

№ 9 дәріс

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

Тақырыбы: Пирофосфор қышқылының туындылары. Фосфон және фосфин қышқылының туындылары.

Дәрістің мақсаты: Пирофосфор, фосфон және фосфин қышқылдарының құрылымы, химиялық қасиеттері, пестицидтік туындылары, технологиялық өндіру принциптері, биологиялық белсенділігі және ауыл шаруашылығында қолданылу ерекшеліктерін түсіндіру.

Негізгі сұрақтар: Пирофосфор қышқылы және оның туындыларының жалпы сипаттамасы. Пирофосфатты қосылыстардың химиялық құрылымы мен қасиеттері. Фосфон қышқылы және оның туындылары. Фосфин қышқылы және оның туындыларының ерекшеліктері. Органофосфон және органофосфин пестицидтерінің жіктелуі. Негізгі препараттар: глифосат, фосфамид, фосфинаттар. Әсер ету механизмі және биологиялық қасиеттері. Өндіріс технологиясы. Тұрақтылық, уыттылық және экологиялық аспектілер.

1. Пирофосфор қышқылы және оның туындыларының сипаттамасы

Пирофосфор қышқылы ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) – екі фосфор қышқылының конденсациясы арқылы түзілетін полифосфор қышқылы.

Туынды қосылыстары – пирофосфаттар – ауыл шаруашылығында тыңайтқыштар, буфер жүйелері және пестицид өндірісінде аралық реагент ретінде қолданылады.

Пирофосфаттар тұрақтылығымен, комплекстүзуші қабілетімен, металдармен берік байланыстар түзуімен ерекшеленеді. Пестицид өндірісінде олар фосфорорганикалық қосылыстарды синтездеуде аралық өнім ретінде маңызды.

2. Пирофосфаттардың химиялық құрылымы мен қасиеттері

Пирофосфаттарда $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ көпірше байланысы бар, бұл олардың реактивтілігін төмендетеді және гидролитикалық тұрақтылығын арттырады.

Негізгі қасиеттері:

- гидролиз арқылы ортофосфаттарға ыдырайды
- металдармен комплекстер түзеді
- жоғары температурада полифосфаттарға айналады
- органикалық фосфор қосылыстарының синтезінде этерификация реакцияларына қатысады

Пестицид химиясында пирофосфаттар фосфинаттар мен фосфонаттарды алудың бастапқы реагенттері ретінде жиі пайдаланылады.

3. Фосфон қышқылы және оның туындылары

Фосфон қышқылы (H_3PO_2) – бір негізгі және екі орнын басатын топтары бар қышқыл.

Органофосфон қышқылының туындылары ауыл шаруашылығында кеңінен қолданылады, себебі олар жүйелік гербицидтердің маңызды класы болып табылады.

Фосфонаттар ерекшеліктері:

- $\text{C}-\text{P}$ коваленттік байланысының болуы

- Гидролизге тұрақтылық
- Қоршаған ортада баяу ыдырау
- Биологиялық белсенділігі жоғары

Фосфонатты гербицидтер

✓ Глифосат (N-фосфонометилглицин) – әлемдегі ең кең қолданылатын жүйелік гербицид.

Әсері: шикимат жолын тежеп, арамшөптердегі ароматты аминқышқылдары синтезін тоқтатады.

✓ Фосфамид – инсектицид, жәндіктердің жүйке импульсін бұзады.

4. Фосфин қышқылы және оның туындылары

Фосфин қышқылы (H_3PO_3) – фосфонаттарға қарағанда тотығу дәрежесі жоғары, бірақ биологиялық белсенділігі төменірек.

Фосфинаттар ауыл шаруашылығында фунгицид және өсімдікті қорғау стимуляторлары ретінде танылады.

Негізгі қасиеттері:

- тотықсыздандырғыш қасиеті бар
- металдармен тұрақты тұздар түзеді
- жүйелік фунгицидтер үшін маңызды құрылымдық элемент

Өкілдері:

✓ Фосетил-алюминий – пероноспороз, фитофтороз қоздырғыштарына қарсы жүйелік фунгицид.

✓ Фосфинат туындылары – өсімдіктің иммундық реакциясын күшейтеді.

