

№ 10 дәріс

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

Тақырыбы: Циклде бір гетероатомы бар гетероциклді қосылыстар

Дәрістің мақсаты: Циклде бір гетероатомы болатын гетероциклді қосылыстардың жіктелуін, құрылымдық ерекшеліктерін, негізгі өкілдерін, олардың физика-химиялық қасиеттерін, синтез тәсілдерін және өсімдікті қорғау саласындағы қолданылуын түсіндіру.

Негізгі сұрақтар: Гетероциклді қосылыстар туралы жалпы түсінік. Бір гетероатомды гетероциклдердің жіктелуі. Оттекті гетероциклдер: фуран, тетрагидрофуран. Азотты гетероциклдер: пиррол, пирролидин, индол, хинолин. Күкіртті гетероциклдер: тиофен. Химиялық қасиеттері мен реакциялары. Өндіру әдістері және синтез жолдары. Ауыл шаруашылығындағы қолданылуы (пестицидтер, инсектицидтер, фунгицидтер). Тұрақтылық, уыттылық және экологиялық аспектілер.

1. Гетероциклді қосылыстар туралы жалпы түсінік

Гетероциклді қосылыстар – цикл құрылымында көміртектен басқа бір немесе бірнеше гетероатомы (O, N, S) бар органикалық қосылыстар.

Өсімдікті қорғау химиясында бұл қосылыстар пестицидтердің, гербицидтердің, фунгицидтердің негізгі құрылымдары ретінде кең қолданылады.

Гетероатомның болуы қосылыстың:

- электрондық тығыздығын
- реакциялық қабілетін
- биологиялық белсенділігін
- тұрақтылық деңгейін айқын өзгертеді.

2. Бір гетероатомды гетероциклдердің жіктелуі

Гетероатомның түріне қарай:

1) Азотты гетероциклдер

- Пиррол
- Пирролидин
- Пиридин
- Индол
- Хинолин

2) Оттекті гетероциклдер

- Фуран
- Тетрагидрофуран (ТГФ)

3) Күкіртті гетероциклдер

- Тиофен

Олардың барлығы табиғи қосылыстар құрамында жиі кездеседі және биологиялық белсенділігі жоғары.

3. Фуран және тетрагидрофуран (О-гетероциклдер)

Фуран (C_4H_4O):

- 5 мүшелі ароматты цикл

- Жоғары реактивті, электронофильді орынбасу реакцияларына оңай түседі
- Пестицид синтезінде аралық өнім

Тетрагидрофуран:

- Органикалық еріткіш
- Полимерлі материалдар өндірісінде
- Кейбір инсектицидтер синтезінде реагент ретінде қолданылады

Оттекті гетероциклдер пестицидтердің ерігіштігі мен биологиялық қолжетімділігін арттырады.

4. Азотты гетероциклдер (N-гетероциклдер)

Пиррол (C_4H_5N):

- Ароматты 5 мүшелі цикл
- Базалық қасиеті әлсіз
- Фермент ингибиторлары мен фунгицидтердің құрылымдық бөлігі

Пирролидин:

- Пирролдың қаныққан туындысы
- Инсектицидтердің құрамында жиі кездеседі

Индол (C_8H_7N):

- Пиррол + бензол фрагментінің конденсациясы
- Фитогормондар (ауксиндер) құрамында
- Гербицидтердің әсер ету механизміне ұқсас синтетикалық регуляторлар жасауға негіз болады

Хинолин (C_9H_7N):

- Азотты полициклді құрылым
- Антисептикалық қасиеті бар
- Фунгицидтер синтезінде жиі қолданылады

5. Тиофен (S-гетероцикл)

- Күкірт атомы бар бес мүшелі ароматты цикл
- Электрондық тығыздығы жоғары
- Каталитикалық процестерге төзімді
- Арамшөпке қарсы және топырақ фунгицидтерінде қолданылады

Тиофен туындылары табиғи органосульфидтерге ұқсайды, сондықтан биологиялық белсенділігі жоғары.

6. Химиялық қасиеттері

Гетероатомға байланысты реакциялар ерекшеленеді.

Пиррол, фуран, тиофеннің ортақ реакциялары:

- Электрофильді орынбасу
- Галогендеу
- Нитрлеу
- Формилдену
- Металдану

Азотты гетероциклдердің ерекшелігі:

- протондану қабілеті
- кешен түзу қасиеті
- нуклеофильді орынбасу реакциялары
- сутекті байланыс түзу

Оттекті гетероциклдер:

- күшті электрофильдермен реакцияға бейім
- қышқылдармен ашылу реакциялары

7. Гетероциклді қосылыстардың алыну жолдары

1. Пиррол синтезі: Сукциналдегид + аммиак
2. Фуран синтезі: қанттардың дегидратациясы
3. Тиофен синтезі: бутандиен + күкірт
4. Индол синтезі: Фишер реакциясы
5. Хинолин синтезі: Скрауп, Дёберейнер, Фридлендер әдістері

Өндірістік ауқымда бұл реакциялар катализаторлар мен жоғары температурада жүзеге асырылады.

