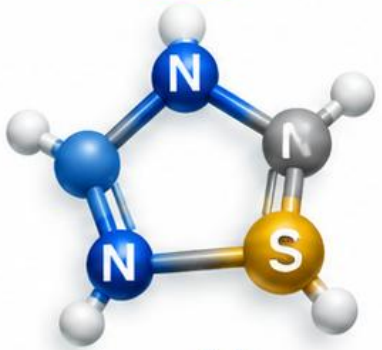
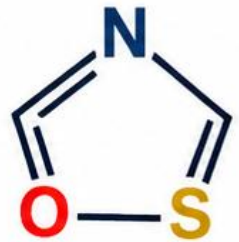
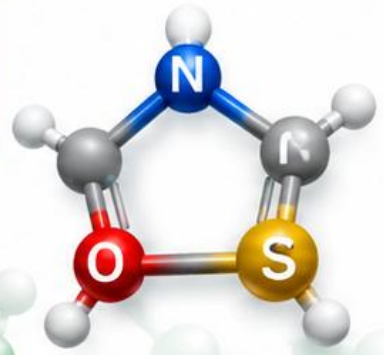
ҮШ ГЕТЕРОАТОМДЫ БЕС МҮШЕЛІ ГЕТЕРОЦИКЛДІ ҚОСЫЛЫСТАР





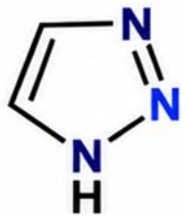




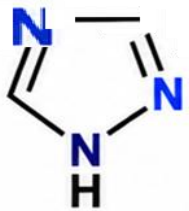
6-дәріс

Дәріскер: х.ғ.к., доцент Бажықова К.Б.

