

№ 13 дәріс

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

Тақырыбы: Сақинасында екі гетероатомы бар алтымүшелі гетероциклды қосылыстар.

Дәрістің мақсаты: Алтымүшелі екі гетероатомды гетероциклді қосылыстардың химиялық құрылымы, қасиеттері, алыну жолдары және өсімдікті қорғайтын заттардағы қолданылуын түсіндіру. Пестицидтердің осы класындағы белсенді молекулалардың технологиялық ерекшеліктерін меңгерту.

Негізгі сұрақтар: Алтымүшелі екі гетероатомы бар гетероциклдерге жалпы сипаттама. Диазиндер: пиридин, пиридин туындылары. Триазиндер және олардың маңызы. Биологиялық белсенділік және гербицидтік қасиеттер. Өндірістік синтез технологиясы. Өсімдікті қорғау құралдарында қолданылуы.

Алтымүшелі екі гетероатомы бар гетероциклдерге жалпы сипаттама

Алтымүшелі гетероциклдер – құрамында көміртеппен бірге екі гетероатом (көбіне N, сирегірек O немесе S) бар ароматты сақина түзетін қосылыстар тобы. Олар:

- термодинамикалық тұрақтылығымен,
- электрондық тығыздықтың біркелкі емес таралуымен,
- нуклеофильді және электрофильді орынбасуға бейімділігімен ерекшеленеді.

Бұл қосылыстардың негізгі өкілдері:

- диазиндер ($C_4H_4N_2$): пиридин, пиридин, пиразин
- триазиндер ($C_3H_3N_3$): сим-триазиндер (1,3,5-триазин), цианур қышқылының туындылары.

Гетероатомдардың саны мен орналасуы молекуланың биологиялық белсенділігін анықтайды.

Диазиндер: құрылысы және қасиеттері

Диазиндер – бензолға ұқсас, бірақ сақинадағы екі C атомы N атомдарымен алмастырылған қосылыстар.

Пиридин (1,2-диазин)

- Электрондық тығыздық орналасуы өзгеше, бұл оған ерекше реакциялық қабілет береді.

- Пестицидтік белсенділігі төмен, бірақ аралық өнім ретінде маңызды.

Пиридин (1,3-диазин)

Пиридин туындылары:

- гербицидтер
- фунгицидтер
- инсектицидтер

синтезінде кең қолданылады.

Өкілдері:

- Бромацил (гербицид)
- Метсульфурон-метил, хлорсульфурон (сульфонилмочевина класының

гербицидтері)

Пиримидин ядросы ферменттік жүйелермен жақсы байланысады, бұл оның биологиялық белсенділігін арттырады.

Пиразин (1,4-диазин)

- Тотығу-тотықсыздану қасиеті жоғары
- Біраз инсектицидтердің құрамында кездеседі
- Метаболизмде белсенді интермедиат ретінде маңызды.

Триазиндер: құрылысы және маңызы

Триазиндер – құрамында үш азот атомы бар алтымүшелі ароматты сақиналар.

Құрылымы бойынша:

- 1,2,3-триазин
- 1,2,4-триазин
- 1,3,5-триазин (сим-триазин)

1,3,5-триазин туындылары гербицидтерде жетекші орын алады.

Негізгі өкілдері:

- Атразин
- Симазин
- Прометрин
- Тербутилазин

Бұл гербицидтер хлорофилл синтезін тежеп, фотосинтездің II фотожүйесін бұзады.

Қасиеттері:

- топырақта ұзақ сақталуы
- орташа ұшқыштық
- кең спектрлі арамшөптерге қарсы белсенділік

Биологиялық белсенділік және әсер ету механизмі

Алтымүшелі гетероциклдер өсімдіктердің маңызды физиологиялық процестерін тежейді:

- фотосинтездің тежелуі
- нуклеин қышқылдары биосинтезіне әсер ету
- ферменттік жүйелермен байланысу
- жасушаның бөлінуін тоқтату

Мысалы, атразин ФС-II (D1 ақуызы) блоктап, электрон тасымалын тоқтатады.

