

- створити тристоронню Українсько-польсько-білоруську комісію з питань транскордонних вод, в рамках роботи якої розробити і затвердити систему транскордонного обміну екологічною інформацією.

1. Закон України “Про ратифікацію Конвенції про доступ до інформації, участь громадськості в процесі прийняття рішень та доступ до правосуддя з питань, що стосуються довкілля” / ВРУ, 6.07.1999. 2. Закон України “Про державну статистику” / ВРУ, 17.09.1992. 3. Постанова КМУ № 391 від 30.03.1998 р. “Про затвердження Положення про державну систему моніторингу довкілля”. 4. Постанова КМУ № 815 від 20.07.1996 р. “Про затвердження Порядку здійснення державного моніторингу вод”. 5. Положення про порядок інформаційної взаємодії органів Мінекоресурсів України та інших суб’єктів системи моніторингу довкілля при здійсненні режимних спостережень за станом довкілля / Мінекоресурсів України: Керівний нормативний документ. – К., 2002. 6. Рекомендації щодо зіставлення даних моніторингу вод / Мінекоресурсів України: Рекомендаційний документ. – К., 2002. 7. Єдине міжвідомче керівництво по організації та здійсненню державного моніторингу вод / Мінекоресурсів України: Нормативний документ. – К., 2001.

УДК 541.49

І.І. Тхор, В.Г. Петрук, А.П. Ранський

Вінницький національний технічний університет,  
Український державний хіміко-технологічний університет, м. Дніпропетровськ

## ТЕХНОЛОГІЧНІ СХЕМИ РЕАГЕНТНОЇ ПЕРЕРОБКИ ПЕСТИЦИДНОГО ПРЕПАРАТУ “ФЕНТІУРАМ” ТА ЙОГО ДЕРИВАТУ ТЕТРАМЕТИЛТІУРАМДИСУЛЬФІДУ

© Тхор І.І., Петрук В.Г., Ранський А.П., 2006

Аналізуються технологічні схеми реагентної переробки тетраметилтіурамдисульфід (ТМТД) та утворення перспективних матеріалів для повторного використання в різних технічних і промислових галузях з урахуванням екологічного аспекту. Обґрунтовано та розроблено реагентну технологію вилучення ТМТД з непридатного до використання пестицидного препарату Фентіурам.

**Techn.schemes of reagent recycling of TMTD and creating of prospective materials for the reuse in different technical and industrial fields are analysed in the article, taking into account ecological aspect.**

**Reagent technology for debarment TMTD from nonenforceable Fentiuram raticide is developed and substantiated.**

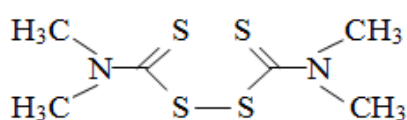
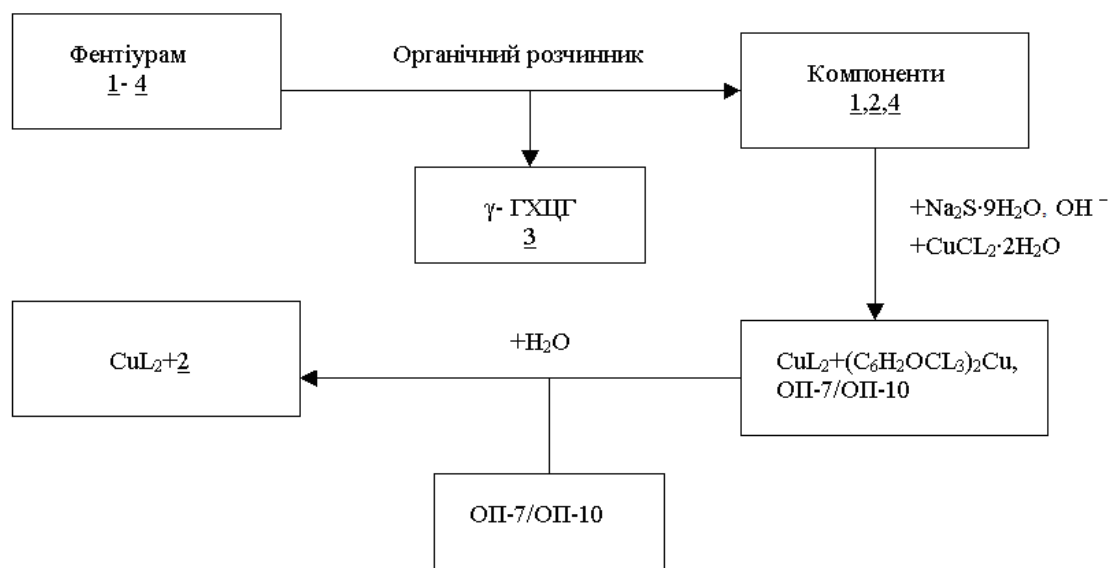
**Постановка проблеми.** Виділений із непридатних пестицидних препаратів Тіурам та Фентіурам тетраметилтіурамдисульфід (ТМТД) активно взаємодіє з іншими хімічними сполуками, утворюючи при цьому перспективні матеріали для повторного використання в різних технічних та промислових галузях [1–3]. При цьому необхідно враховувати не лише економічний чинник (утворення нових перспективних матеріалів), але і екологічний аспект цієї проблеми – реагентну переробку непридатних сірковмістних пестицидних препаратів, що значною мірою покращує екологічний стан довкілля України.

