

№ 8 дәріс

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

Тақырыбы: Тиофосфор, дитиофосфор қышқылының туындылары.

Дәрістің мақсаты: Тиофосфор және дитиофосфор қышқылының туындыларының құрылымы, химиялық қасиеттері, өндіріс технологиясы, токсикологиялық сипаттамалары және өсімдіктерді қорғау саласында қолданылуын түсіндіру.

Негізгі сұрақтар: Тиофосфор және дитиофосфор қышқылдарының жалпы сипаттамасы. Құрылымдық ерекшеліктері және жіктелуі. Химиялық қасиеттері және реакциялары. Тиофосфатты және дитиофосфатты пестицидтерді өндіру технологиясы. Негізгі өкілдері: тиофос, метилпаратион, диметоат, басқа аналогтар. Биологиялық белсенділігі мен әсер ету механизмі. Тұрақтылығы, гидролизі және қоршаған ортадағы тағдыры. Уыттылығы және қауіпсіздік талаптары. Қолданылу салалары және тиімділігі.

1. Тиофосфор және дитиофосфор қышқылдарының жалпы сипаттамасы

Тиофосфор қышқылы ($\text{H}_3\text{PO}_3\text{S}$) және дитиофосфор қышқылы ($\text{H}_3\text{PO}_2\text{S}_2$) – фосфорорганикалық бірқатар қосылыстардың ата-аналық құрылымы болып табылатын күкіртті туындылар. Бұл топқа жататын заттар ауыл шаруашылығында инсектицид, акарицид және нематоцид ретінде кең қолданылады. Тиофосфорлы пестицидтер жоғары биологиялық белсенділігімен, жүйелік және контактылы әсерімен ерекшеленеді.

2. Құрылымдық ерекшеліктері және жіктелуі

Тиофосфаттар фосфор атомының оттегі орнына бір немесе екі күкірт атомын алмастыруы арқылы түзіледі.

- Тиофосфаттар: P=O орнына P=S
- Дитиофосфаттар: екі оттегі P=S және P–S байланыстарымен ауыстырылады
- Фосфорестері және фосфортиоэстерлері
- O,O-диалкил, O,O-диарил туындылары

Жіктелуі:

- ✓ O,O-диалкил тиофосфаттар
- ✓ O,O-диарил тиофосфаттар
- ✓ Аралас эфирлер (алкил-арил)
- ✓ Дитиофосфаттар

Структуралы формалар токсикологиялық қасиеттері мен тұрақтылығына тікелей әсер етеді.

3. Химиялық қасиеттері

Тиофосфорлы қосылыстар реактивтілігі жоғары органофосфор тобына жатады.

Негізгі реакциялары:

- Гидролиз: P–O–R және P–S–R байланыстарының үзілуі
- Тотығу: тиофосфаттар тотығып оксофосфаттарға айналады – бұл биотрансформация механизмі
- Нуклеофильді орынбасу реакциялары

- Алкилдену және арилдену реакциялары

Тотығу өнімдері көбінесе белсенді инсектицидтік формасы болып табылады (паратион → параоксон).

4. Өндіріс технологиясы

Өндіріс негізінен фосфор хлоридтері мен тиолдардың өзара әрекеттесуі арқылы жүзеге асады.

Жалпы сатылар:

1. PCl_3 немесе $POCl_3$ негізінде хлорфосфат түзу
2. Алкил немесе арил спирттерімен этерификация
3. Күкірттендіру ($P=O \rightarrow P=S$) реакциясы
4. Шикізатты тазарту, тұрақтандырғыштар қосу

Өндіріс барысында улы аралық өнімдер түзілетіндіктен технология қатаң санитарлық талаптармен жүргізіледі.

5. Негізгі өкілдері

Тиофос (ТиоФос):

– Кең спектрлі инсектицид, жүйелік және контактылы әсері бар.

Метилпаратион:

– Фосфортиозфир тобының өкілі, жәндіктердің жүйке жүйесіне әсер етеді.

Диметоат:

– Жүйелік инсектицид, нәзік дақылдарда қолданылады.

