

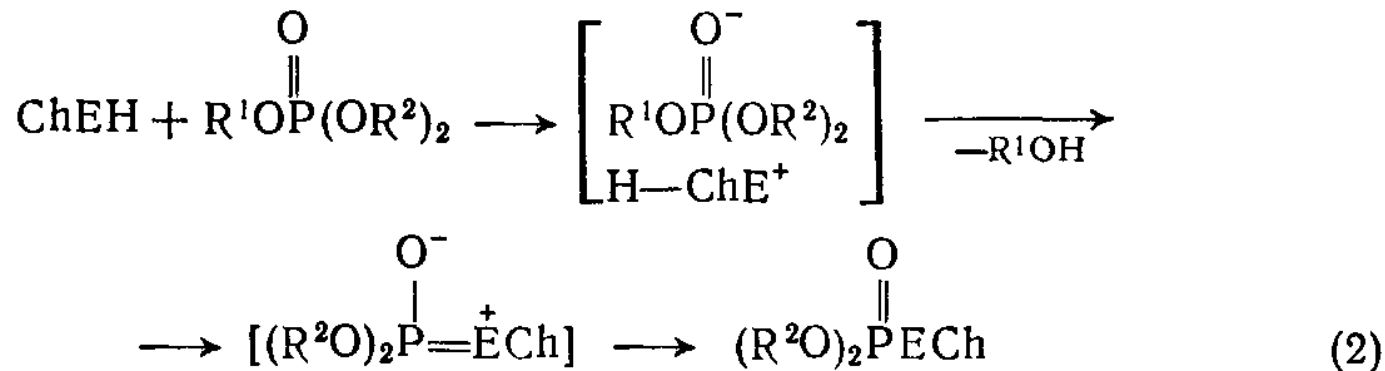
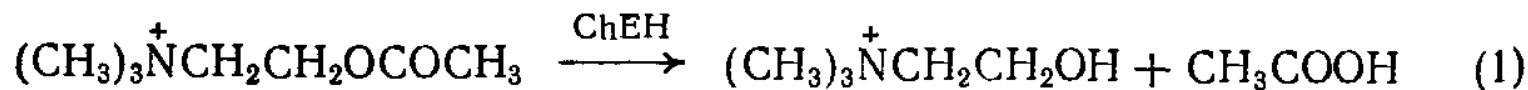
7-лекция

Фосфорорганикалық қосылыстар

Дәріскер: Ph.D., доцент Сейтимова Гульназ Абсаттарқызы

- Синтетикалық пиретроидтар шықпай тұрып, фосфорорганикалық қосылыстар (ФОҚ) әр түрлі пестицидтер ретінде кең қолданылды. Олар тұрақты және қоршаған ортаға зиянды хлор органикалық қосылыстарды (ХОҚ) ығыстырды. Олардың артықшылығы: қоршаған орта объектілерінде аз мөлшерде болса да жоғарғы активтілікке ие. ФОҚ жәндіктер үшін өте улы. ФОҚ кемшіліктері - жылы қанды жануарларға улылығы жоғары және популяция төзімділігінің тез пайда болуы.
- Фосфорорганикалық инсектицидтерге жәндіктерге тез әсер ететін бес валентті фосфордың туындылары жатады.
- **ФОҚ токсикалық әсерінің механизмі:**
- ФОҚ әсерінің механизмі осы қосылыстардың фосфорлаушы және алкилдеуші қасиеттеріне негізделген. Ағзаға түскен бойда ол өмірлік маңызды қосылыстарды, мысалы ацетилхолинэстераза, алиэстераза және т.б. сияқты заттарды фосфорлайды.

Фосфорорганикалық инсектицидтер мен акарицидтердің сүтқоректілер мен буын аяқтыларға әсер ету механизмін зерттеу барысында олардың жануарлар ағзасындағы өмірлік маңызы бар ферменттер – эстераздарды фосфорлап, олардың қалыпты функциясын бұзатыны анықталды. Көп жағдайда фосфорорганикалық қосылыстар, жүйке терілеріндегі ацетилхолиннің гидролизін катализдейтін, жүйке импульсін тасымалдаушы болып табылатын холинэстераз [1] – ферментіне әсер етеді. Бұл қосылыстардың әсері холинэстераздарды ингибирлеуге негізделген. Фосфорорганикалық қосылыстар холинэстераздарды байланыстырып [2], оның активтілігін төмендетеді және ацетилхолиннің гидролизін іске асыруға мүмкіндік бермейді.



