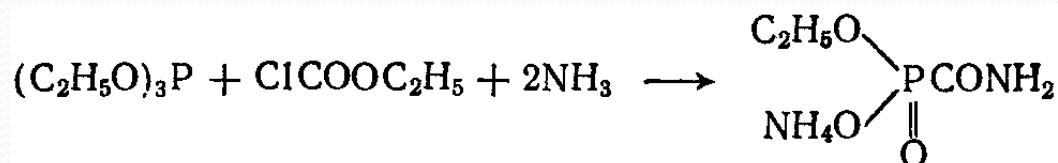
- Өсімдіктің өсуін реттейтін препарат ретінде 2-хлорэтилфосфон қышқылы (этефон препараты) қолданылады. Оны келесі жолмен алады:



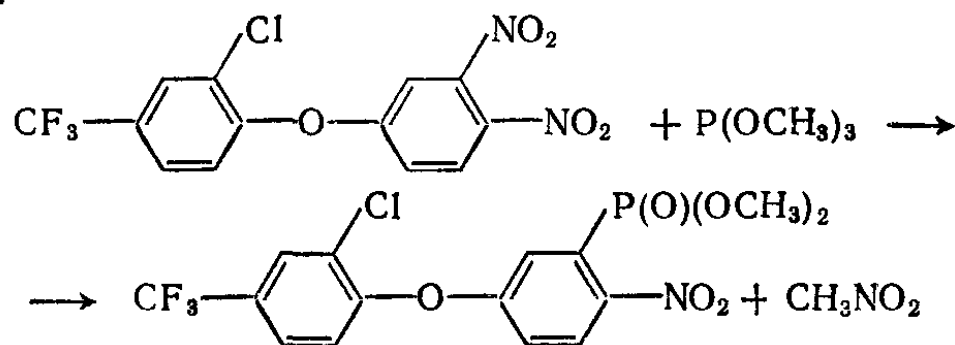
- Гербицид ретінде кең қолданыс тапқан **глифосат** препараты. Ол әр түрлі арамшөптермен күресу үшін қолданылады. Оларды синтездеудің бірнеше әдісі бар. Бірі глицинді хлорметилфосфон қышқылымен фосфонометилдеу арқылы синтездеу:



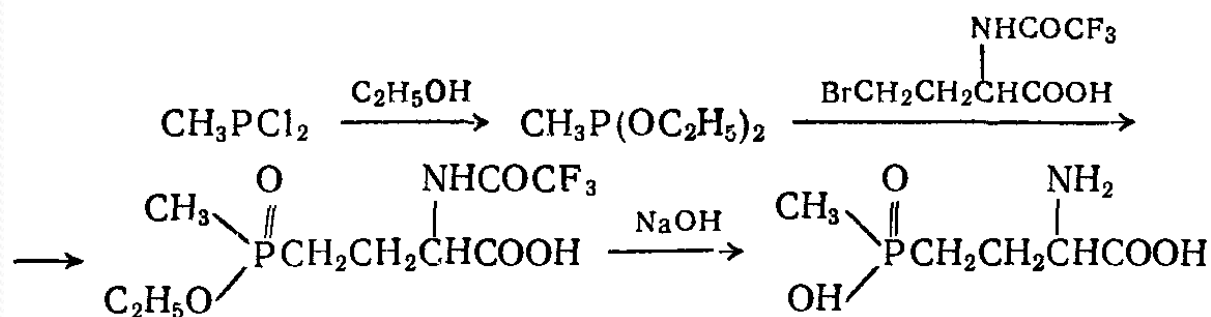
- Триэтилфосфитті этилхлоркарбонатпен және аммиакпен әрекеттестіру арқылы алынатын **аммоний фосамин** препараты гербицидтер ретінде қолданылады.



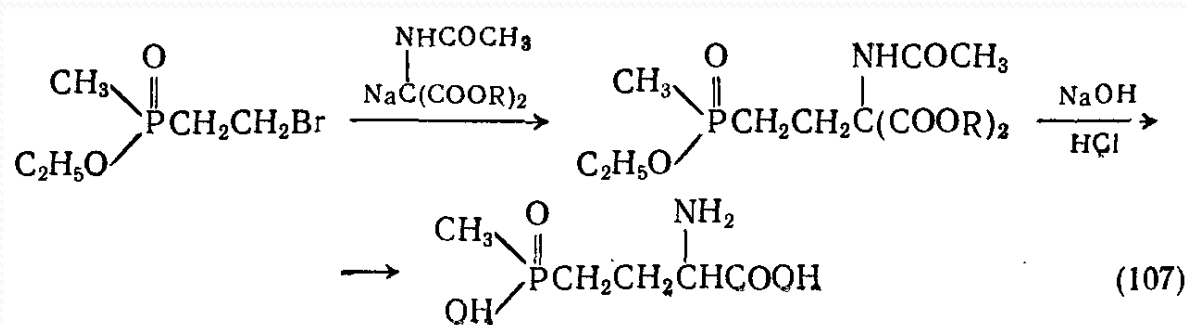
- Келесі гербицид 4-трифторметил-2-хлорфенокси-3,4-динитробензол мен триметилфосфитпен реакциясы арқылы синтездейді.



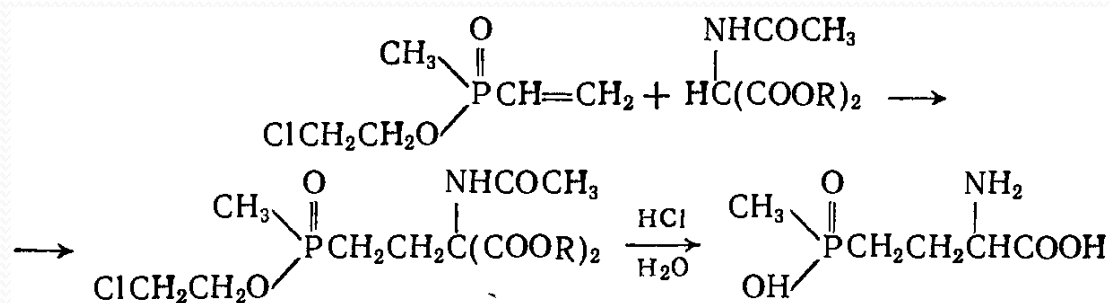
- Активтілігі жоғары кең қолданыс тапқан гербицидтердің бірі **глуфосинат** – 3-амино-3-(карбоксипропил)-метилфосфин қышқылы. Төменде оны синтездеудің бірнеше әдістері көрсетілген:
- 1) метилдихлорфосфиннен синтездеу:



- 2) фосфинаттан синтездеу:



- 3) Метилэтенилфосфин қышқылының 2-хлорэтил эфирі мен ацетиламиномалон эфирімен реакциясы арқылы:



- 4) Акролеин мен метилфосфин қышқылының эфирінен гидрохинон қатысында алу. Ол акролеиннің полимеризациясын болдырмау үшін қолданылады.