Фентион, хлорпирифос, малатион – практикалық маңызы жоғары тиофосфатты препараттар.

6. Биологиялық белсенділігі мен әсер ету механизмі

Барлық тиофосфор және дитиофосфор туындылары холинэстераза ферментінің тежегіштері болып табылады.

Әсер ету механизмі:

- ацетилхолинэстераза ферментінің фосфорлануы
- жүйке импульсінің берілуінің бұзылуы
- жәндіктердің салдануы және өлімі

Тиофосфаттардың ерекшелігі – олардың белсенді метаболиттерге тотығуы нәтиже береді.

7. Тұрақтылығы және қоршаған ортадағы тағдыры

- Топырақта баяу гидролизге ұшырайды
- Тотығуға сезімтал (күн сәулесі, ауа оттегі)
- Биотрансформация нәтижесінде метаболиттер түзіледі
- Жерүсті және жерасты суларына өту қаупі бар

Тиофосфаттардың кейбірі тұрақтылығы жоғары болғанымен, көпшілігі орташа дәрежеде тұрақсыз және бірнеше апта ішінде ыдырайды.

8. Уыттылығы және қауіпсіздік талаптары

Тиофосфорлы қосылыстар адам мен жануарларға жоғары уытты заттар қатарына жатады.

Улану белгілері:

- көз қарауыту, бас айналу
- тыныс алудың қиындауы

- бұлшықеттердің тартылуы
- холинергиялық синдром

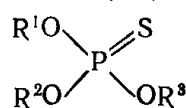
Жұмыс кезінде арнайы қорғаныс құралдары, респиратор, көзілдірік және арнайы киім қолдану міндетті.

9. Қолданылу салалары

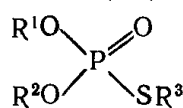
- Жеміс-жидек дақылдарында
- Дәнді дақылдарда
- Бұршақ тұқымдастарда
- Жүгері, мақта, көкөніс дақылдарында
- Зиянкес кенелер мен нематодтарға қарсы

Көп жағдайда жүйелік әсер көрсететіндіктен өсімдікке тамыр, жапырақ және сабақ арқылы өтеді.

Тиофосфор қышқылының туындылары екі түрлі құрылымды болуы мүмкін:

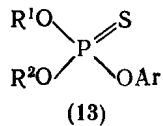


тиондар

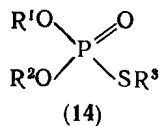


тиолдар

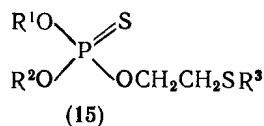
Тиофосфор қышқылының аралас эфирлері пестицидтер ретінде қолданылады. 13-17 құрылымды қосылыстардағы R-төменгі алифатты радикал, Ar-ароматты немесе гетероциклінде және ядросында әр түрлі орынбасарлары бар гетероциклды радикалдар.



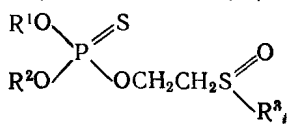
(13)



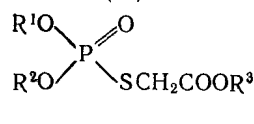
(14)



(15)

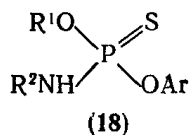


(16)

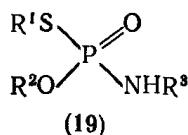


(17)

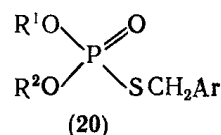
18 және 19 заттардың құрылымдарында амидотиофосфатты орынбасарлары бар. 13 және 20 қосылыстар фунгицидтер ретінде, 18 қосылыс гербицид ретінде қолданылады.