ТРИАЗОЛДАР

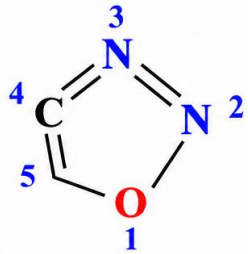


1,2,3-триазол

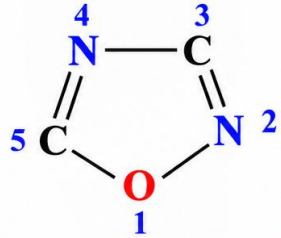


1,2,4-триазол

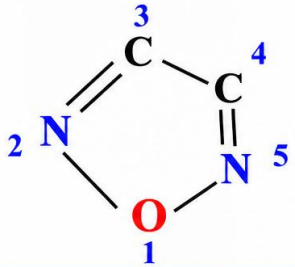
ОКСАДИАЗОЛДАР



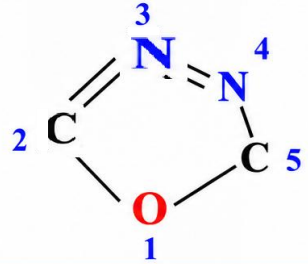
1,2,3-оксадиазол



1,2,4-оксадиазол

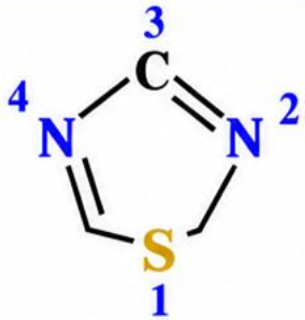


1,2,5-оксадиазол

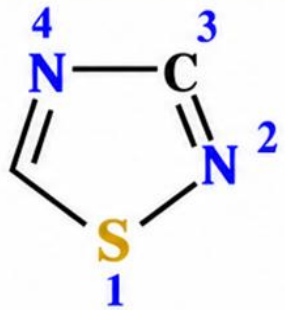


1,3,4-оксадиазол

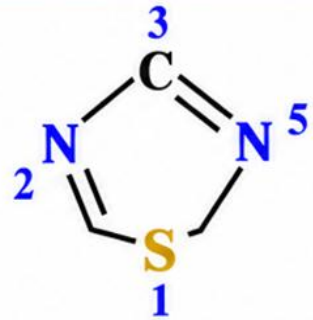
Тиадиазолдар



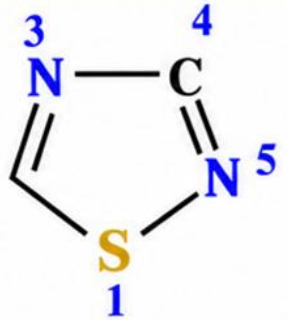
1,2,3-тиадиазол



1,2,4-тиадиазол



1,2,5-тиадиазол

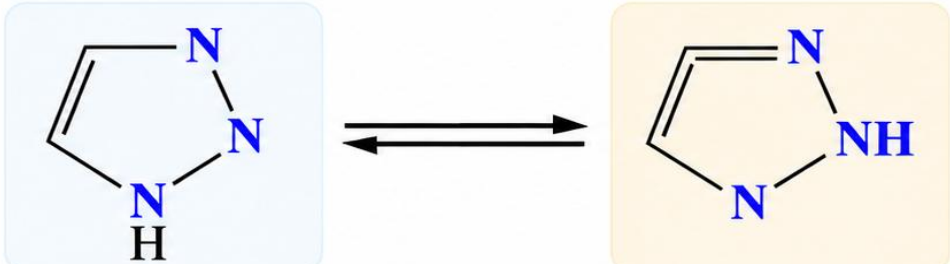


1,3,4-тиадиазол

Триазолдар

Изомерия

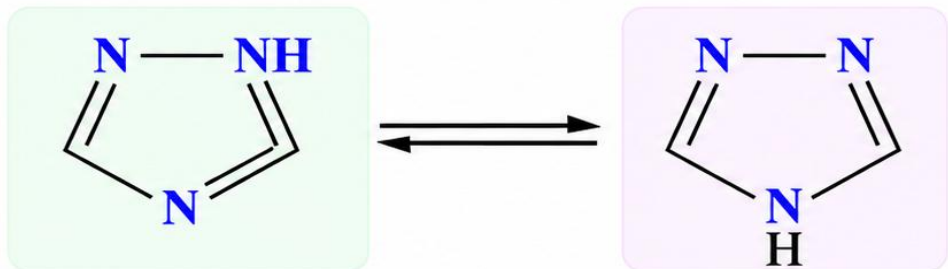
1,2,3-триазол (вициналді триазол). Бензотриазол – Ia, Ib формуласы.



Ia ⇌ Ib

1,2,3-триазол

1,2,4-триазол (симметриялы триазол, пирроилазол – IIa формуласы, IIb).



