

№ 11 дәріс

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

Тақырыбы: Алтымүшелі гетероциклды қосылыстар.

Дәрістің мақсаты: Алтымүшелі гетероциклді қосылыстардың құрылымдық ерекшеліктерін, жіктелуін, химиялық қасиеттерін, олардың өсімдіктерді қорғау химиясында қолданылуын және өндірістік маңызын терең түсіндіру.

Негізгі сұрақтар: Алтымүшелі гетероциклдер және олардың гетероатомдарының табиғаты. Азот, оттегі және күкірт атомдары бар алтымүшелі гетероциклдердің жіктелуі. Пиридин, пиримидин, хиназолин, пиридозин, пиридоазиндер. Негізгі өкілдердің алыну әдістері. Химиялық қасиеттері (электрофильді, нуклеофильді орынбасу, тотығу-тотықсыздану реакциялары). Пестицидтер мен өсімдікті қорғау құралдарындағы гетероциклді құрылымдардың рөлі. Өкіл қосылыстардың биологиялық белсенділігі.

Алтымүшелі гетероциклдер туралы жалпы түсінік

Алтымүшелі гетероциклді қосылыстар – құрамында көміртек атомдарына қосымша бір немесе бірнеше гетероатом (N, O, S) бар циклді құрылымдар. Олар ароматты немесе жартылай қаныққан болуы мүмкін. Бұл қосылыстардың тұрақтылығы, негіздік қасиеті, электрон тығыздығы гетероатомның табиғатына тәуелді.

Алтымүшелі азотты гетероциклдер

Пиридин (C_5H_5N)

- Бензолға ұқсас, бірақ бір көміртек атомы азотпен алмастырылған.
- Азот электрон тығыздығын төмендетеді, сондықтан пиридин электрофильді орынбасуға *баяу*, ал нуклеофильді орынбасуға *жеңіл түседі*.
- Өсімдікті қорғау саласында гербицидтердің, инсектицидтердің синтезінде жиі қолданылады.

Мысалы: *пайдаланылатын туындылар – николинаттар, никотинаттар.*

Пиримидиндер ($C_4H_4N_2$)

- Екі азот атомы бар ароматты цикл.
- Негіздік қасиеті пиридинге қарағанда әлсіз.
- Пестицидтердегі биологиялық белсенді орталықтардың бірі.

Мысалы: триазинді гербицидтер (атразин, симазин).

Оттекті және күкіртті гетероциклдер

Оттекті алтымүшелі гетероциклдерге *пиран* және оның туындылары жатады.

- *2H-пиран, 4H-пиран* – биологиялық белсенді құрылымдар.
- Гликозидтердің агликон бөлігінде жиі кездеседі.
- Өсімдік физиологиясында маңызды.

Күкіртті алтымүшелі гетероциклдер құрамында S атомы болады, олардың электрондық қасиеттері ерекше, бірақ пестицидтерде сирек қолданылады.

Химиялық қасиеттері

- Электрофильді орынбасу: қатты баяу жүреді (азот электрон тығыздығын

төмендетеді).

- Нуклеофильді орынбасу: пиридин мен пиримидин жүйелерінде оңай жүреді.
- Тотығу-тотықсыздану реакциялары: гетероциклдің электрондық табиғатына байланысты өзгеріп отырады.
- Кватерлену реакциялары: аммоний тұздары түзіледі (инсектицидтер синтезінде маңызды).

Өсімдікті қорғау химиясындағы рөлі

Алтымүшелі гетероциклдер көптеген пестицидтердің негізгі фармакофоры болып табылады.

- Гербицидтер: триазиндер, пиридинкарбон қышқылы туындылары
- Инсектицидтер: неоникотиноидтар (имidakлоприд – хлорникотинил туындысы)
- Фунгицидтер: пиримидин туындылары (дифеноконазол, тебуконазол)

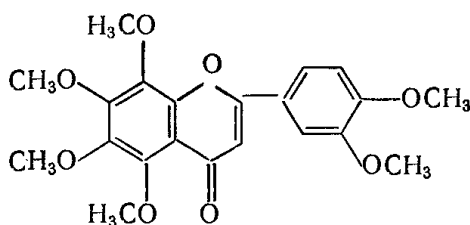
Олардың биологиялық белсенділігі гетероатомдардың электрондық табиғатына, циклдегі орынбасушылардың сипатына, байланыс арақашықтығына байланысты.

Алтымүшелі гетероциклды қосылыстардың арасында биологиялық активтілігі бес мүшелі гетероциклды қосылыстармен салыстырғанда жоғары болып келеді. Пиранның, пиридиннің, дипиридилдің, хинолиннің көптеген туындылары жоғары активтілікке ие. Солардың арасында гетероатомында азоты бар қосылыстардың орны ерекше. Циклде күкірт атомы бар активті алты мүшелі гетероциклді қосылыстар кездеспейді.