(18)



(19)

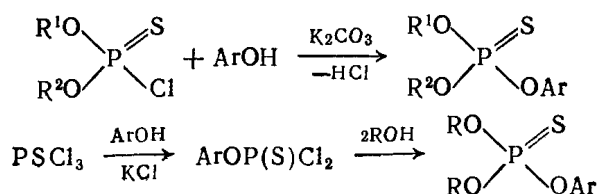


(20)

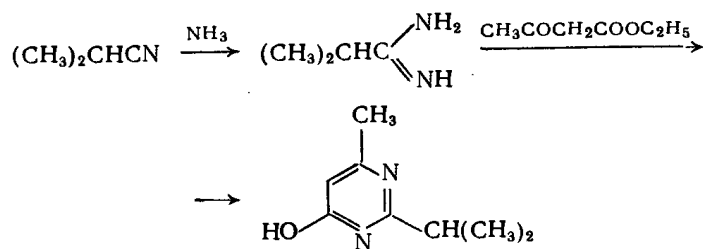
O, O-диалкил-O-цианоксимтиофосфат жоғары инсектицидті активтілікке ие қосылыс, оны басқаша *фоксим* препараты деп атайды.

O, O-диалкил-O-алкилтиофосфаттардың пестицидті активтілігі O, O-диалкил-O-арилтиофосфаттарға қарағанда анағұрлым төмен.

O, O-диалкил-O-арилтиофосфаттарды мына әдістер арқылы синтездейді:

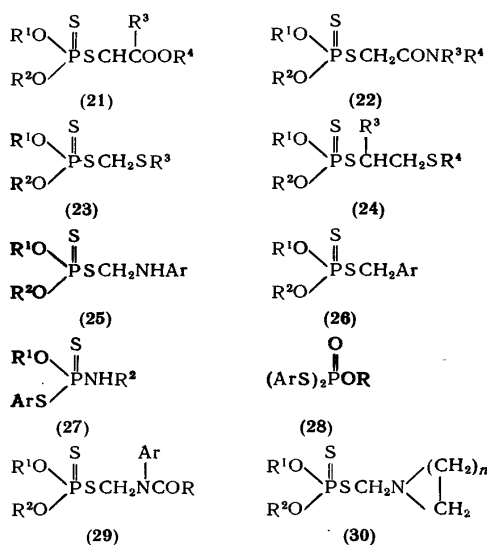


Инсектицидті қасиетке ие тиофосфор қышқылының маңызды туындыларына диазинон жатады. Оны диэтилтиофосфат және 2-изопропил-6-гидрокси-4-метилпиримидиннен хлорсутекті акцептор қатысында алады. Диазинон синтез үшін қажетті 2-изопропил-6-гидрокси-4-метилпиримидинді мына әдіс арқылы алады:



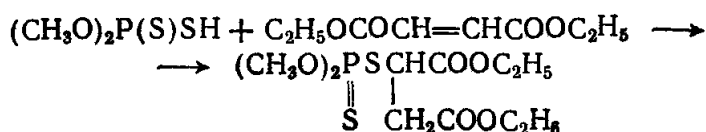
Дитиофосфаттардың төмендегідей құрылымдағы туындылары пестицидтер ретінде қолданылады:

R1 және R4 – төменгі алифатты радикалдар, Ar – ароматты немесе гетероциклды радикалдар.



Карбофос – кең таралған фосфорорганикалық инсектицид. Бұл препаратты АҚШ-та жылына 15 мың.т., ал Батыс Еуропа елдерінде 20 мың.т. өндіреді. Бұл препарат шегірткелермен күресу үшін қоладынылады.

Карбофосты сизтездеудегі басты қолданылатын әдіс малеин қышқылының эфиріне диметилтиофосфор қышқылының қосылуы болып табылады.



Бақылау сұрақтары

1. Тиофосфор және дитиофосфор қышқылының негізгі құрылымдық ерекшеліктері қандай?
2. Тиофосфаттардың химиялық қасиеттері қандай реакциялармен сипатталады?
3. Тиофосфатты инсектицидтердің әсер ету механизмі қандай?
4. Тиофосфаттарды өндіру технологиясының негізгі сатылары қандай?
5. Тиофос және метилпаратионның қолданылу ерекшеліктері қандай?
6. Бұл қосылыстардың қоршаған ортадағы тұрақтылығы қалай өзгереді?
7. Уыттылықтың алдын алу үшін қандай қауіпсіздік шаралары қажет?

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.