5. Органофосфон және органофосфин қосылыстарының әсер ету механизмі

Органофосфон және органофосфин пестицидтері екі негізгі механизм арқылы әсер етеді:

1) Фосфонатты гербицидтер (глифосат):

• ароматты аминқышқылдары (триптофан, тирозин, фенилаланин) синтезін тежейді

- өсімдік метаболизмін толық тоқтатады
- жүйелік және тотальды әсер көрсетеді

2) Фосфинат фунгицидтері (фосетил-Al):

• микроорганизмдердің фосфор алмасуын бұзады

• спора түзу және мицелийдің өсуін тежейді

• өсімдік ішіндегі қорғаныс механизмдерін ынталандырады (индуцирленген резистенттілік)

6. Өндіріс технологиясы

Фосфон және фосфин қышқылы туындыларының өндірісі келесі сатылармен жүзеге асады:

1. Фосфор хлоридтерін алу (PCl_3 , POCl_3)
2. Алкил және арил спирттерімен этерификация
3. Гидролиз және бейтараптандыру
4. Фосфонат және фосфинат түзе отырып, C–P байланысын енгізу
5. Тазарту, тұрақтандыру және препаративті форма алу

Глифосат өндірісі аминқышқылдардың химиялық модификациясы және фосфонmethy1 топтарын енгізу арқылы жүреді.

7. Тұрақтылық, уыттылық және экология

Тұрақтылығы:

- Фосфонаттар өте тұрақты, топырақта ұзақ сақталады
- Фосфинаттар жылдам гидролизге ұшырайды
- Пирофосфаттар биологиялық ыдырауға бейім

Уыттылығы:

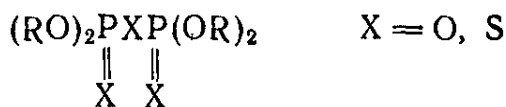
- Глифосат – төмен және орташа уытты
- Фосетил-Al – адамға қауіптілігі төмен
- Фосфонат инсектицидтері (фосфамид) – жоғары уытты

Экологиялық аспектілер:

- Топырақ микрофлорасына әсер етеді
- Жерүсті суларына өту қаупі бар
- Фосфорорганикалық қалдықтар ұзақ уақыт сақталуы мүмкін

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.

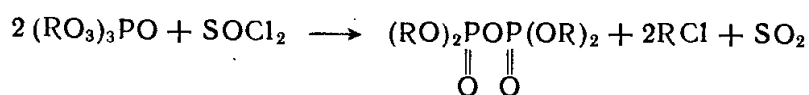
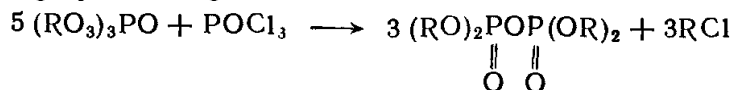
Пирофосфаттардың инсектицидті активтілігі эфир тобындағы көмірсутектердің саны артқан сайын төмендейді. Активтілігі ең жоғарғы – тетраэтилпирофосфот қосылысы. Тетраметилпирофосфаттың активтілігі біршама төмен.



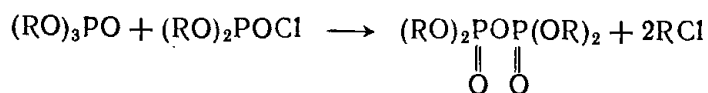
Пирофосфор қышқылының эфирі

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.

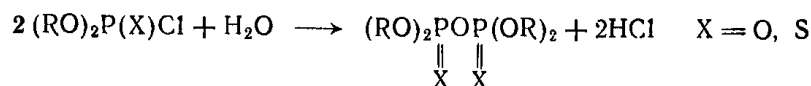


Галогенангидридтер ретінде O,O-диалкилхлорфосфаттарды да қолдануға болады.