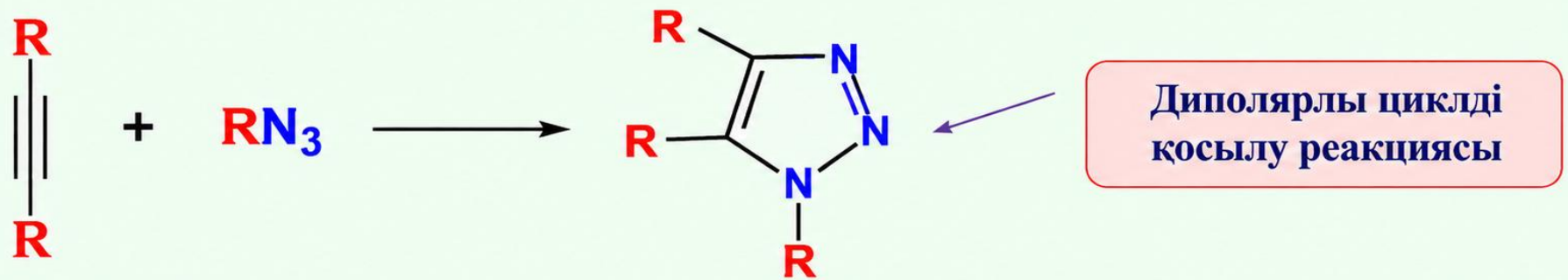
IIa ⇌ IIb

1,2,4-триазол

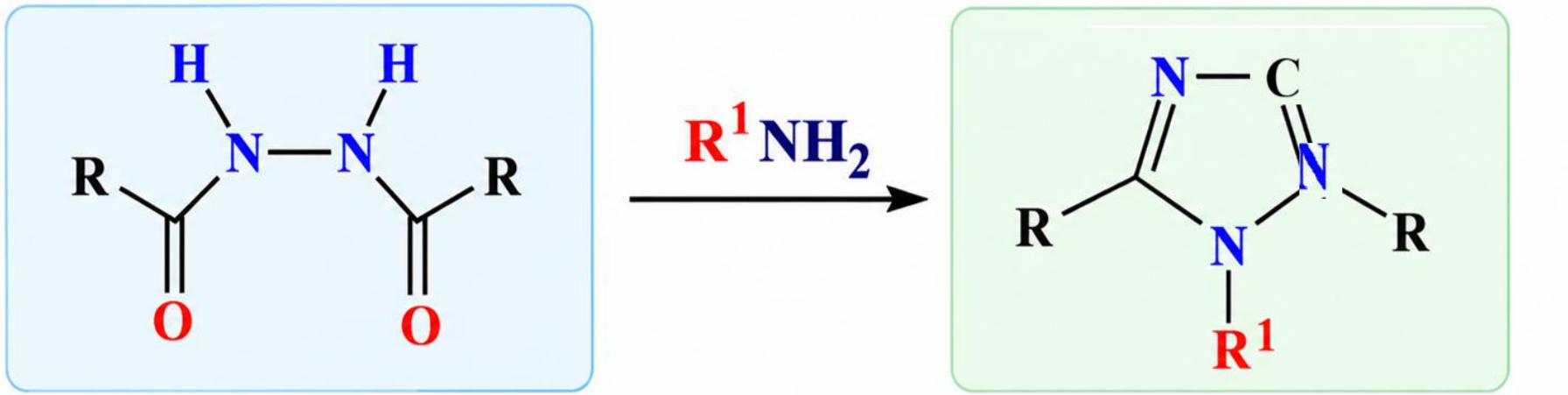
Триазол

- **1,2,3-Триазолдар** азиттерліп, ацетилендермен, металл ацетиленидтерімен немесе пропаргил реактивтерімен әрекеттесумен; құрамында белсендірілген метилен топтары бар қосылыстармен, сондай-ақ диазаалкаптарил түріндегі белсендірілген нитрилдермен (дициан, галогенцианидтер, тиоцианат қышқылы эфирлері) реакциясы арқылы алынады.
- **1,2,4-Триазолдар** гидразин туындыларының конденсация әдістерімен, сондай-ақ басқа **гетероциклдерден** синтезделеді.

1,2,3-Триазолдар ацетилендердің азотсутекті (азидтермен) немесе органикалық азидтермен реакциясынан түзіледі.



Симметриялық триазиндер симметриялы диацилгидразиндердің аммиакпен немесе біріншілік аминдермен *Пааль-Кнорр* реакциясына ұқсас жолмен алынады:



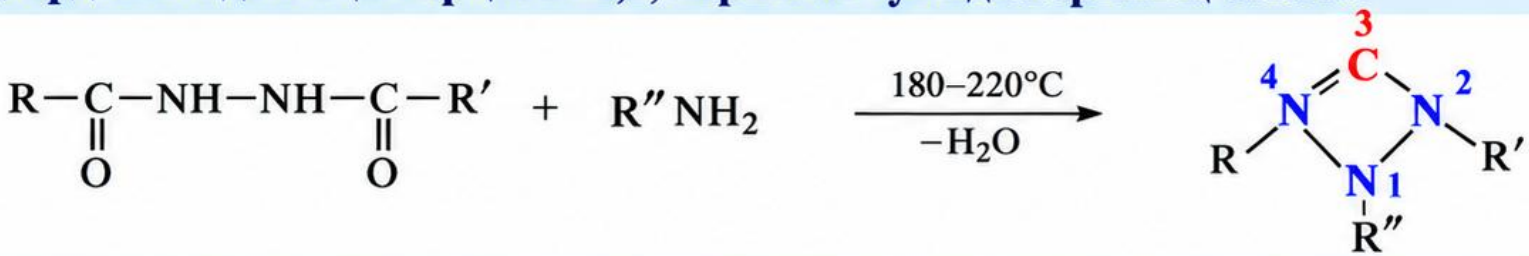
Симметриялы диацилгидразиндер

Симметриялық триазин (1,2,4-триазин туындысы)

