

THERMISCHE ZERSETZUNG DES WIRKSTOFFES VON HERBIZID GLYPHOSAT

TERÉZ FLÓRA und ZOLTÁN SIMON

Forschungsinstitut für Chemische Schwerindustrie, H-8201 Veszprém (Ungarn)

(Eingegangen am 1 Februar 1982)

ABSTRACT

Thermal investigation of the herbicide Glyphosate has been carried out: DTA, TG and DTG curves of the sample were taken in the presence of air. The decomposition products developed in different thermal stages have been investigated by infrared spectroscopy and elemental analysis. It was found that polycondensation and internal salt formation occurred in the first two decomposition stages.

ZUSAMMENFASSUNG

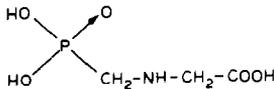
Es wurde die thermischen Eigenschaften von Herbizid Glyphosat geprüft. Die in den verschiedenen thermischen Zersetzungsstufen entstehenden Zerfallsprodukten wurden durch Infrarotspektroskopie und die Elementaranalyse untersucht. Es wurde festgestellt, dass in den ersten zwei Zersetzungsstufen eine Polikondensation und eine innere Salzbildung vorgehen.

EINLEITUNG

Der vernunftgemässe Verbrauch von Pflanzenschutzmitteln ist in einem modernen Landwirtschaftsanbau, zur Sicherung einer reichen Ernte, unerlässlich notwendig. Deshalb ist es erforderlich, einerseits wirksame Pflanzenschutzmittel zu erfinden und herzustellen, andererseits sollen die hergestellten Produkte den auf den Umweltschutz bezüglichen Vorschriften entsprechen. In unseren früheren Arbeiten wurde die Derivatographie, in den zur Erzeugung von Pflanzenschutzmitteln verknüpfenden Forschungen erfolgreich gebraucht: so wurde diese Methode zur quantitativen und qualitativen Analyse der Produkten, zum Studieren der zwischen den einzelnen Komponenten auf die Wirkung der Aufheizung vorgehenden Reaktionen, zur Bestimmung der Löslichkeit angewandt [1–9]. Es ist eine interessante und wichtige Sache, den thermischen Zersetzungsmechanismus von Pflanzenschutzmitteln kennen zu lernen. Es gibt eine Möglichkeit, auf die thermische Behandlung neue Pflanzenschutzmittel mit guter Wirkung zu bekommen.

Ausserdem sollen wir auch aus dem Gesichtspunkt des Umweltschutzes die Persistenz, die Stabilität, die wichtigen Zersetzungsreaktionen von Pflanzenschutzmitteln, die Zerfallszeit, die Zersetzungsprodukten kennen [10].

Die Firma Monsanto brachte im vorigen Zeitabschnitt ein neues Herbizid vom Phosphorsäureestertyp auf den Markt [11], dessen Wirkstoff *N*-phosphonomethyl-glycin (Glyphosat) ist.



Diese Verbindung, als Produkt der heimischen Industrie von Pflanzenschutzmitteln, bekam eine Konzession zur Versuchsanwendung mit den Handelsnamen von Nitosorg, bzw. Glialka.

Gewisse Daten liegen in der Literatur auf die Zersetzung im Boden vor [12–14]. Unter diesen Umständen zersetzt sich Glyphosat auf die Wirkung von Mikroorganismen neben dem Kohlendioxidverlust zur Aminomethylphosphorsäure. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der derivatographischen Untersuchung von Glyphosat.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Derivatogramme wurden mit Hilfe eines Paulik–Paulik–Erdey-Derivatographen [15] vom Typ MOM in Gegenwart von Luft, mit einer Aufheizgeschwindigkeit von $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ aufgenommen. Die entstandenen gasartigen Produkten wurden mit Hilfe einer Aquariumpumpe aus dem Reaktionsraum abgesaugt. Zu den Untersuchungen wurde ein Platintiegel mit einem oberen Durchmesser von 9 mm, der mit einer Platindecke versehen war verwendet. Wegen der heftigen sich abspielenden Zersetzung wurde nicht mehr, als nur 26 mg Material in den Platintiegel gemessen. Zur teilweisen, bis zur niedrigeren Temperatur durchgeführten Aufheizung wurde eine grössere, etwa 100 mg Stoffmenge eingemessen. Als Inertsubstanz diente Aluminiumoxid, das bei 1400°C ausgeglüht war.