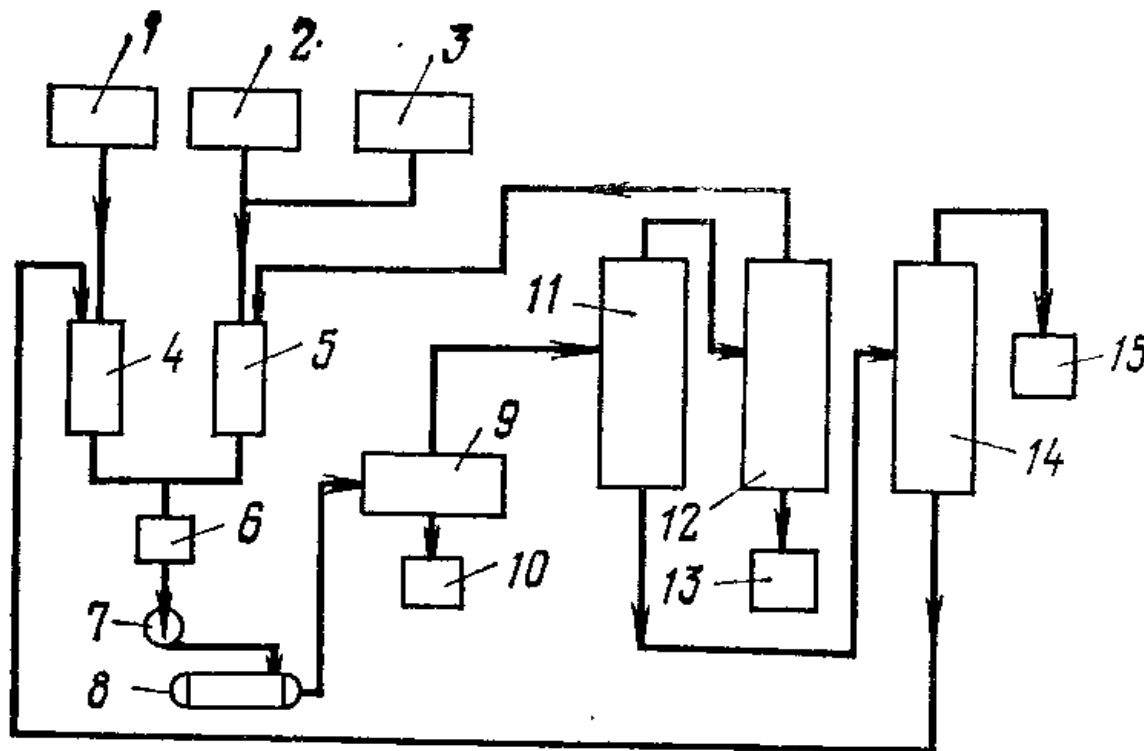
- Фосфор мен эстераздар фосфорлы комплекс түзеді, кейін фосфорланған эстераз және сәйкес гидроксид қосылысқа ыдырайды. Фосфорланған эстераз біртіндеп гидролизденеді (3), соның нәтижесінде активтілігі қайта қалпына келеді.



- Бірақ кейбір қосылыстардың дефосфорлау процесінің жылдамдығы өте төмен болғандықтан, ферменттің активтілігі қайта қалпына келмейді.
- Фосфорорганикалық қосылыстардың активтілігі фосфорлы бөліктің құрамына кіретін эфирлі топқа байланысты. Қосылыстардың активтілігі әр түрлі жәндіктер мен жануарларға түрлі әсер көрсетеді. Себебі олардағы холинэстераздардың құрылымы және фосфорорганикалық қосылыстардың метаболизмі әр түрлі болып келеді.
- Токсикалық заттардың әсер ету механизмі жаңа заттарды, сонымен қатар синергистер мен адамдардың улануына қарсы препараттарды синтездеуге негіз болады.
- **Антидоттар (немесе у қайтарғыш)** – улануды қайтаруда және улы заттарды залалсыздандыратын немесе жою үшін қолданылатын дәрілік зат.
- **Синергистер** – басқа заттардың улылығын арттыратын, бірақ өздері активті емес химиялық заттар.