8. Ауыл шаруашылығындағы қолданылуы

Гетероциклді қосылыстар көптеген препараттардың құрылымдық негізі:

1) Инсектицидтер

- Никотиноидтар (N-гетероциклдер негізінде)
- Пирролидинон туындылары

2) Фунгицидтер

- Тиофен туындылары
- Хинолин негізіндегі фунгицидтер

3) Гербицидтер

- Индол туындылары – өсуді реттейтін синтетикалық ауксиндер
- Фуран туындылары – топырақ гербицидтері

4) Реттеушілер

- Индол-3-сірке қышқылы (ауксин) – табиғи фитогормон моделі

Гетероциклдердің негізгі артықшылығы:

- жоғары биологиялық белсенділік
- мақсатты әсер ету
- топырақта толық ыдырау мүмкіндігі

9. Уыттылық және экологиялық аспектілер

- Тиофендер — топырақта баяу ыдырайды
- Индол туындылары организмде тез метаболизденеді
- Пиррол және фуран туындылары жарықта тұрақсыз
- Азотты гетероциклдер кейде мутагенді қасиет көрсетуі мүмкін

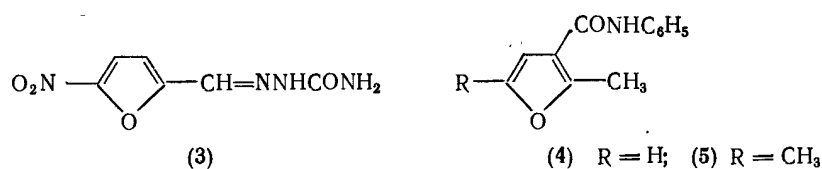
Экологиялық қауіпсіздік талаптары:

- тұрақты қалдықтардың жиналуын болдырмау
- биodeградация жылдамдығын бақылау
- мақсатсыз организмдерге әсерін минимизациялау

Фуранның туындылары

Фуранның туындыларының арасында фурфурамидті атап кетуге болады, олар ауылшаруашылығында дәнді дәрілеу үшін қолданылады. Оны аммоний гидроксиді мен фурфуролдың сулы ерітіндісін әрекеттестіру арқылы алады.

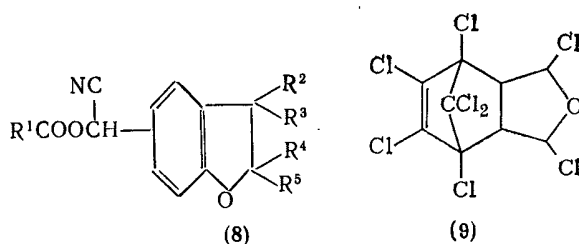
Медициналық тәжірибеде бактерицид ретінде фурацилин (3) препараты және бірнеше аналогтары қолданылады.



2-Метилфуран-3-карбоксанилид (4) (фенфурам; панорам) – ақ кристалды зат. Бидай мен арпа дәніндегі қар күйемен күресу үшін қолданылады.

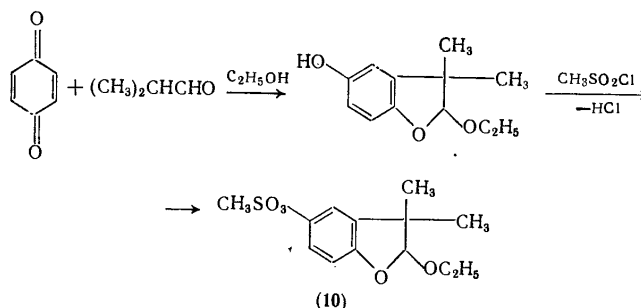
2,5-Диметилфуран-3-карбоксанилид (5) (фуркарбанил; бенодил) – ақ кристалды зат. Дәндерді дәрілеуде және оларды саңырауқұлақтардан қорғау үшін қолданылады.

Инсектицид ретінде (8) құрылымды қосылыстар қолдану ұсынылған, R¹-циклопропильді топтар.



Телодрин (9) күшті инсектицид, бірақ улылығы жоғары болғандықтан ауылшаруашылығында кең қолданыс таппаған.

Арамшөптермен күресетін гебицидтер ретінде қант қызылшасының егістігінде О-(2,3-дигидро-3,3-диметил-2-этоксibenзофурил-5)метансульфонат (10) (этофумесат; нортрон) қолданылады. Оларды мынадай әдістер арқылы синтездейді:



Бақылау сұрақтары

1. Гетероциклді қосылыстардың көмірсутектерден басты айырмашылығы неде?
2. Бір гетероатомы бар қосылыстардың жіктелуін атаңыз.
3. Фуран мен тетрагидрофуранның химиялық ерекшелігі қандай?
4. Пиррол қандай реакцияларға бейім?
5. Индолдың биологиялық рөлі неде?
6. Тиофен туындылары қандай пестицидтерде қолданылады?
7. Азотты гетероциклдердің ұйымшылдық аспектілері 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.