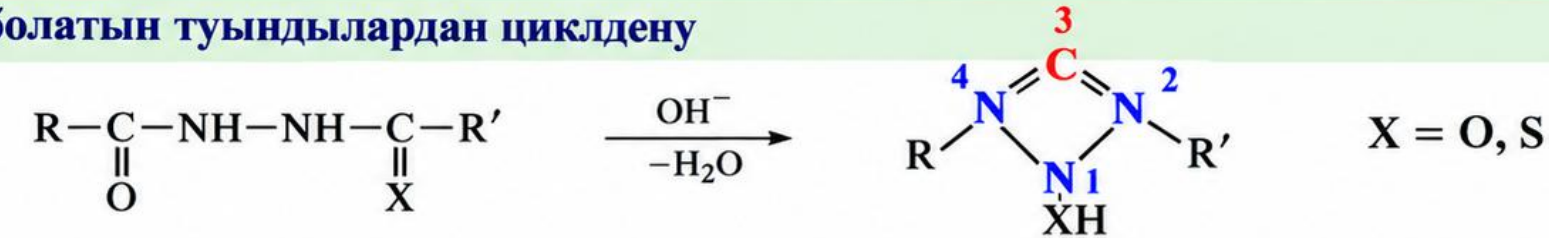
1,2,4-Триазол және туындыларының синтезі

1,2,4-Триазол және туындылары гидразиннен конденсация және т.б. гетероциклдерден басқа әдістермен синтезделеді.

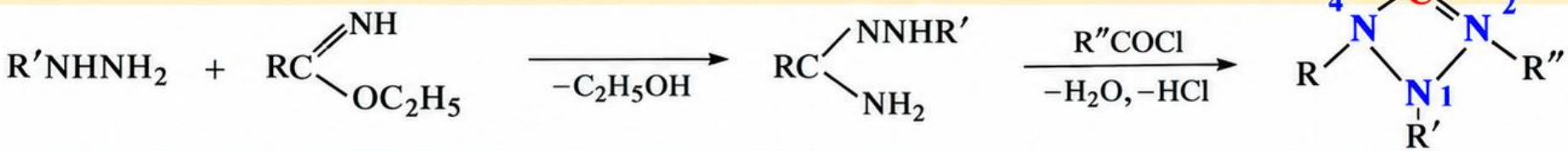
1 Гидразидтерден конденсация арқылы 1,2,4-триазол туындыларының синтезі



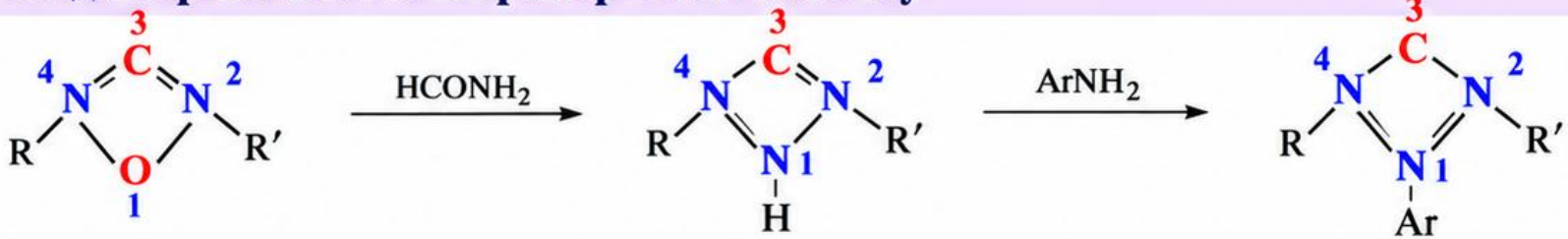
2 X = O, S болатын туындылардан циклдену