**Мета роботи** – запропонувати схеми різноманітних хімічних перетворень ТМТД та його похідних в корисні до використання вторинні препарати. Обґрунтувати та розробити реагентну технологію вилучення тетраметилтіурамдисульфід(ТМТД) із непридатного до використання пестицидного препарату Фентіурам.

**Аналіз досліджень технологічних схем утилізації пестицидного препарату Фентіурам.** Непридатний до використання пестицид Фентіурам являє собою змішаний препарат такого складу [4]:

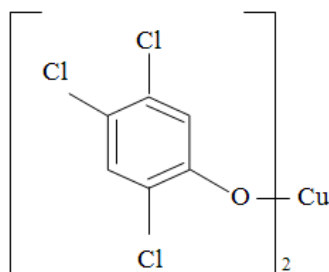
- тетраметилтіурамдисульфід, (ТМТД) – 40 % мас.;
- гексахлорциклогенсан, ( $\gamma$  – ГХЦГ) – 20 % мас.;
- 2,4,5 – трихлорфенолят міді (II) – 10 % мас.;
- поверхнево-активні речовини ОП – 7/ОП – 10 – 30 % мас.

Враховуючи умови екологічності процесу, розробку технології виділення ТМТД проводили передусім за залишком кількості найбільш токсичного  $\gamma$ -ГХЦГ в розчинах вторинних фільтратів технологічного процесу. Так, нами, у [5, 6] було розроблено технологію реагентної переробки пестициду Тіурам. Зміна технологічних параметрів процесу та послідовності обробки дає змогу досягнути зменшення залишкових кількостей  $\gamma$  – ГХЦГ у вторинних органічних та водно-органічних розчинах у 3–5 разів. Реагентну переробку пестицидного препарату Фертіурам проводили за схемою [7, 8].

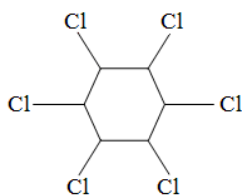


(1)

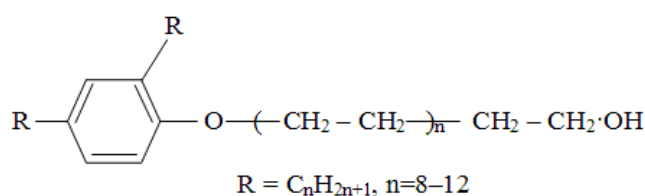
1



2



3



R = C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, n=8–12

4

L<sup>-</sup> – аніон N,N – диметилдитіокарбамінової кислоти

Контроль залишкових кількостей діючої речовини у водних та органічних розчинах реагентної переробки пестицидного препарату Фенітіурам проводили за допомогою вискоєфективної рідинної та газорідинної хроматографії [9]. Залишкові кількості  $\gamma$  – ГХЦГ у водних розчинах (фільтратах) реагентної переробки пестицидного препарату Фенітіурам визначали методом газорідинної хроматографії на хроматографі SHIMADZU GC-148 з ДУЗ і кварцовою капілярною