Die Infrarotspektren wurden mit Hilfe eines Carl-Zeiss Spektrofotometers vom Typ UR-10 aufgenommen. Zur Bestimmung von CHNO wurde ein Mikroelementargerät der Firma Carlo Erba vom Typ 1102 angewendet.

VERSUCHSERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Reinigung des untersuchenden Stoffes wurde durch die Elementaranalyse und die Infrarotspektroskopie bewiesen.

Das Derivatogram des Glyphosats ist auf Abb. 1 zu sehen, woraus zu

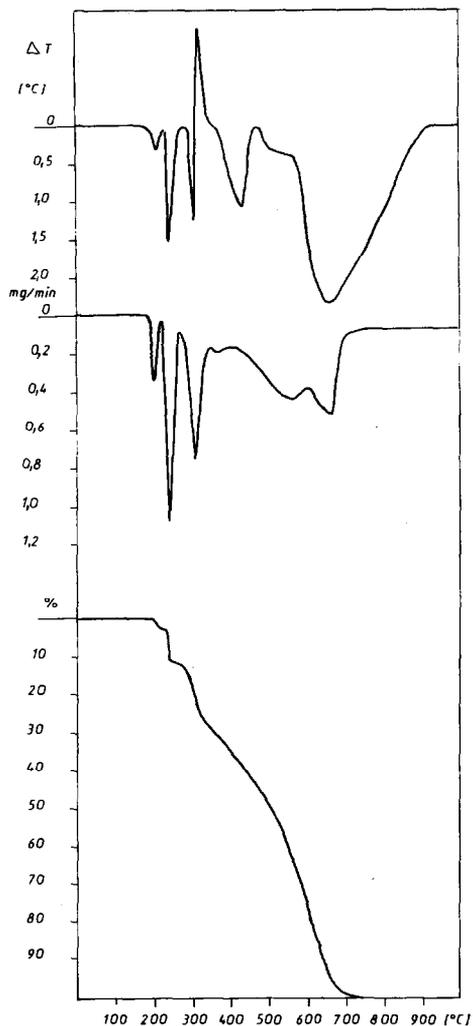


Abb. 1. Das Derivatogram von Glyphosat.

entnehmen ist, dass die Zersetzung der Verbindung in mehreren Stufen vor sich geht. Zur Klärung der Zersetzung haben wir die Aufheizung des Musters bei der Beendigung der einzelnen thermischen Stufen unterbrochen, und analysierten den zurückbleibenden Stoff.

Die Infrarotspektren der bei den verschiedenen Temperaturen entstandenen Zersetzungsresten sind in der zweiten Abbildung miteinander und mit dem Infrarotspektrum der Anfangsverbindung verglichen. Die Bewertung der Spektren ist in Tabelle 1 gegeben.

Bei dem Studieren der letzteren ist es zu beobachten, dass die Intensität der auf die Bindung von P-OH charakteristischen Linien (bei 920 und 1005 cm^{-1}) im Infrarotspektrum des nach dem Beenden der ersten thermischen