3 Этил эфирі арқылы аралық өнім түзілуі және циклдену



4 Оксадиазолдан триазолға және арилтриазолға айналу



ТРИАЗОЛДАР → *6p*-электрондық ароматты жүйелер

SE → N немесе C атомдары бойынша жүреді

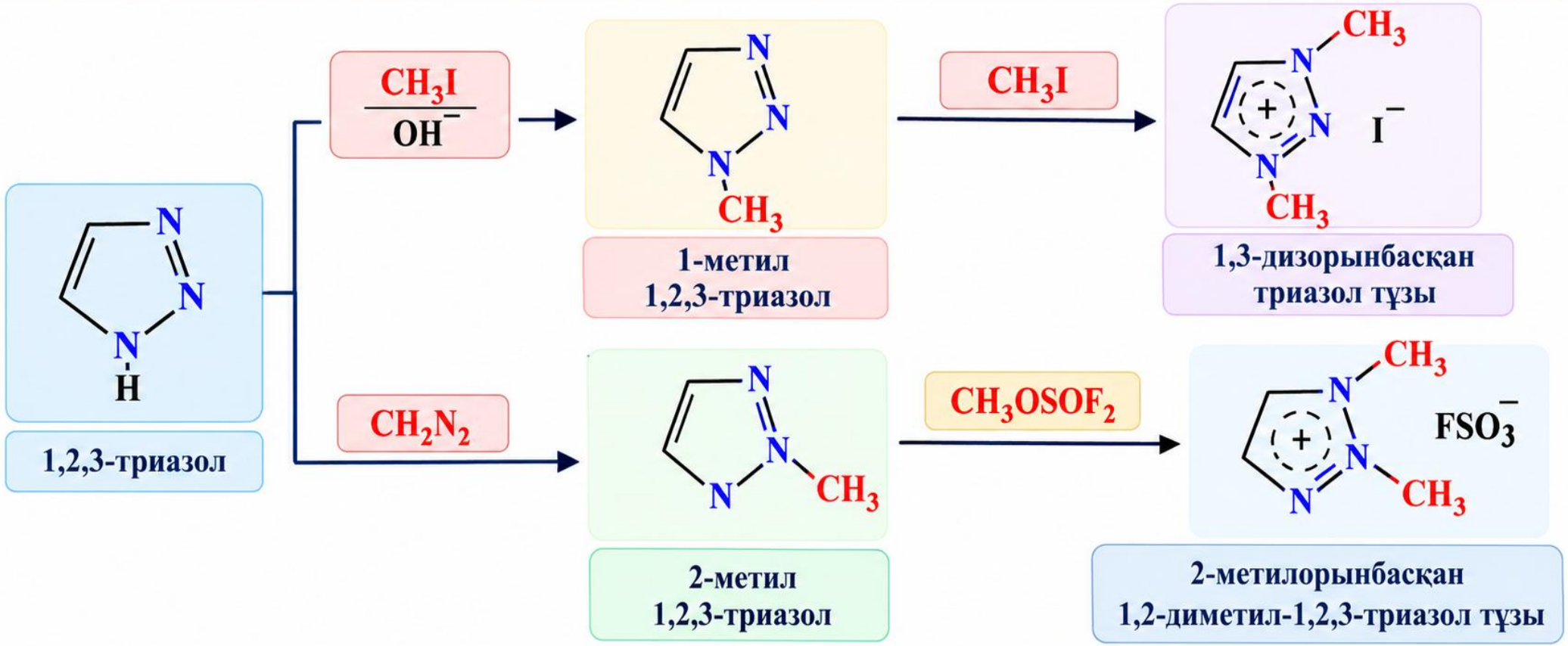
- алкилдеу
- ацилдеу

1,2,3-Триазол және 1-орынбасқан 1H - 1,2,3-триазол → алкилгалогенидтер, диметилсульфат, диазометанмен алкилденеді, Манних реакциясына түседі

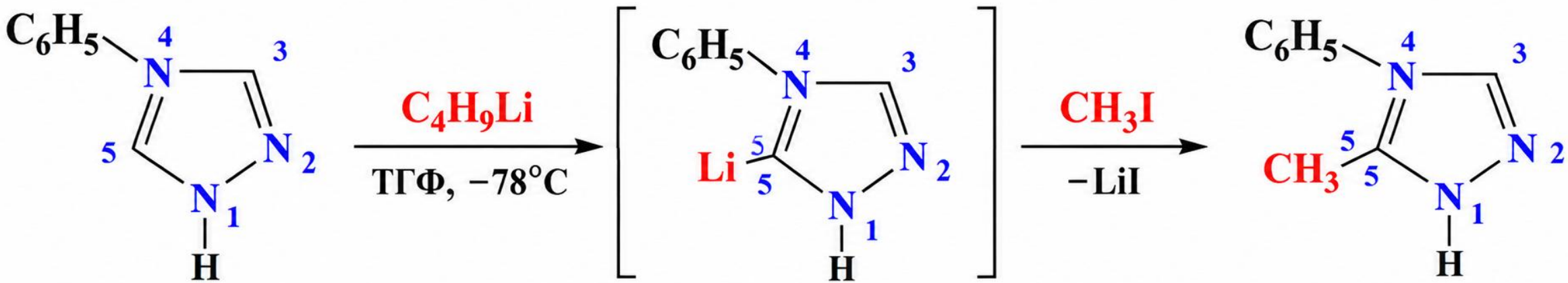
1,2,3-Триазол және 1-орынбасқан 1H - 1,2,3-триазол → **метилденеді**