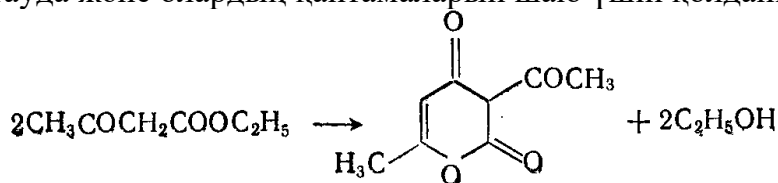
Алтымүшелі гетероциклді қосылыстар спецификалық биологиялық активтілікке ие. Мысалы, кумариннің туындылары жануарлар қанының антикоагулянттық қасиетіне байланысты зооцидті, пиранның туындылары фунгицидті, пиридин мен хинолиннің туындылары фунгицидті және гербицидті әсерге ие. Алтымүшелі гетероциклді қосылыстардың арасында өсімдіктің өсуін реттеуші қасиетке ие қосылыстарда кездеседі.

Пиранның туындылары

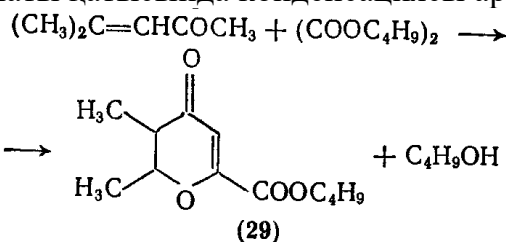
Пиранның көптеген туындылары өсімдікте болатын аурулармен күресу үшін қолданылады. Мысалы 5,6,7,8,3',4'-гексаметоксифлавоны цитрусты өсімдіктерді майсккоға қарсы тұру үшін қолданылады.



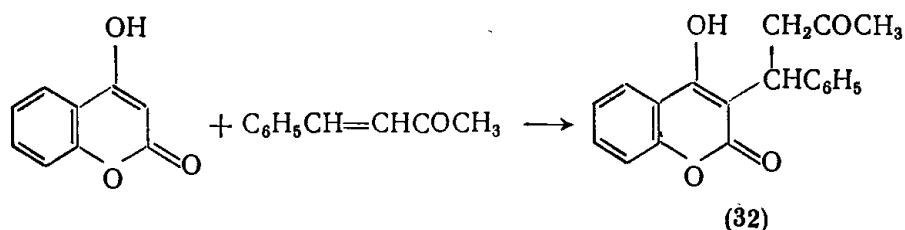
Тәжірибеде ең алғаш қолданыс тапқан 3-ацетил-6-метилпирандион-2,4 (дегидроацето қышқылы). Дегидроацето қышқылы балғын көкөністер мен жемістерді сақтауда және олардың қаптамаларын шаю үшін қолданылады.



Пиранның туындыларының арасында инсектицидті, қансорғыш жәндіктерді үркіту қабілетіне ие заттарда кездеседі. Соның бір мысалы *бутопироноксил* (индалон) препараты. Оны 2-бутоксикарбонил-5,6-дигидро-6,6-диметилпиранон-4 (29) қосылысына негізделіп дайындалады. Оны мезитилоксидтің дибутилоксалатпен натрий мен магний бутилаты қатысында конденсациясы арқылы синтездейді.



Зооцид ретінде *варфарин* (зоокумарин) препараты қолданылады және оны 4-гидрокси-3-(3-оксо-1-фенилбутил)кумаринге (32) негіздеп алады.

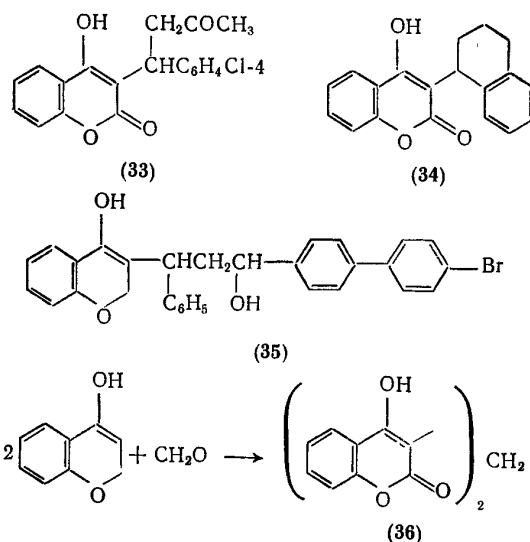


Варфариннен күштірек препарат 4-гидрокси-3-[3-оксо-1-(4-хлорфенил)]кумарин (33) (*кумахлор*) болып табылады.

Зооцид ретінде 4-гидрокси-3-тетралилкумарин (34) (*куматетралил*) препараты қолданылады.

4-гидроксикумариндер арасындағы активтілі бойынша жоғары *бромадиолон* (маки) (35) препараты.

Тәжірибеде бис(4-гидроксикумаринил-3)метан (*дикумарол*) (36) препараты кең қолданысқа ие.



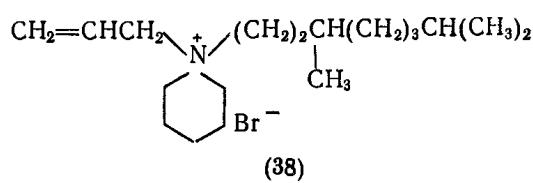
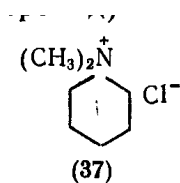
Пиридиннің туындылары

Карбон қышқылының пиперидидтері қансорғыш жәндіктермен күресу үшін қолданылады.