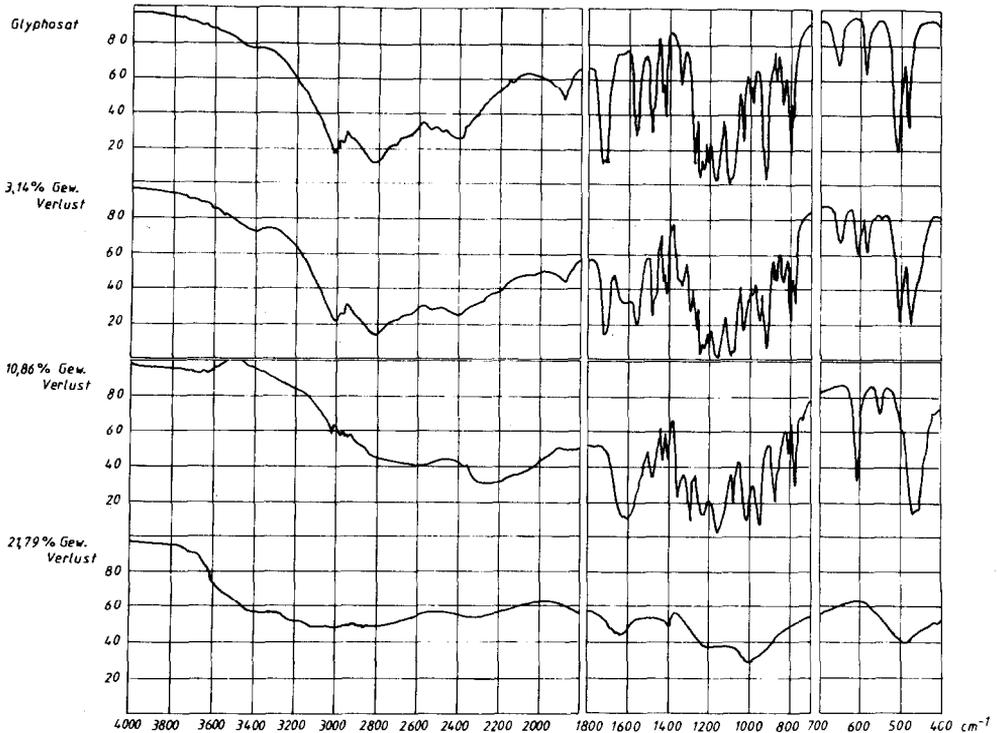


Abb. 2. Die Untersuchung der Zersetzung von Glyphosat mit Hilfe von IR.

Stufe (200°C , 3,14% Gewichtsverlust) gewonnenen Restes sich abschwächt. Diese Linien sind über das Spektrum des nach dem Beenden der zweiten thermischen Stufe (240°C , 10,86% Gewichtsverlust) zurückbleibenden Stoffes völlig verschwunden. Ebenfalls sind auch die im Bereich der Wellenzahl von $2100\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$ sich anmeldenden Linien von P-OH weg [16].

Parallel mit dieser Änderung erscheint im Spektrum des in der ersten Stufe entstandenen Zersetzungsproduktes eine auf die Bindung von P-O-P charakteristische Linie bei 735 cm^{-1} [17,18] deren Intensität im Spektrum des in der zweiten Stufe entstandenen Materials stärker wird.

Neben diesen Änderungen kommen die auf eine ionogene Kohlendioxidbindung charakteristische Linien im Spektrum schon nach der ersten thermischen Stufe zum Vorschein, die in der zweiten Stufe sich verstärken ($1620\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$, $1400\text{--}1403$ und 547 cm^{-1}) [16].

Dementsprechend werden die auf die C=O und C-O(H) Bindungen charakteristischen Änderungen—der Schwund der charakteristischen Linie bei den Wellenzahlen von 503 , 580 , 648 , 1225 , 1248 , $1710\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$ —ausdrücklich sichtbar. Ein breiter Streifen von -NH_2^+ zwischen 2450 und 2930 cm^{-1} lässt sich nach dem in der zweiten Stufe sich abspielenden thermischen Prozess sehen.