- 1-орынға CH_3I Ag- немесе Tl-тұздарымен
- II-орынға сілтілік ортада CH_2N_2

Күшті метилдеуші реагенттер әсерінен 1-метил 1,2,3-триазол жеңіл метилленіп, ары қарай 1,3-дизорынбасқан триазол тұзын, ал ия; 2-метилорынбасқан 1,2-диметил-1,2,3-триазол түзеді.



N-орынбасқан 1,2,4-триазолдар C_4H_9Li және CH_3I әсерінен C-метилденеді



N-фенил-1,2,4-триазол

N-фенил-5-метил-1,2,4-триазол

Триазолдар қолданылуы

1. **1970** жылдардан бастап Ресейде колданылған триазолдар тобының алғашқы фунгицидтерінің бірі – **триадимефон**.

2. Триазол тобының фунгицидтері ескірген бензимидазолдарды алмастырды және бірегей әсер ету механизмінің, сондай-ақ белсенділіктің кең ауқымының аркасында ең көп сатылатын фунгицидтерге айналды.

3. **Триадимефон** (Байер компаниясы) – осы топтағы алғашқы фунгицид – 1970 жылдары сатыла бастаған кезден бастап, агрохимиялық компаниялар 40 түрлі триазол туындыларын коммерцияландырды.

4. Ең танымал **дифеноконазол, тебуконазол** және **эпоксиконазол.**

5. Триазолдар тобын белсенді зерттеу көптеген заттардың агрокомпаниялардың өсімдіктерді корғау жүйелерінде жетекші болуына әкелді. **Тебуконазол** (Байер) және **дифеноконазол** (Сингента) ең көп сатылатын 10 ДП тізіміне енді – олардың сатылымы 2008 жылы сәйкесінше **354** және **210 миллион долларды** құрады.

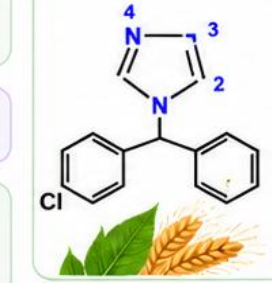
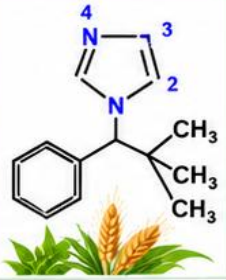
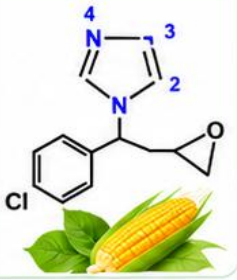
6. **Эпоксиконазол** (БАСФ) – компанияның ассортиментін құрайтын маңызды өнімдердің бірі. Зерттеулер көптеген триазол тобының жоғары биологиялық белсенділігін растады. Триазолдар арасында әр түрлі белсенді формалар (гербицидтер, фунгицидтер, инсектицидтер, өсімдіктердің өсуін реттегіштер) перспективалы дәрілік және пестицидтік препараттарды іздеу жалғасуда.

1970 → **2008**

Триадимефон сатыла бастады

Сатылымы: **354** және **210 млн доллар**

Ең танымал триазолдар

Дифеноконазол	Тебуконазол	Эпоксиконазол
		



Өсімдіктерді корғау



Фунгицидтік белсенділік



Жоғары биологиялық белсенділік

Триазолдар

Фунгицид

"fung" - саңырауқұлақ," cide " – қысқарту, жою. Саңырауқұлақтарды жоятын құралдар. Сонымен қатар дақылдардың басқа жұқпалы ауруларына қарсы тиімді заттарды да қамтыды.

Гербицид

екі сөздің тамырынан тұратын өсімдіктерді қорғаудың химиялық құралдарының жалпы әлемдік тәжірибеде қабылданған ұжымдық атауы- шөп-өсімдік және cide-жою. Термин шамамен 1944 жылы қолданысқа енгізілді.

