

№ 12 дәріс

Пәннің атауы: Өсімдікті қорғайтын заттардың химиялық технологиясы
Дәріскер: Ph.D., доцент Сейтимова Гульназ Абсаттаровна

Тақырыбы: Сақинасында екі гетероатомы бар бес мүшелі гетероциклды қосылыстар.

Дәрістің мақсаты: Бес мүшелі, құрамында екі гетероатом (O, S, N) бар гетероциклді қосылыстардың құрылымы, химиялық қасиеттері, алыну жолдары және өсімдікті қорғайтын заттар синтезіндегі қолданылуын түсіндіру.

Негізгі сұрақтар: Бес мүшелі гетероциклдердің жалпы сипаттамасы. Диазолдар: имидазол, пиразол. Оксазол және тиазол туындылары. Изоксазол және изотиазол жүйелері. Химиялық қасиеттері мен реакция механизмдері. Пестицидтер, фунгицидтер және гербицидтер технологиясындағы маңызы. Өсімдікті қорғауда қолданылатын практикалық мысалдар.

Бес мүшелі екі гетероатомды гетероциклдердің жалпы сипаттамасы

- Сақина құрамында 3 көміртек және 2 гетероатом: N, O немесе S болуы мүмкін.
- Негізгі өкілдері:
 - Имидазол, пиразол (диазолдар)
 - Оксазол, тиазол
 - Изоксазол, изотиазол
- Ароматты тұрақтылығы жоғары, электронды тығыздығы гетероатомдарға байланысты бөлінеді.
- Фармакологиялық белсенділігі мен пестицидтік белсенділігі жоғары.

Имидазол және пиразол

Имидазол

- Сақинада екі азот (N1 және N3).
- Әлсіз негіздік қасиетке ие.
- Биологиялық активті молекулалардың негізгі бөлігіне кіреді: фунгицидтер, өсуді реттеушілер.
- Мысал: *имидазолды фунгицидтер* – имазалил, прокониазол.

Пиразол

- Азот атомдары β -позицияларда орналасады.
- Гербицидтер синтезінде кең таралған.
- Пиразол туындылары өсімдіктердің өсуін тежеуші реттегіштерде қолданылады.

Оксазол және тиазол туындылары

Оксазол (O + N)

- Оттегі мен азоттың болуы ароматтылығын арттырады.
- Жоғары тұрақтылық, жақсы биологиялық белсенділік.
- Өсімдікті қорғау препараттарында инсектицид, репеллент компоненттер ретінде кездеседі.

Тиазол (S + N)

- Күкірттің болуы электрон тығыздығын өзгертеді, биоцидтік қасиеттерді

күшейтеді.

- Тиазол туындылары фунгицидтер мен бактерицидтердің негізі.

Изоксазол және изотиазол

• Гетероатомдардың көршілес орналасуы – ерекше реакциялық қабілет береді.

- Гербицидтік белсенділігі жоғары.
- Көптеген заманауи гербицид формулалары (мысалы, изоксазолиндер) осы кластың негізінде жасалады.

Химиялық қасиеттері

- Электрофильді және нуклеофильді орынбасу реакциялары
- Тотығу және тотықсыздану
- Галогендеу
- Гетероатомдардағы электрон жұптарының реактивтілігі пестицид синтезінде маңызды рөл атқарады.
- Бес мүшелі екі гетероатомды жүйелер көбінесе арилдендіру, алкилендіру, нитрлеу, сульфонирлеу реакцияларына оңай түседі.

Өсімдікті қорғайтын заттар технологиясындағы қолданылуы

- Фунгицидтер:
 - имидазолдық фунгицидтер – имазалил, кетоконазол
 - тиазол туындылары – тебуконазол
- Гербицидтер:
 - изоксазолиндер – диканат, т.б.
- Инсектицидтер:
 - тиазол туындылары – тиаметоксам (неоникотиноидтар тобы)
- Биологиялық белсенді реттегіштер:
 - пиразол туындылары өсімдіктің өсуін бақылау үшін қолданылады.