TABELLE 1

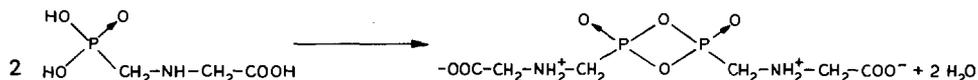
Die Untersuchung der Zersetzung von Glyphosat mit Hilfe von der IR

Wellenzahl [cm^{-1}]				Assigna- zation
Grund stoff	3,14% Gewicht Verlust	10,86% Gewicht Verlust	21,79% Gewicht Verlust	
	455	455		
475	475	467	487	PO_2
503	502			βCO_2 (in der Säure)
	547	547		βCO_2^- (im inneren Salz)
580	580	(stärker wird)		γ as CO_2 (in der Säure)
	605	605		
		(stärker wird)		
648	648			$\beta_s \text{CO}_2^- (\text{NH})$
	735	735	720	P-O-P
		(stärker wird)	breit	
780	780	780		
800	800	810		P- CH_2 -(N)
		(Die Verhältnisse sich verändern)		
832	830			P- CH_2 -(N)
865	868			
	860	860		
	880	880		
		(stärker wird)		
920	920			ν -P-OH
	955	955		P-O-P
985	982	990		
1005	1005		1000	P-OH
	1025	1022		P- CH_2 -
1033				P-O-(H); P- CH_2 -
1080	1080	1082		
1098	1098			ν C-N (alipha- tisches)
1170	1170	1160		ν P=O (in der Struktur der Wasserstoff- brücke)
			1200 (breit)	P=O
1205	1202 (sich ver- mindert)			γ_s - CH_2 -
1225	1220			ν C-O(H)
		1230		ν C-O
1248	1248			ν C-O(H)

TABELLE I (continued)

Wellenzahl [cm ⁻¹]				Assigna- zion
Grund stoff	3,14% Gewicht Verlust	10,86% Gewicht Verlust	21,79% Gewicht Verlust	
1270	1270			γ_s -CH ₂ -
		1280		
	1295	1295		γ_s -CH ₂ -
1335	1335			
	1355	1360		
			1395	P-O-N
	1400	1403		CO ₂ ⁻ (im inneren Salz)
1422	1420			-CH ₂ -
1436	1432	1435		-CH ₂ -NH-
1470	1470	1470		
1487	1485	1483		-CH ₂ - in P-CH ₂ -
1562	1561	1555		-CH ₂ -NH-CH ₂
1630-1640 (klein)	1630 (grösser)	1620-1630 (sehr gross)	1630 P-O (in P ₂ O ₅ -)	CO ₂ (im inneren Salz)
1710-1730	1715-1725			ν C=O (in der Säure)
1885	1885			
		1900-2450		
2100-2600				
2355	2355			} ν -P-OH
2410	2410			
2540	2540			
		2450-2930		
2600-2960	2600-2960			(breit)
2670				-NH ₂ ⁺
2730				
2830				
2940	2935	2940		
		2958		
2970	2970	2980		-CH ₂ -
3010	3002			ν CH- (aliphatische)
3020	3018	3020		
3425	3425			(schwach)

Wir kamen aus den Ergebnissen der infrarotspektroskopischen Analyse zur Folgerung, dass eine Polikondensation, die mit einer Polyphosphatbildung verbunden ist, und eine innere Salzbildung in den ersten zwei Stufen vor sich gehen.



Unsere Folgerung ist auch durch das Derivatogramm (Abb. 1) unterstützt, wonach sich das Wasser aus den zwei Glyphosat Molekeln in zwei Stufen entfernt, da die zwei OH-Ionen wegen ihrer Umgebung nicht gleichwertig sind. Die Entfernung der zwei Wasser-Molekeln entspricht theoretisch einem Gewichtsverlust von 10,64%, es wurde in den ersten zwei Stufen ein Gewichtsverlust von 10,86% gemessen.

Die zweistufige Abspaltung von Wasser wurde auch durch den Infrarotspektren (Abb. 2) bewiesen: welcher Prozess begann in der ersten Stufe (neue Linien erschienen, die Intensität einiger vorhandenen Linien werden schwächer, derselbe wurde auch in der zweiten Stufe fortgesetzt (die Intensität der neuen Linie wurde stärker, die in der ersten Stufe sich abschwachenden Streifen verschwanden aus dem Spektrum). Die Abspaltungprozesse der zwei Wasser-Molekeln überdecken einander. Mit diesen Ergebnissen sind die Daten der Elementaranalyse—innerhalb der Versuchsfehler—in einer guten Übereinstimmung, die durch die Analyse die nach dem Abspielen der zweiten thermischen Stufe erhaltenen Zersetzungsrestes gewonnen wurden (Tabelle 2).