Өсімдік өсуін реттеуші

N-орынбасқан 1,2,4-триазол,
3-арил-1,2,4-триазол

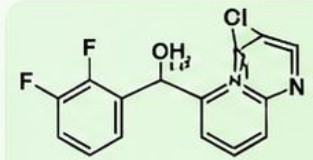
инсектицид

зиянды жәндіктерді жоюға арналған химиялық немесе биологиялық шыққан зат (немесе заттар қоспасы).

3-амино-1-карбоалкокси-1,2,4-триазол;
3-(α-окси-4-хлорбензил)-амино-1,2,4-триазол;
3-окси-1,2,4-триазол;
3-трифторметилтриазол;
1-арил-4алкил-1,2,4-триазол

Фунгицидтер

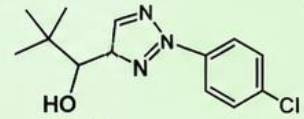
1. **Флутриафол** – базидиалды және марсупиалды саңырауқұлақтарға қарсы жүйелі фунгицид. Эргостерол биосинтезінің тежелуін тудыру арқылы ол жасуша мембранасының түзілуін және мицелий гифаларының дамуын бұзады. Сондай-ақ фумигантты әсерге ие, әсіресе ұнтақты саңырауқұлақтарға қатысты.



Флутриафол



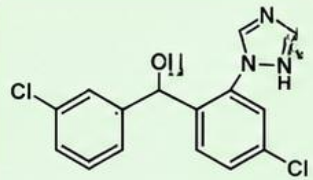
2. **Тебуконазол** – фитопатогендік жасуша мембраналарындағы эргостерол биосинтезін тежейді, С-14 орында деметилденуді тежейді. Алынған D5 стеролдар метаболизмге де әсер етеді және осы арқылы тебуконазол басқа триазолдардан ерекшеленеді.



Тебуконазол



3. **Тетраконазол** – дәнді дақылдар мен асқабақ дақылдарының ұнтақты көгеруіне, алма қотырына, арпаның топты дақтарына және басқа ауруларға қарсы барлық триазолдардың ішіндегі ең тиімдісі. Стерол биосинтезін тежейді. Сондай-ақ бұл түрінде қияр ұнтақты зең мен бидайдың қоңыр тотына қарсы әрекет етеді. Прошконазол генеративті мүшелерге қарағанда саңырауқұлақтардың вегетативті мүшелері үшін фунгицидті, бірақ споранның пайда болуын тежейді. Күздік бидайдың жалау жапырақтарындағы фотосинтездің қарқындылығын арттырады.



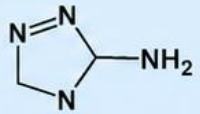
Тетраконазол



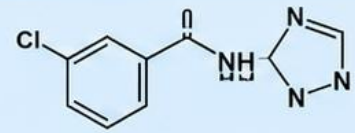
Гербицидтер

- амитрол (3-амино-1,2,4-триазол);
- N-карбамоилтриазол;
- 3,5-диамин-4-N-замещенный 1,2,4-триазол;
- 3-ацетамно-1,2,4-триазол;
- орынбасқан бензотриазол;
- пиразолилтриазол;
- Триазолпиримидин туындылары (триазолпиримидин);
- ацеталид;
- Триазол тортіншілік тұзы;
- N-фенил-триазалипон;
- триазолипон;
- сульфониламинокарбонилтриазолинон.

Металлорганикалық кешендерде лигандтар, оптикалық ағартқыштар, пластификаторлар, коррозия ингибиторлары, гербицидтер (Азафенидин), катализаторлар үшін жартылай өнімдер ретінде қолданылады.



Амитрол
(3-амино-1,2,4-триазол)



Азафенидин



Триазолдар

азолдар класына жататын **фунгицидтердің** үлкен тобы



1. Бұл препараттар өсімдік ауруларының дамуының **алғашқы кезеңдерінде**, сондай-ақ **профилактикалық мақсаттарда** қолданылады.
2. Ауыл шаруашылығы дақылдарының **әртүрлі ауруларының қоздырғыштарына қарсы тиімді**. Бұл тұрақты термиялық және гидролитикалық химиялық қосылыстар.
3. Олар **сулы ортада аз ериді** және әртүрлі органикалық еріткіштерде жақсы ериді.