Синтез технологиясы

Триазин және диазин туындыларының өндірістік синтезі:

1. Аммиакпен циангидриндердің әрекеттесуі
2. Дихлорсечовинаны циклизациялау
3. Хлорланған ацетонитрилдерден
4. Құрғақ конденсация (термиялық циклдену)

Технологиялық талаптар:

- жоғары температураға төзімді реактор
- уыттылықты азайту үшін герметизация
- хлорлы реагенттермен жұмыс кезінде қауіпсіздік
- тазартудың көпсатылы жүйесі (дистилляция, экстракция)

Өсімдікті қорғау құралдарында қолданылуы

Алтымүшелі екі гетероатомды гетероциклдер:

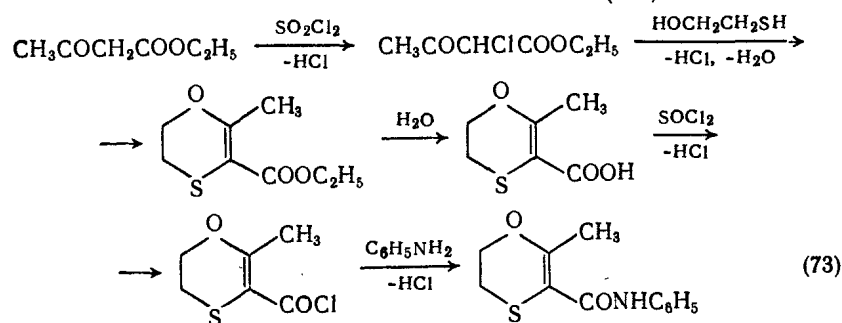
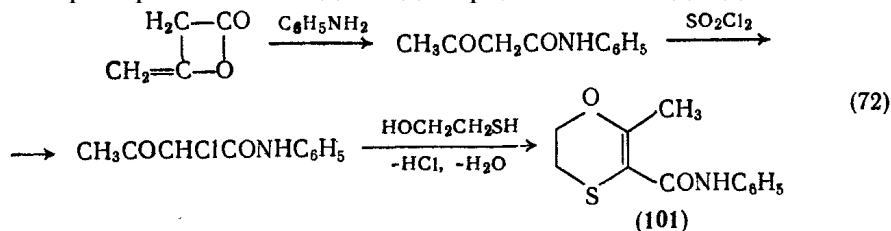
- Гербицидтер: атразин, симазин, прометрин.
- Фунгицидтер: пираклостробин құрамындағы кейбір құрылымдық аналогтар.
- Инсектицидтер: неоникотиноидтарға ұқсас құрылымдық блоктар.
- Өсуді реттегіштер: кейбір пиримидиндер өсімдіктердің өсуін ынталандырады.

Оксатиинның туындылары

1,4-оксатиан және олардың қарапайым туындылары пестицидтер ретінде қолданыс таппаған. Бірақ оксатиан ядросына қос байланысты енгізу қосылыстың пестицидті активтілігін арттырады.

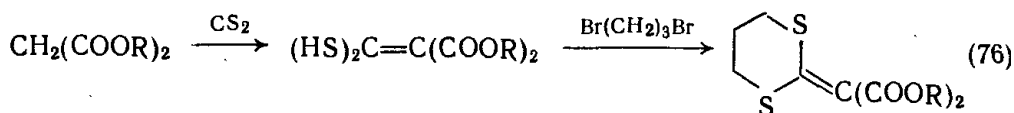
5,6-дигидро-2-метил-1,4-оксатиинкарбон-3 қышқылының анилиді – **витавакс** (карбоксин) (101) препараты жоғарғы активтілікке ие.