колонкою Zb – 5 (30 м – 0,25 мм – 0,25 мм ). Хроматогування проводили в таких температурних режимах: температура інжектора 240 °С, детектора – 300 °С. Початкова температура термостата колонки – 80 °С (витримка 2 хв), далі підвищення температури з 80 до 180 °С зі швидкістю 30 °С/хв, з 180 °С до 205 °С – зі швидкістю 3 °С/хв, з 205 °С до 295 °С – зі швидкістю 7 °С/хв. Тиск на виході в капілярну колонку – 0,125 МПа. Час утримування  $\gamma$  – ГХЦГ у цих умовах становить 14,81 хв.

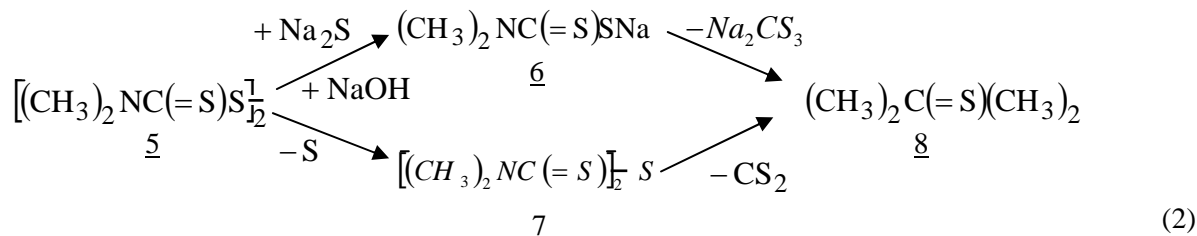
Залишкові кількості ТМТД у фільтрах реагентної переробки пестициду Фентіурам визначали за допомогою високоефективної рідинної хроматографії на рідинному хроматографі “Миличром-1А”. Довжина хвилі УФ-детектора – 204 нм. Сталева колонка 150×3,3 мм заповнена Serapon SCX. Рухома фаза – метанол + вода (55+45, об. % + об. ). Витрати рухомої фази – 200 мкл/хв. Час утримування ТМТД у цих умовах становить 6.83 хв.

Залишкові кількості 2,4,5 – трихлорфеноляту міді(II) у водних розчинах (фільтрах) проводили фотометричним методом. Методика контролю 2,4,5 – трихлорфеноляту міді(II) з 4-аміноантипірином проводилась в присутності гексаціаноферрата (III) калію. Виміри проводили на спектрофотометрі СФ-26 за довжини хвилі 515 нм в кюветі з шаром завтовшки 10 мм. Встановлено, що ця методика доволі специфічна, але фотометричному визначенню 2,4,5 – трихлорфеноляту міді(II) не заважають домішки монохлороцтової кислоти, п-крезолу та інших паразаміщених фенолів. Запропонована методика дає змогу проводити простий та ефективний контроль під час використання технології утилізації пестициду Фентіурам, включаючи вихідну сировину, проміжні та кінцеві продукти реакції, а також екологічний моніторинг.

Отже, виділений ТМТД або його похідні можуть бути використані як селективні ліганди реакції комплексоутворення катіону міді(I, II, III) в різних ступенях окиснення або як вихідна сполука в інших органічних реакціях, що наведені нижче.

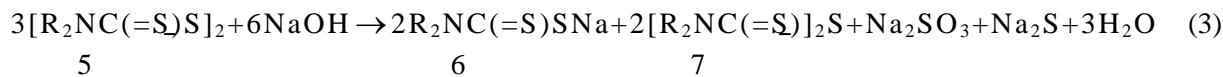
**Отримання похідних дитіокарбамінових кислот.** Хімічне перетворення тіурамів досить складне, і насамперед це позначається на кислотно-основних та окисно-відновних перетвореннях залежно від хімічної активності реагента та рН середовища.