Триазолдар **алыш-алу шараларына** және өсімдік ауруларының дамуының **алғашқы кезеңдерін емдеуге** арналған фунгицидтер ретінде қызмет етеді. Көбінесе олар ауру туғызатын споралардың пайда болуын тежейді, осылайша аурудың таралуын әлсіретеді. Бірақ егер жұқтырған фитопатогенді өсімдіктерде споралар пайда бола бастаса, онда мұндай фунгицидтер тиімсіз.



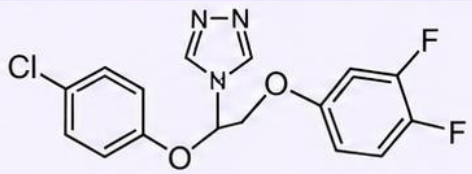


Фитопатогенді саңырауқұлақтарға ену арқылы триазолдар **олардың өсуін бұзады** және біраз уақыттан кейін олар **өледі**.



Триазолдар
негізіндегі ауылшаруашылығында қолданылатын препараттар

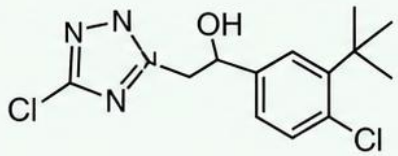
Дифеноконазол



- Жапырақ дақтары, ұнтақты саңырауқұлаққа қарсы
- Бидай, арпа, жеміс дақылдары



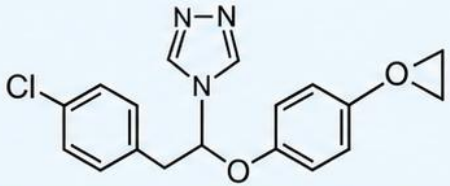
Тебуконазол



- Фитопатогендік саңырауқұлақтарға қарсы
- Бидай, арпа, жүгері және басқа дақылдар



Эпоксиконазол



- Дәнді дақылдардағы ұнтақты саңырауқұлақ, тот және басқа да ауруларға қарсы
- Бидай, арпа, қант қызылшасы және майлы дақылдар



Триазолдар тобын **белсенді зерттеу көптеген** заттардың агрокомпаниялардың өсімдіктерді қорғау жүйелерінде жетекші болуына әкелді.



Зеңге қарсы препараттар

Триазолдар

Альбаконазол
Эфинаконазол
Эпоксиконазол
Флуконазол
Исавуконазол
Итраконазол
Позаконазол
Пропиконазол
Равуконазол
Терконазол
Вориконазол









Флуконазол синтезі

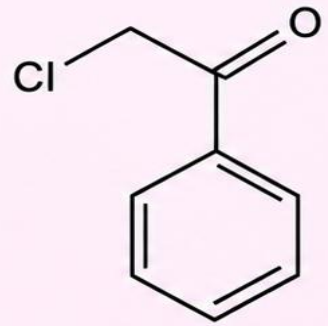
1 1,3-дифторбензол



$ClCH_2COCl$

$AlCl_3$

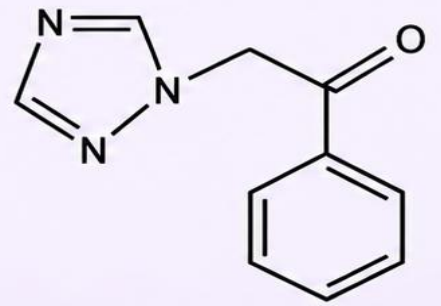
2 2-хлор-1-фенилэтанон



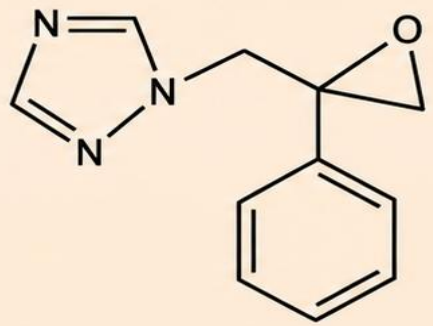
1,2,4-Triazole

EtOAc

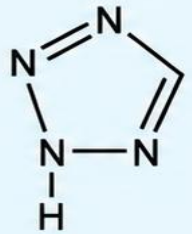
3 1-(1,2,4-триазолил)-2-хлор-1-фенилэтанон



4 Эпоксидтік қосылыс



+



Trimethyl Sulfoxonium Iodide

5 Флуконазол

(Fluconazole)