Фосфорлы қышқылдың туындылары

- Триалкилфосфиттерді өндірісте фосфордың трихлоридіне спиртпен әсер ету арқылы, тұз қышқылы акцепторын (аммиак немесе аминдер) қолдана отырып алады. Сонымен қатар триалкилфосфиттердің синтезінде фосфор трихлориді және натрий немесе магний алкоголяттарының реакциясын қолдануға болады. Бірақ триалкилфосфиттерді алудың рациональды әдісіне сілтілік катализатор қатысында, жоғары температурада, триарилфосфиттерді спирттермен переэтерификациялау реакциясы жатады.
- Келесі суретте триметилфосфиттерді трифенилфосфит пен метанолдан алудың принципалды технологиялық сызбанұсқасы келтірілген. Триметилфосфиттердің шығымы 80-85%. Бұл шығымға трифенилфосфиттердің рециркуляциясы арқылы жетеді.
- Диалкилтиофосфиттерді триалкилфосфиттердің күкіртсутекпен органикалық негіздер қатысында синтездейді.



**Триметилфосфиттерді метанол мен трифенилфосфиттен алудың
принципиалды технологиялық сызбанұсқасы:**

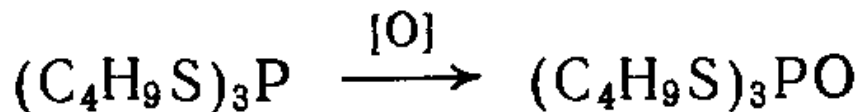
- 1, 2, 3 – трифенилфосфитке, метанолға және натрий метилатқа (катализатор) арналған сыйымдылық; 4,5 – өлшегіштер; 6-араластырғыш реактор; 7-насос; 8 – трубкалы реактор; 9-буландырғыш; 10 – кубты қалдыққа арналған жинағыш; 11 – метанолды триметилфосфиттен, фенолдан және трифенилфосфиттен бөлуге арналған колонка; 12 – метанол мен триметилфосфитті бөлу колонкасы; 13 – триметилфосфит жинағышы; 14 – фенол мен триметилфосфитті бөлу колонкасы; 15 – фенолға арналған жинағыш.

- **Трибутилтиофосфит** $(C_4H_9S)_3P$ (фолекс, мерфос) – сұйықтық, 266 Па қысымда Т.қай. 150-152°C. Суда ерімейді, органикалық еріткіште жақсы ериді. Бутантиолдың жағымсыз иісі тән. ӨД50 350 мг/кг.

Алынуы:



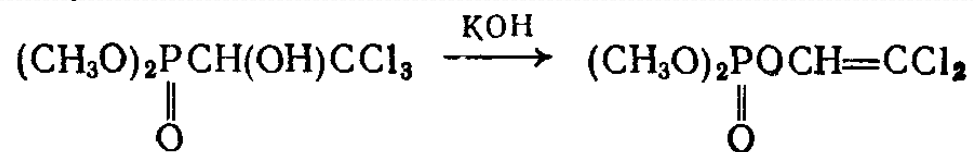
- Мақта дефолианты ретінде сулы эмульсия түрінде қолданылады, шығын нормасы 1-2 кг/га; сонымен қатар басқа мақта дефолианты ретінде қолданылатын бутифосты синтездеуде бастапқы шикізаты ретінде қолданылады.
- Трибутилтритиофосфитті ауадағы оттегімен тотықтырып, трибутилтритиофосфатқа (**бутифос, ДЭФ**) айналдырады.