Өсімдік қорғаудағы практикалық маңызы

- Гетероциклдер негізіндегі препараттар – жоғары селективті, төмен уытты, экологиялық қауіпсіздеу.
- Жоғары тұрақтылық пен биожетімділікке ие.
- Заманауи пестицидтердің 60%-ы гетероциклдерге негізделген.

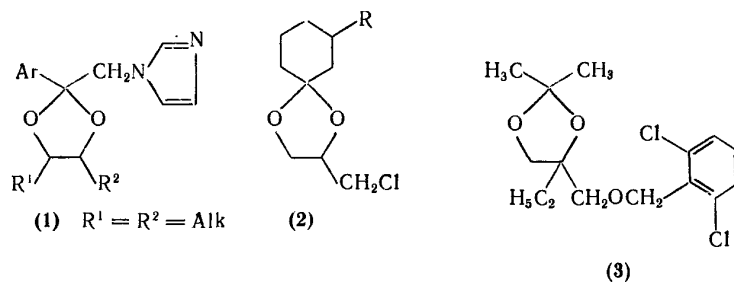
Оттегі және күкірті бар гетероциклді қосылыстар

Соңғы жылдары бес мүшелі, сақинасында екі гетероатомы бар гетероциклды қосылыстардың пестицидті қасиеттері үлкен қызығушылық тудыруда. Бұл қосылыстар инсектицидті, фунгицидті, өсімдіктің өсуін реттеуші және гербицидті қасиеттерге ие.

2-(имидазолил-N-метил)-2-фенил-1,3-диоксолан (1) фунгицидті активтілікке ие; ол әр түрлі мәдени өсімдіктердің ауруларымен күресу үшін қолданылады.

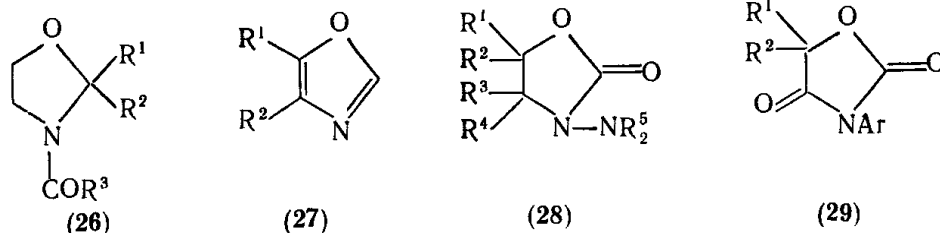
Колорад қоңызымен күресу үшін (2) қосылыс кеңінен қолданылады.

Қант қызылшасы мен мақтаның арамшөптерімен күресу үшін 4-(2,6-дихлорбензилоксиметил)-2,2-диметил-4-этил-1,3-диоксолан (3) қосылысы қолданылады.

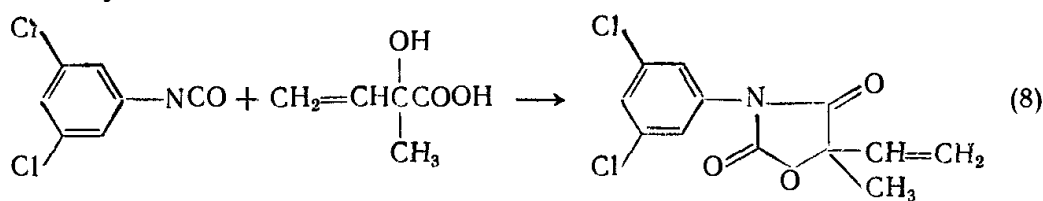


Оксазолдың туындылары

N-ацилоксазолидин (26) және 2-спироциклоалкилоксазолидин фунгистатикалық әсерге ие және мақта ауруымен күресу үшін қолданылады. Оксазол құрылымды (27) туындылар, оксазолинон-2 (28), оксазолинон-2,4 (29) фунгицидті қасиеттерге ие.