Так, ТМТД за дії помірної температури [10, 11] або сульфідно-лужного розчину утворює тетраметилтіосечовину 8, сірководень та сірку [5, 6]:

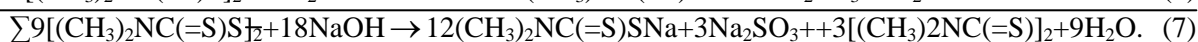
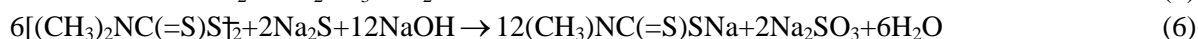


Дія помірної температури приводить до диспропорціонування ТМТД та утворення сірки, сульфиду 7, а за дії сульфідно-лужного розчину – до окиснення ТМТД до диметилдитіокарбамату натрію 6. Залежно від умов реакцію можна зупинити на стадії утворення диметилдитіокарбаматанатрію 2 [5, 6] або тетраметилтіурамсульфіду 3 [10, 11].

Встановлено, що ТМТД за дії лужного розчину, утворює суміш сполук 6 та 7 [12]:

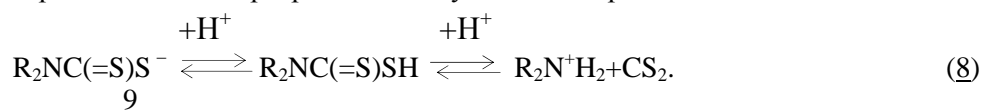


На нашу думку, наявність у продуктах реакції сульфиду та сульфіту натрію вказує на те, що на першій стадії взаємодії Тіураму з розчином лугу проходить реакція диспропорціонування з утворенням елементарної сірки та сполук 6 і 7:

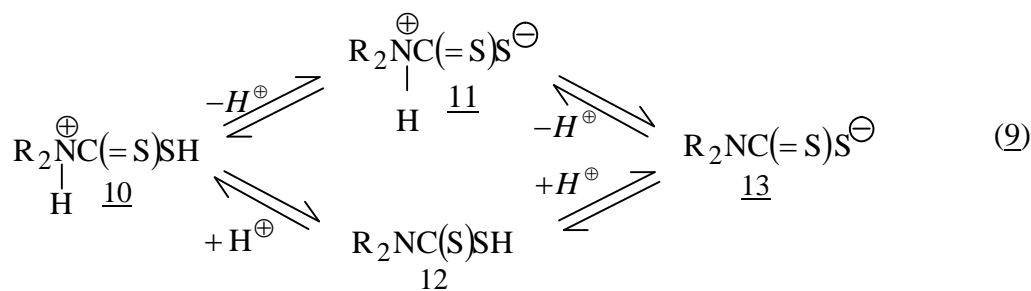


При цьому (сумарна реакція 7) в продуктах реакції не має сульфиду натрію, як це зазначено у реакції 3, а співвідношення між кінцевими сполуками 6 та 7 становить не 1:1 (схема 3), а 4:1 (схема 7), що, на наш погляд, є більш вірогідним.

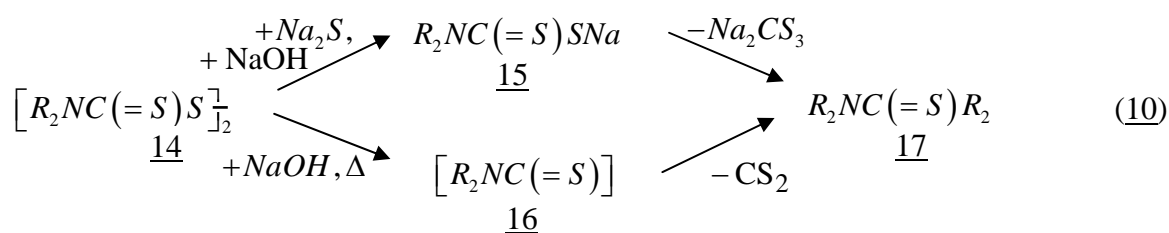
Багатьма авторами встановлено [13, 14], що первинні і вторинні аміни дитіокарбаматів 9 під дією мінеральних кислот розкладаються з розривом зв'язку N – C на сірководень та амін:



А сама схема існування різних форм дитіокарбаматів залежно від pH середовища може бути наведена в такий спосіб:

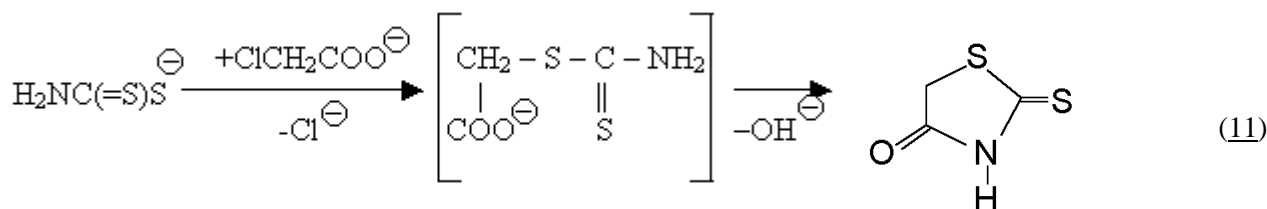


Узагальнена схема кислотно-основних та окисно-відновних перетворень первинних та вторинних амінів дитіокарбаматів має такий вигляд:



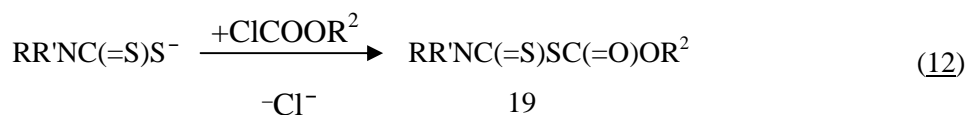
### Хімічні властивості похідних дитіокарбамінових кислот та продукти їх взаємодії

Нуклеофільні властивості дитіокарбамат аніону проявляються в їх здатності реагувати з алкілгалогенідами з утворенням дитіокарбаматів. Ці властивості були використані під час синтезу роданіду 18 [15]:

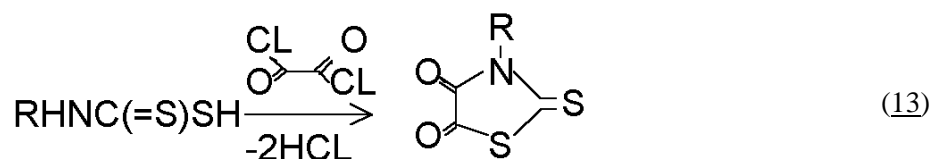


18

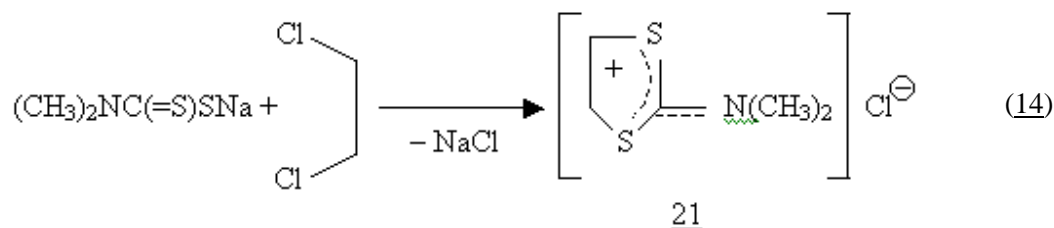
Змішані ангідриди 19 утворюються за взаємодії дитіокарбаматів з алкілхлорформіатами за схемою [16]:



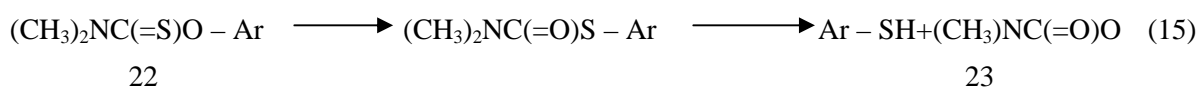
За взаємодії N-монозаміщених дитіокарбаматів з оксалілхлоридом утворюються 3-заміщені 2-тіоксо-1,3-тіазолідіндіони – 4,5,20 [17]:



За взаємодії N,N-диметилдитіокарбамату натрію з 1,2-дихлоретаном в полярному середовищі отримано солі 1,3-дитіоланію 21 [18]:

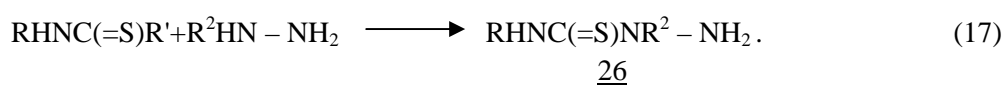
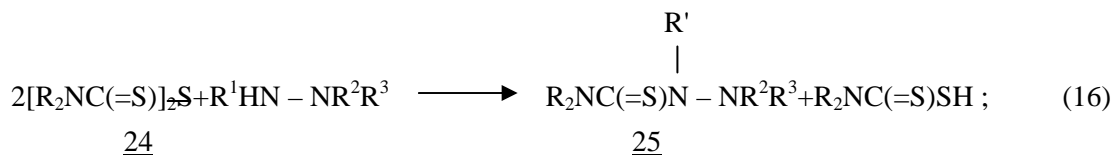


Ефіри тіонкарбонових кислот 22 під час нагрівання можуть перегрупуватись в ізомерні ефіри тіолкарбамінових кислот 23 [19, 20,]:

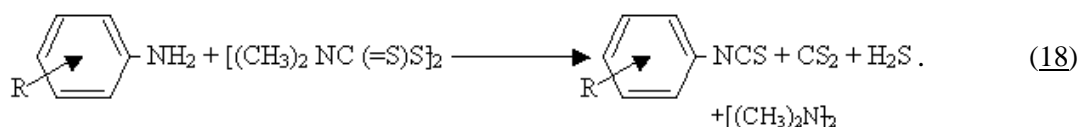


Це перегрупування можна використовувати для отримання ароматичних тіолів ArSH.

Крім того, дитіокарбамати і тіурамсульфіди 24 використовують для синтезу тіосечовин 25 та тіосемикарбазидів 26 [21, 22]:

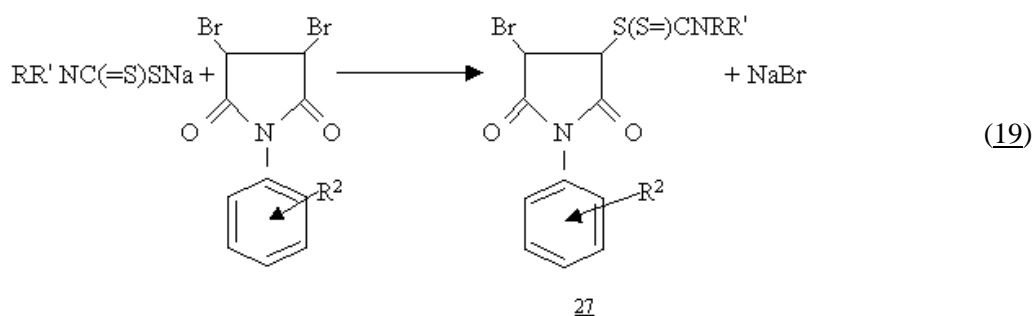


Цікаво зазначити, що останім часом М.О. Лозинським (ІОХ НАН України) розроблено технологію отримання дефіцитних ароматичних ізотіоціанатів з використанням непридатного пестициду ТМТД:



Враховуючи те, що існуючі методи синтезу ароматичних ізотіоціанатів ґрунтуються на використанні сильнотоксичного тіофосгену або сірковуглецю, то розроблена технологія має не лише економічне, але й екологічне значення.

Крім того, за взаємодії заміщених α-дибромсукцинімідів з натрієвою сіллю N,N-диалкіл-дитіокарбамінової кислоти в полярному розчиннику отримано дитіокарбамоїлсукцинаміди 27 [23]:



Отже, наведені хімічні перетворення тетраметилтіурамдисульфиду (діючої речовини пестицидів Тіурам та Фентіурам) вказують на істотну його реакційну спроможність та дають змогу під час узагальнення зробити деякі висновки.

#### Висновки:

1. Обґрунтовано та розроблено реагентну технологію вилучення тетраметилтіурамдисульфиду (ТМТД) із непридатного до використання пестицидного препарату Фентіурам.
2. Розглянуто та запропоновано різноманітні хімічні перетворення ТМТД та його похідних, що вказують на економічну і екологічну доцільність проведення цих досліджень, з метою подальшого практичного використання вторинних рудуктів.