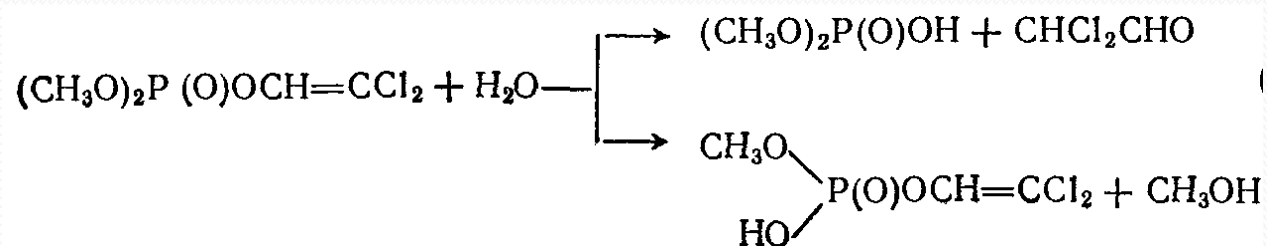
- Бутифас – сұйықтық, 44 Па қысымда Т.қай. 150°C. ӨД 170-250 мг/кг. Мақта дефолианты ретінде пайдаланылады, шығын нормасы 1-2 кг/га

Фосфор қышқылының туындылары

- **Дихлорфос** – көптеген органикалық қышқылдарда жақсы еритін сұйықтық. Дихлорфосты хлорфостан хлорлы сутегін сілтімен әсер ету арқылы бөліп алу реакциясы арқылы алады.



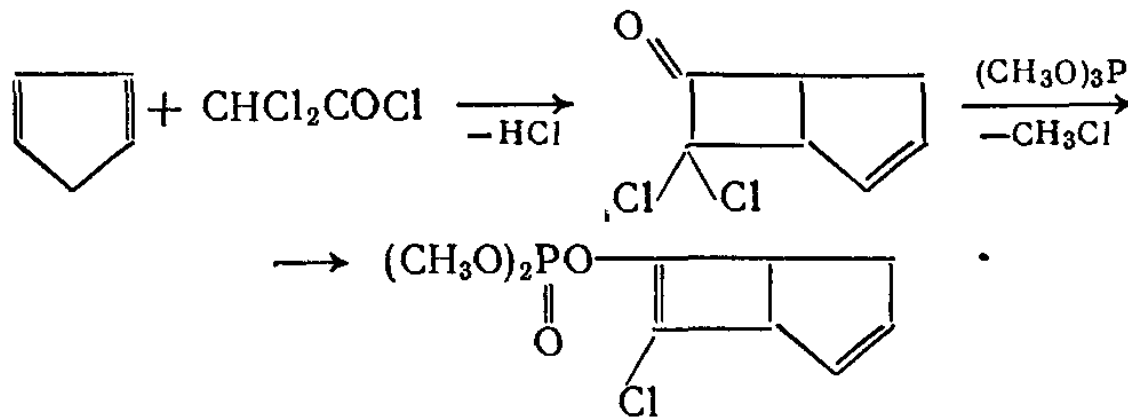
- 50% дихлорфос суда 20°C температурада 61,5 күнде, 70°C температурада 25 минутта гидролизденеді. Қышқылдық және сілтілік ортада гидролиз тезірек жүреді:



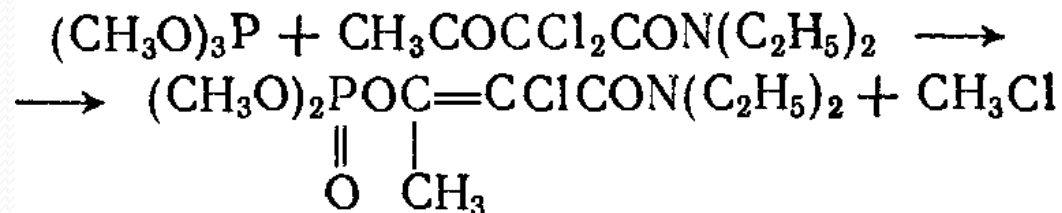
- Түзілген қышқыл эфир ары қарай фосфор қышқылына дейін гидролизденеді. Бұл реакция көптеген жануарлар мен өсімдіктер ағзасында жүреді.
- Дихлорфостың қос байланысына бром оңай қосылады. Алынған қосылыс фунгицидті және инсектицидті қасиетке ие (налед препараты):