Das Atom-Verhältniss des sich entfernten Wasserstoffes und Sauerstoffes praktisch übereinstimmt mit dem im Wasser vorhandenen Verhältnis. Die

TABELLE 2

Die Ergebnisse der Elementaranalyse des Zersetzungsrestes nach dem Gewichtsverlust von 10,86%

Element	Gefunden (%)	Gefunden, auf das originelle Einmessen beziehend (%)	Entwichen (%)	Atom-Nummer
C	23,23	20,70	21,31 - 20,70 = 0,61	
H	4,21	3,75	4,77 - 3,75 = 1,02	1,7
N	10,18	9,07	8,28 - 9,07 = 0	
P	18,73	16,69	17,33 - 16,63 = 0,64	
O	100 - 56,35 = 43,65	38,90	47,31 - 38,90 = 8,41	0,9
			Insgesamt 10,68	

sich entfernte Menge ist etwas weniger, als die einem Molekül von Wasser entspricht.

Auf die Wirkung der weiteren Erhitzung tritt auch ein Verlust von Kohlen, Stickstoff und Phosphor auf. Das Infrarotspektrum des bei einem Gewichtsverlust von 21,8% gewonnenen Zersetzungsrestes (Abb. 2) ist dem Spektrum der Zersetzungsrückstände von Phosmet und Ditalimphos [19], auss erordentlicherweise ähnlich bei deren Zersetzung die Ausgestaltung einer Struktur von Ammoniumpolyphosphat vorausgesetzt wurde.

LITERATUR

- 1 T. Flóra, Z. Anal. Chem., 207 (1965) 348.
- 2 T. Flóra und A. Almásy, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 54 (1967) 189.
- 3 T. Flóra, Nehezvegyip. Kut. Intez. Kozl., 3 (1966) 99.
- 4 T. Flóra, Hung. Sci. Instrum., 19 (1970) 3.
- 5 G. Pfeifer und T. Flóra, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 52 (1967) 223.
- 6 T. Flóra und G. Pfeifer, 3rd Analytical Conference, August 1970, Akadémiai Kiadó, Budapest, pp. 24–29.
- 7 T. Flóra, 3rd Analytical Conference, August 1970, Akadémiai Kiadó, Budapest, p. 357.
- 8 G. Pfeifer und T. Flóra, Nehezvegyip. Kut. Intez. Kozl. 4 (1972) 175.
- 9 G. Pfeifer, T. Flóra und M. Kovács, Nehezvegyip. Kut. Int. Kőzl., 4 (1972) 143.
- 10 G. Pfeifer, Magy. Kem. Lapja, 32 (1977) 186.
- 11 D.D. Baird, R.P. Upchurch, W.B. Homesley und J.E. Franz, Proc. North Cent. Weed Control Conf., 26 (1971) 84.
- 12 L.J. Moshier und D. Penner, Weed Sci., 26 (1978) 686.
- 13 M.L. Rueppel, B.B. Brightwell, J. Schaeffer und T. Marvel, J. Agric. Food. Chem., 25 (1977) 517.
- 14 N.S. Nomura und H.W. Hilton, Weed Res., 17 (1977) 113.
- 15 F. Paulik, J. Paulik und L. Erdey, Z. Anal. Chem., 160 (1958) 241.
- 16 S. Holly und P. Sohár, Infravörös Spektroszkópia, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1966.
- 17 S.F. Teniseva und A.N. Lazarev, Himija i Technologija Kondszivorannűch Foszfátov, Izdatyelyszto "Nauka", Kazachszkij Sz. Sz. R., Alma Ata (1970).
- 18 L.C. Thomas, Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds, Heyden, London, New York, Rheine, 1954.
- 19 T. Flóra, Z. Simon und E. Bokorné Lanszki, Nehezvegyip. Kut. Intez. Kozl., 11 (1981) 105.