Витавакс препаратын төмендегі әдіс арқылы синтездейді:



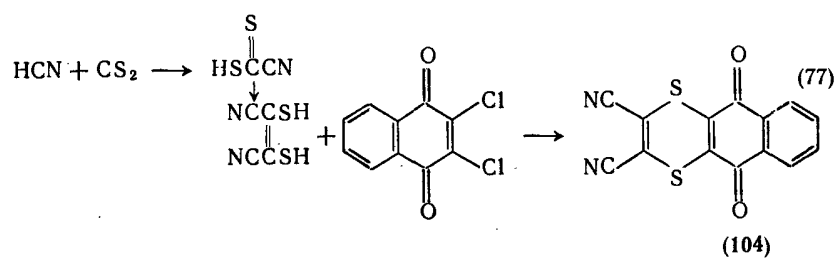
Дитиандардың туындылары

Дитианның көптеген туындылары ауылшаруашылығында биологиялық белсенді зат ретінде қолданылады. 1,3-дитиолиден-2-дикарбон қышқылының эфирі бактерицид ретінде ұсынылған, ал бензо-1,3-дитиолон-2 топырақ фунгициді болып табылады. Осы типті қосылыстарды келесі жолмен синтездейді:



Мәдени өсімдіктерде кездесетін аурулармен күресу үшін **дитианон** – 2,3-дициано-1,4-дитиадигидроантрахинон препараты қолданылады.

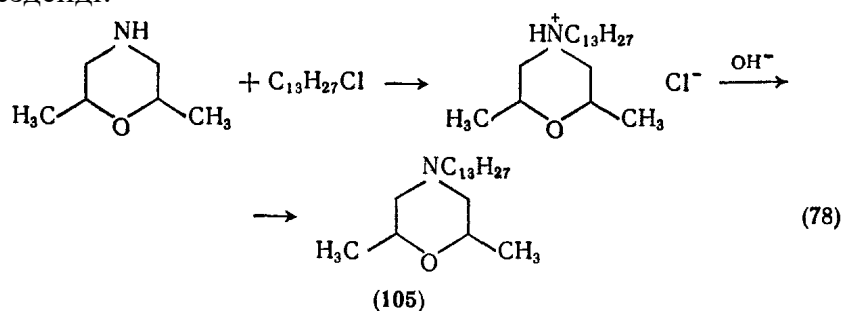
Дитиононды 1,2-дицианоэтендитиол-1,2 мен 2,3-дихлоронафтохинон-1,4 реакцияластыру арқылы синтездейді.



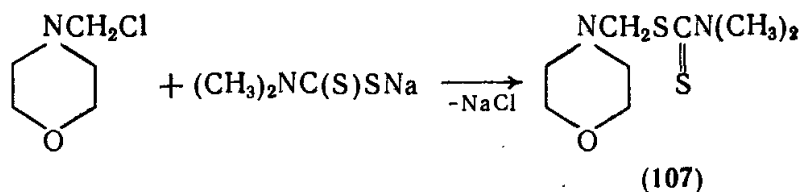
1,3-оксазин мен морфолиннің туындылары

1,3-оксазиннің туындыларының арасында пестицидтік қасиетке ие көптеген қосылыстар кездеседі.

Кең қолданылатын пестицидтердің бірі *тридеморф* (каликсин) препараты 2,6-диметил-*N*-тридецилморфолинге (105) негізделіп жасалынған. Оны төмендегі жолмен синтездейді:

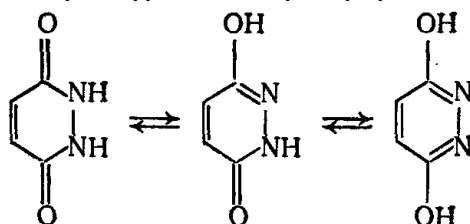


Карбаморф препараты фунгицид ретінде қолданылады. Оны төмендегі жолмен синтездейді

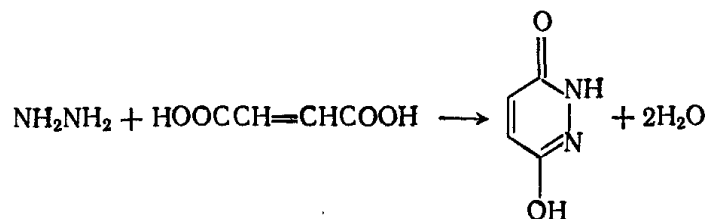


Пиридазин туындылары

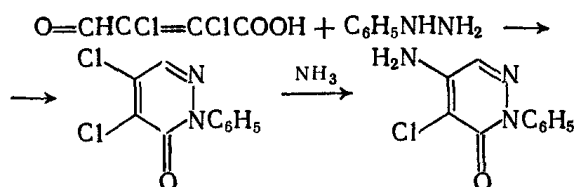
Пиридазинге негізделген алғашқы препараттардың бірі МГ (малеин қышқылының гидразиді). Ол үш түрлі изомерлі формада болады:



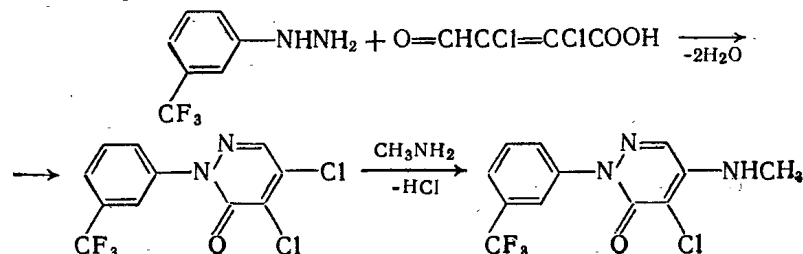
МГ препаратын төмендегі жолмен синтездейді;



Хлоридазон – ақ кристалды зат, суда және органикалық еріткіштерде аз ериді.

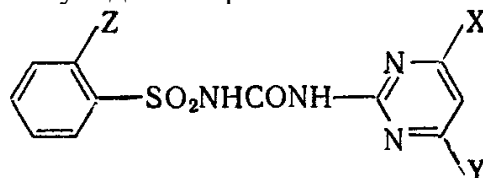


Норфлуразон хлоридазон препараты сияқты синтездейді.



Пиримидиннің туындылары

Пиримидиннің туындылары арасында гербицидті активтілікке ие сульфомочевинаны ерекше атап өтуге болады. Бұл қосылыстың биологиялық активтілігінің құрылысына тәуелділігі зерттелген.



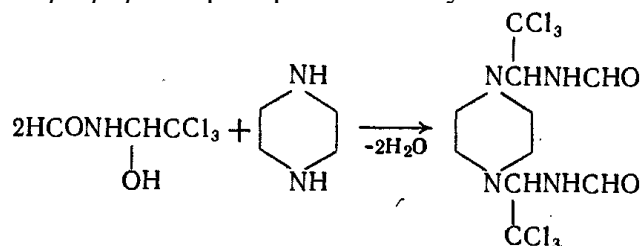
X=Cl, Y=CH₃ –тең болған кезде ғана активтілігі өте жоғары болатындығы анықталды.

Сульфонилмочевина тобының арасында екі препарат қолданыс тапқан. Олар *классик* және *сульфометурон-метил* препараттары.

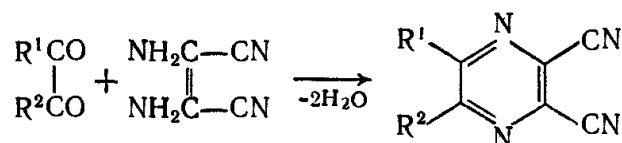
Сульфометурон-метил препараты бақшалардағы арамшөптермен күресу үшін, ал классик препараты соя егістігінің арамшөптерімен күресу үшін қолданылады

Пиразиннің туындылары

Фунгицид ретінде және дәндерді дәрілеу мақсатында кең қолданылатын туындыларының бірі *трифорин* препараты. Алынуы:



2,3-дицианопиразин гербицидті активтілікке ие. Оның алынуы:



Бақылау сұрақтары

1. Диазиндердің жалпы құрылымдық ерекшеліктері қандай?
2. Пиримидин туындыларының гербицидтік қасиеті неден туындайды?

3. Триазиндер топырақта қандай жолмен ыдырайды?
4. Атразиннің әсер ету механизмі қандай?
5. Гетероциклді қосылыстардың биологиялық белсенділігіне қандай факторлар әсер етеді?
6. Триазиндерді өндірудің негізгі технологиялық сатыларын атаңыз.

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.