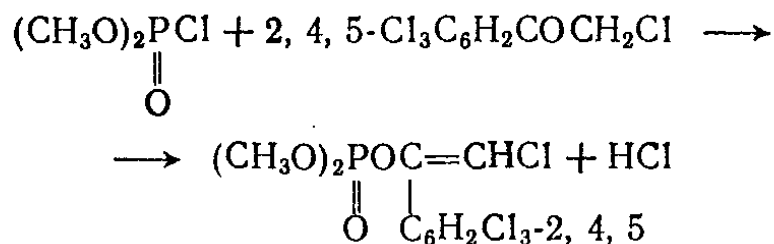
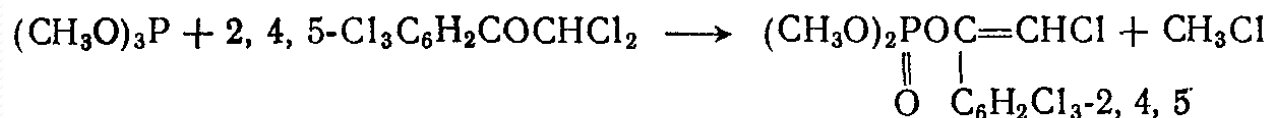
- Дихлофос әр түрлі зиянкестермен күресу үшін қолданылады. Оны әр түрлі формада, соның ішінде аэрозоль түрінде де қолданылады. Шошқаның ішек жолындағы паразиттермен күресу үшін дихлорфостың поливинилхлоридтегі ерітіндісі қолданылады. Дихлорфостағы хлор атомын басқа галоген туындыларына алмастыру оның инсектицидті активтілігін арттырмайды.
- Хлорацетосірке қышқылының эфирі немесе амидінің триметилфосфитпен реакциясымен алынатын фосфор қышқылының туындылары өте жоғары инсектицидті қасиеттерге ие. Бұл препараттарға мевинфос және кротоксифосды жатқызуға болады. Олардың цис- және транс-изомерлері әр түрлі инсектицидті активтілікке ие және сүтқоректілерге улы болып келеді.
- **Гептенофос** препаратын басқа жолмен синтездейді; қажетті бициклді кетонды циклопентадиеннің дихлорацетилхлоридімен конденсациялап алады.



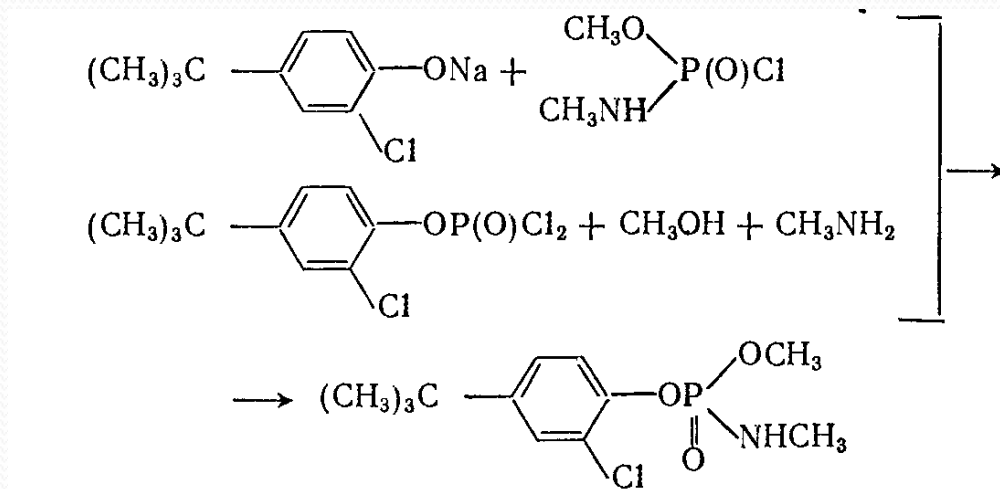
- Активті инсектицидтерге **енолфосфаттар** жатады, оларды ацетосірке қышқылының амидтері мен эфирлерінің триметилфосфит және оның гомологтарымен реакцияласуы арқылы алады.