N,N-диметилпиперидинийхлорид (37) (*меликват-хлорид*) мақтаның өсуін жылдамдататын қасиетке ие.

N-(3,7-диметилоктил)-N-(пропен-2-ил)пиперидинийбромид (38)
(*пипроктанил-бромид*) препараты гүлдердің өсуін реттеу үшін қолданылады.

Пиперидиннің тұздары вирусоцидтер және фунгицидтер ретінде қолданылған.

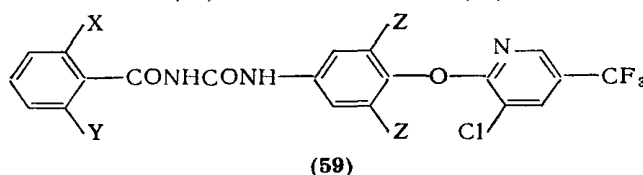
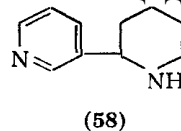
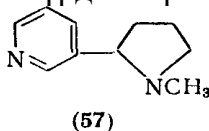


Пиридин туындыларының арасындағы активті гербицидтердің бірі 4-амино-3,5,6-трихлорпиридинкарбон-2 қышқылы (*пиклорам*; тордан). Пиклорамды 2-трихлорметил-3,4,5,6-трихлорпиридинді аммиакпен реакцияластыру арқылы синтездейді. Процесс жоғары температура мен қысымда жүргізіледі.

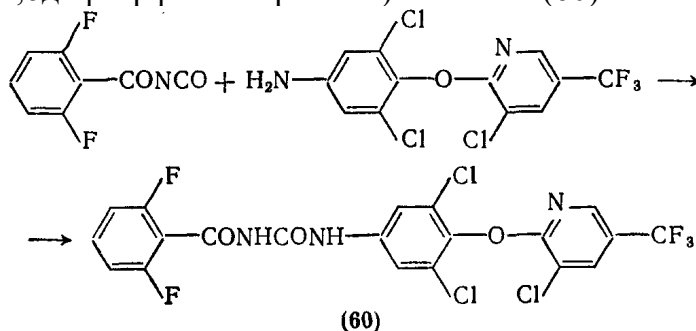
Пикролам жоғары активтілікке ие гербицид. Ол біржылдық және көпжылдық өсімдіктерді зақымдау үшін қолданылады.

Гербицид ретінде 2,2'- және 4,4'-дипиридилдің туындылары қолданылады. 2,2'-дипиридилді алудың кең таралған әдісіне пиридинді әр түрлі металдар қатысында 200-350°C температурада дегидрлеу жатады.

Контактілі инсектицид ретінде ертеректен өсімдіктен алынған екі препарат белгілі – *никотин* [3-(N-метилпирролидил-2) – пиридин] (57) және *анабазин* [3-(пиперидил-2)пиридин] (58). Бірақ қазіргі таңда олар шекті түрде қолданылады. Сонымен қатар гормоналды түрде әсер ететін инсектицидтерде кездеседі (59).

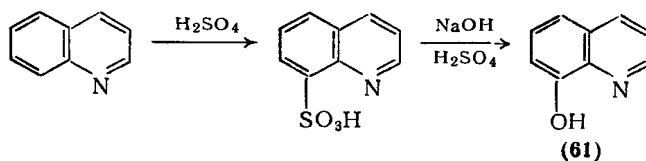


Осы топтың тағы бір өкілі N-[(5-трифторметил-3-хлорпиридил-2-окси)-3,5-дихлорфенил]-N'-(2,6дифторфенилкарбонил)мочевина (60).



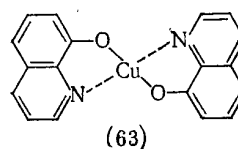
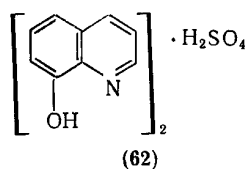
Хинолиннің туындылары

Тәжірибеде фунгицид ретінде 8-гидроксихинолин (61) кең қолданылады.



8-гидроксихинолин сульфат немесе мыс хиноляты түрінде қолданылады.

8-гидроксихинолин сульфаты (62) (хинозол) өсімдіктерді аурудан қорғау үшін қолданылады. Мыс 8-оксихиноляты (63) дәндерін дәрілеу үшін қолданылады.



Бақылау сұрақтары

1. Алтымүшелі гетероциклді қосылыстар дегеніміз не?
2. Пиридиннің құрылымдық ерекшелігі мен химиялық қасиеттері қандай?
3. Пиримидиндер неге гербицидтер синтезінде маңызды?
4. Пиран туындыларының табиғи қосылыстардағы рөлі қандай?
5. Гетероциклдердің электрондық құрылысы биологиялық белсенділікке қалай әсер етеді?
6. Неоникотиноид инсектицидтерінің құрылымында қандай гетероцикл кездеседі?

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.