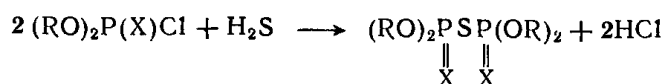


Пирофосфаттарды алудың басқаша әдістеріне диалкилхлорфосфаттардың

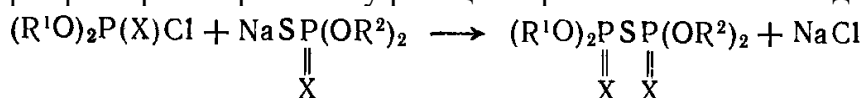
сумен сілті қатысында әрекеттесуін жатқызуға болады. Бұл әдіс арқылы таза препараттар, жақсы шығыммен алынады. Әдіс симметриялы тетраалкилдитиопирофосфаттарды синтездеу үшін қолданылады.



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



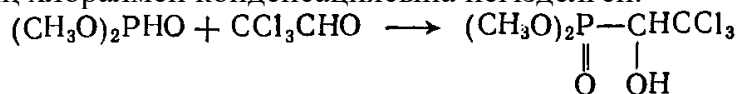
Симметриялы емес тетраалкилпирофосфаттарды және тиопирофосфаттарды диалкилфосфор немесе тиофосфор қышқылының тұздарын сәйкес келетін диалкилхлорфосфаттармен әрекеттесу реакциялары бойынша синтездейді.



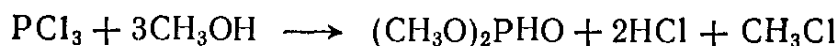
Хлорофос – ақ кристалды зат, суда жақсы ериді. Үш түрлі кристалды формада кездеседі, т.бал. 78, 83, 120°C. Соңғы екі форма өте аз кездеседі.

Препарат көптеген өсімдік зиянкестерімен және жануарлардың паразиттерімен күресу үшін қолданылады.

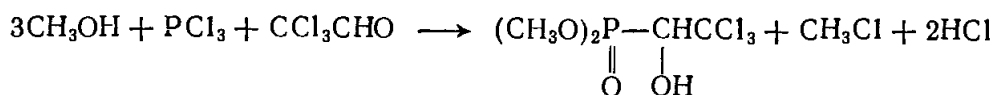
Өндірісте хлорофосты екі әдіс арқылы синтездейді. Олардың бірі диметилфосфиттің хлоралмен конденсациясына негізделген.



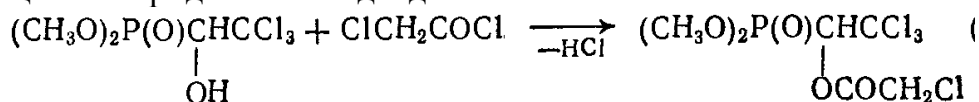
Диметилфосфитті келесі жолмен синтездейді:



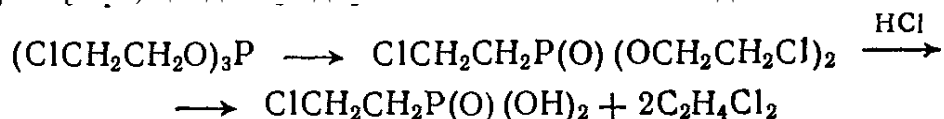
Хлорофосты синтездеудің екінші әдісі диметилдің синтезделуі мен хлорофостың алынуы бір сатыда жүруіне негізделген.



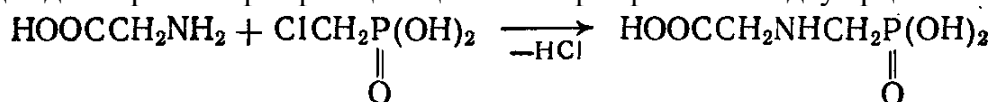
Инсектицид ретінде хлорофостың туындысы *монохлорацетилхлорофос* қолданылады. Олар колорадо қоңызымен күресуде қолданыс тапқан. Оны хлорофос пен хлорацетилхлоридтен синтездейді.



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 фосфометилдеу арқылы синтездеу:



Бақылау сұрақтары

1. Пирофосфор қышқылының құрылымдық ерекшелігі неде?
2. Фосфон және фосфин қышқылдарының айырмашылығы неде?
3. Глифосаттың әсер ету механизмі қандай?
4. Фосфинат фунгицидтері қандай патогендерге қарсы тиімді?
5. С–Р байланысының биологиялық маңызы неде?
6. Пирофосфаттардың өндіріс процесі қандай сатылардан тұрады?
7. Фосфонаттардың экологиялық қауіптері қандай?

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.