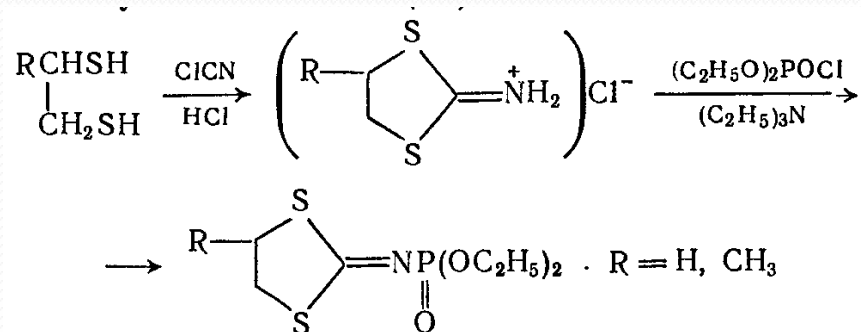
- Енолфосфаттар сүтқоректілер үшін жеткілікті түрде улы болып келеді. Топырақта, өсімдікте және басқа да аймақтарда салыстырмалы түрде оңай ыдырап, басқа улылығы төмен қоспалар түзеді.
- О, О-диалкил-О-(арилэтенил)фосфаттардың практикада кең қолданылатын туындыларына **тетрахлорвинфос** жатады. Ол көптеген өсімдік зиянкестеріне және жануарлардың эктопаразиттеріне активті, бірақ өте жоғары концентрацияда қолданылады. Тетрахлорвинфосты Перков реакциясы арқылы және димелфосфор қышқылының хлорангидридінің хлорацетофенон туындылармен реакциясы арқылы алады.



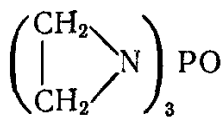
- Үлкен мүйізді жануарлардың эктопаразиттерімен күресу үшін **круфомат** эффективті болып табылады. Оны сонымен қатар ішек құрттарға және басқа да жануарлар паразиттермен күресу үшін қолданылады. Шығын нормасы 37-150 мг/кг жануарлар массасына байланысты. Бұл зат жануарлар ағзасында жиналмайды және тез ыдырап кетеді.
- Круфоматты О-метил-N-метиламидохлорфосфаттың фенолятпен реакциясы арқылы синтездейді. Акцептор ретінде хлорлы сутегі немесе арилдихлорфосфаттың метанолмен және метиламинмен реакциясы арқылы алады.



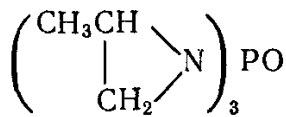
- О-дителиланилфосфаттың туындылары **фосфолан** және **метасфолан** препараттары мақталардың зиянкестерімен күресу үшін қолданылады. Жоғары ұлалығына қарамастан, бұл препараттар АҚШ-та кең қолданысқа ие. Оларды келесі жолмен алады:



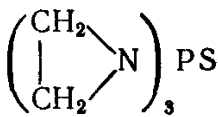
- Фосфор қышқылының амидтері зиянкестердің стерилизациясы үшін қолданылады. Кейбір этилениминнің туындылары: трис(этиленимидо)фосфат (1) (**тефа**, **афоксид**), оның метильді гомологтары (2) (**метефа**), трис(этиленимидо)тиофосфат (3) (**тиотефа**), оның метильді гомологтары (4) (**метиотефа**), гекса (этиленимидо)циклотрифосфазен (5) (**афолат**), гексаметилтриамидофосфат (6).



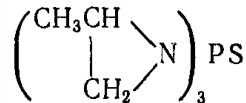
(1)



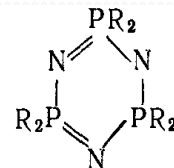
(2)



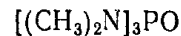
(3)



(4)



(5)



(6)

Тиофосфор қышқылының туындыларының фосфорорганикалық инсектицидтер ассортименті

Белсенді зат	Препарат	Қорғаныс әрекетінің сипаты мен ұзақтығы	Ескертпелер
Паратионметил			
Фенитротион			
Пирими-фосмстил			
Диазинон			
Хлорпирифос			
Малатион			
Фозалон			