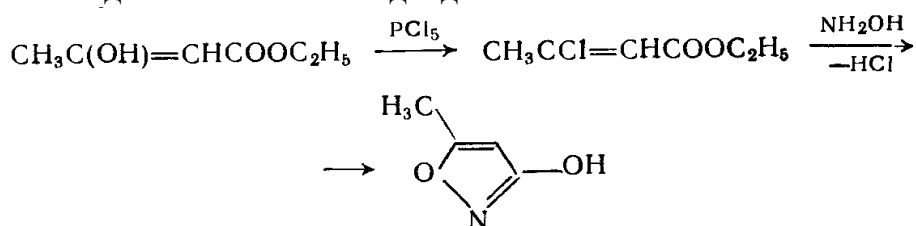
Винклозолин – ақ кристалды зат, практикада кең қолданылатын маңызды фунгицид. Оны синтездеу әдісі:



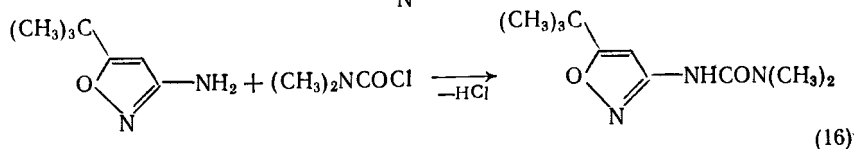
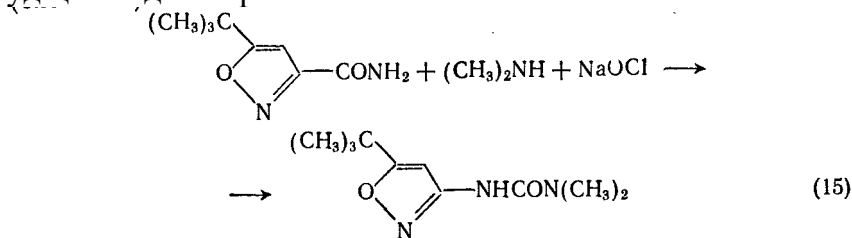
Изоксазол туындылары

Изоксазолға негізделген бірнеше препараттарды алу әдістері төменде көрсетілген.

Гимексазол – ақ кристалды зат, суда, метанолда және этанолда жақсы ериді. Қосылысты төмендегі жолмен синтездейді:

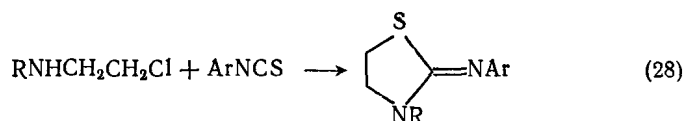
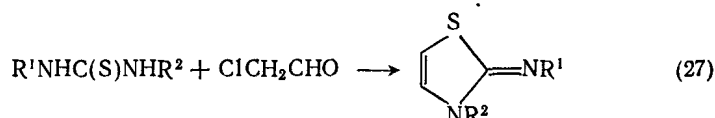
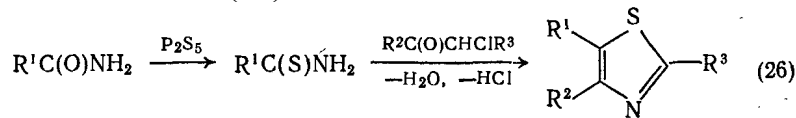


Изоурон – ақ кристалды зат, органикалық еріткіштерде жақсы ериді. Төменде оны синтездеудің екі әдісі көрсетілген.