1. Ранский А.П., Шебитченко Л.Н., Москаленко А.И. Синтез, свойства и применение дитиокарбоматов // Украинский государственный химико-технологический университет. – Днепропетровск, 1996. – 44 с. Рус. деп. в УкрГНТБ г. Киев, 29.05.96, № 1317 – Укр – 96. 2. Быр'ко В.М. Дитиокарбаматы. Аналитические реагенты. – М., 1984. 3. Машковский М.Д. Лекарственные препараты. – М., 1967. 4. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. – М., 1987. 5. Пат. 20133А, Україна МКІ<sup>6</sup> В09 В3/00. Спосіб переробки високотоксичних речовин / Сухий М.П., Ранський А.П., Овчаров В.І., Шаповалова Л.В. Заявка №95083672. Заявл. 04.08.95. Опубл. 25.12.97. Бюл. № 6. 6. Пат. 34805А, Україна МКІ<sup>6</sup> В09 В3/00. Спосіб переробки високотоксичних речовин / Ранський А.П., Панасюк О.Г., Шебітченко Л.Н., Побірченко О.В., Бойко С.Р. Заявка №99073882. Заявл. 08.07.97. Опубл. 15.03.2001; Бюл. № 2. 7. Гречка Т.В., Тхор І.І., Сандомирський О.В. Утилізація пестициду Фертіурам реагентним методом: Тез. доп. II МНТК "Хімія і сучасні технології". – Дніпропетровськ, 2005. – 105 с. 8. Петрук В.Г., Тхор І.І., Ранский А.П. Новые аспекты реагентной переработки пестицида Фентиурам: Сб. науч. ст. XIII МНПК "Экология и здоровье человека. Охрана наземного и водного бассейнов. Утилизация отходов". – Харьков, 2005. – Т. 2. – 228–230 с. 9. Ранський А.П., Сандомирський О.В., Петрук В.Г., Васильківський І.В. Реагентне перероблення та хроматографічний контроль вторинних розчинів пестициду Фентіурам // Вісник ВПІ. – 2004. – № 3. – 34–37 с. 10. Sahasrabudhey R.H., Radhakrishnan K.L.//J.Ind.Chem.Soc. – 1954. – Vol.31. – P. 853 – 860. 11. Craig D., Robinson J.R., Fowler R.B.//Canad. J.Chem. – 1956. – Vol.34. – P. 1601. 12. Fromm V.//J.Liebigs Ann.Chem. – 1906. – Bd.348. – S. 146. 13. Bhatt I.M., Soni K.P., Trivedi A. // J.Indian Chem.Soc. – 1967. – Vol.44. – P. 802 – 803. 14. Soni K.P., Trivedi A.//J.Indian Chem. Soc. – 1960. – Vol.37. – P. 349 – 352. 15. Walter W., Bode K.-D. // Angew. Chemie. – 1967. – Bd.89. – S. 285. 16. Безобразов Ю.Н., Брызова В.П., Гукова Р.А. // Ж. орг. химии – 1971. – №7. – С. 2282. 17. Hahnkamm V., Gattow G. // Z. anorgan. Chem. – 1970. – Bd. 375. – S. 221. 18. Nakai T., Kawaoka H., Okawara M. // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1962. – Vol.42. – P. 508. 19. Goshorn R.H., Levis W.W., Saul E., Ritter E.S. // Org. Syn. Coll. – 1963. – Vol.4. – P. 307. 20. Kwart H., Evans E.R. // J. Org. Chem. – 1966. – Vol.31. – P. 460. 21. Мозолис В.В., Йокубайтуте С.П. // Усп. химии. – 1973. – Т.42. – С. 1310. 22. Jensen K.A., Authoni U., Kägi B., Larsen C., Pedersen C.Th. // Acta Chem. Scand. – 1968. – Vol.22. – P. 1. 23. Пат.241255,ГДРМКІ<sup>5</sup>С 07D 207/41. 6. Способ получения дитиокарбамоилсулцинимидов // Matysihon P., Reimann Elkie. Заявка № 2810330. Заявл. 26.09.85. Опубл. 3.12.86.