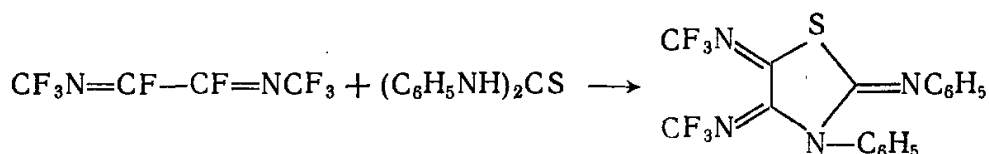


Тиазол мен бензотиазолдың туындылары

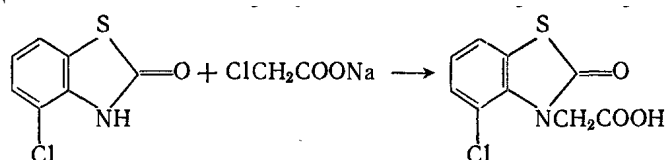
Тиазолдың туындыларын тио қышқылдың амидтерін хлоральдегид немесе хлоркетондармен әрекеттестіру арқылы синтездейді (26). Тиазолиннің туындыларын тиомочевинаның хлорацетальдегидтің немесе оның гомологтарымен әрекеттестіру арқылы синтездейді (27). Осы әдіс арқылы тиазолидиннің туындыларын да синтездейді (28).



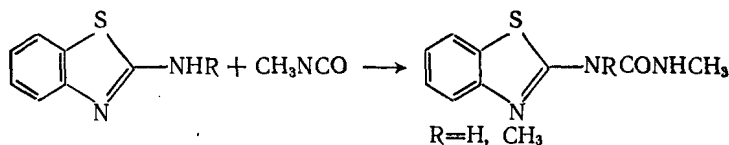
Тиазолидиннің туындылары арасында акарицид ретінде *флубензимин* препараты кең қолданылады. Оны синтездеу әдісі:



Беназолин – ақ кристалды зат. Гербицид ретінде кең қолданылатын бензотриазолдың туындысы. Препарат теріні тітіркендірмейді. Оны төмендегідей жолмен синтездейді:



Бензтиазурон және *метабензтиазурон* гербицидтерін төмендегі жолмен алады:



Бақылау сұрақтары

1. Бес мүшелі екі гетероатомды гетероциклдердің жалпы құрылымдық ерекшеліктері қандай?
2. Имидазол мен пиразолдың айырмашылығы неде?
3. Оксазол және тиазолдың химиялық қасиеттерін салыстырыңыз.
4. Изоксазол туындылары не үшін өсімдік қорғауда маңызға ие?
5. Бұл гетероциклдердің синтетикалық пестицидтердегі рөлі қандай?
6. Қандай фунгицидтер тиазол немесе имидазол негізінде синтезделеді?

Оқу әдебиеттері:

1. Пестициды: Учебное пособие / Л. М. Попова, А. В. Курзин, А. Н. Евдокимов. - СПб.: Проспект Науки, 2014. - 192 с.

2. Новые пестициды, сост. С.Р.Белан и др., М., 2001
3. Мамутова А.А. Химия и действие регуляторов роста и развития растений. Уч.пособие, Алматы, Қазақ университеті, 2013. - 145 с.
4. Мельников Н.Н. Пестициды Химия технология и применение. М.:Химия, 1987, 712 С.
5. Алиев Н.А., Ж.Ешимбетов. Пестициды растительного происхождения и фитогормоны. Ташкент.:ФАН,1979.-С.-78.
6. Никелл Л.Дж. Регуляторы роста растений. Применение в сельском хозяйстве / Пер. с англ. В.Г. Кочанова. Под ред. В.И. Кефели.- М.: Колос, 1984, 192 С.
7. Gill, H. K., & Garg, H. Pesticide: environmental impacts and management strategies. *Pesticides-toxic aspects*, 8(187), 2014, 10-5772.
8. Fundamentals of Plant Protection / R. F. Barnes, Academic Press, 2016. – 400 p.