

# Politechnika Gdańska realizuje projekt dofinansowany z Funduszy Europejskich „Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Gdańskiej”

Celem projektu jest podniesienie jakości kształcenia na studiach II i III stopnia, zwiększenie efektywności zarządzania Politechniką Gdańską oraz podniesienie kompetencji kadr.

**Dofinansowanie projektu z UE:** 28 905 073,51 zł  
POWR.03.05.00-00-Z044/17



Unia Europejska  
Europejski Fundusz Społeczny





# Herbicydy



**Fundusze Europejskie**  
Wiedza Edukacja Rozwój



**Rzeczpospolita  
Polska**

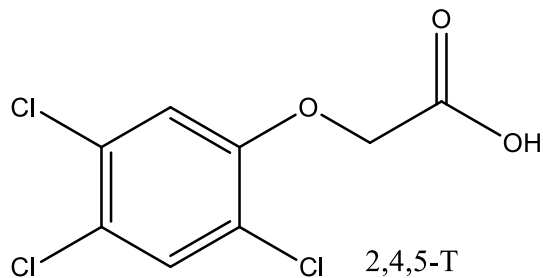
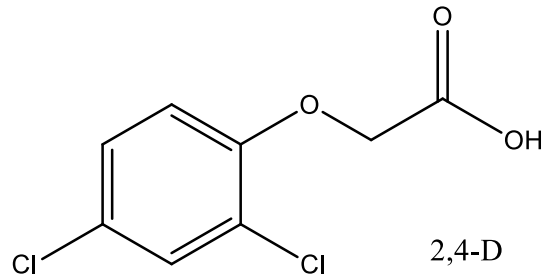
**Unia Europejska**  
Europejski Fundusz Społeczny



# 2,4-D

# 2,4,5-T

# (Agent Orange)

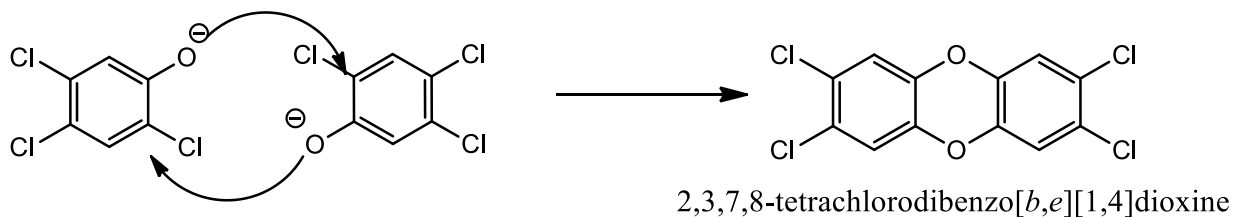
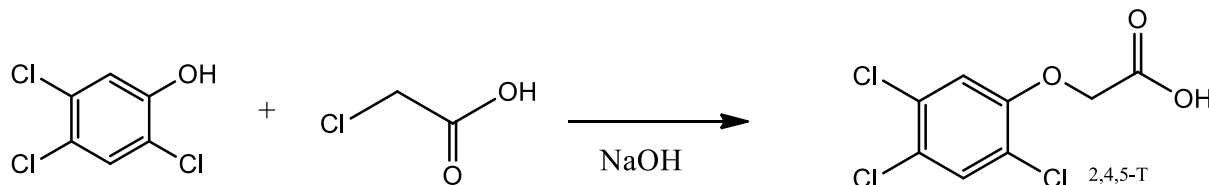
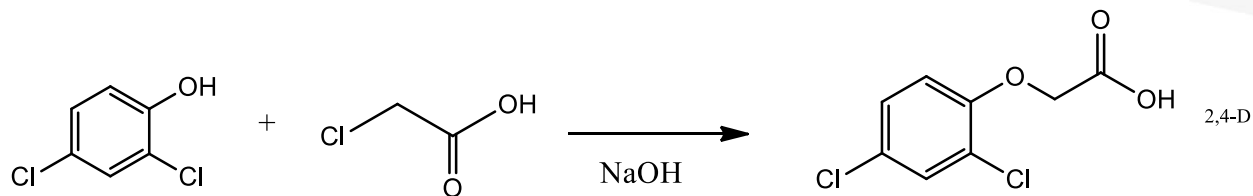


2,4-D jeden z najstarszych herbicydów  
Szybki czas rozpadu w glebie  
2-16 dni okres półtrwania

Syntetyczne auksyny, hormony wzrostu roślin  
Mniej toksyczny w stosunku do traw  
Używany jako defoliant (zrzucanie liści)  
Podczas wojny wietnamskiej 1962-1975



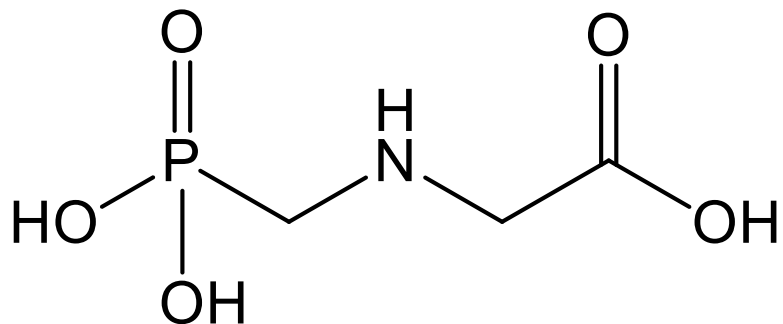
# Synteza 2,4-D i 2,4,5-T



Zanieczyszczenie powstające  
w przypadku przekroczenia temp procesu technologicznego  
teratogenne, kancerogenne



# Glifosat



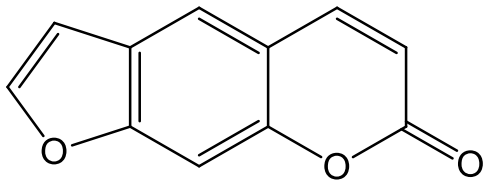
2-((phosphonomethyl)amino)acetic acid



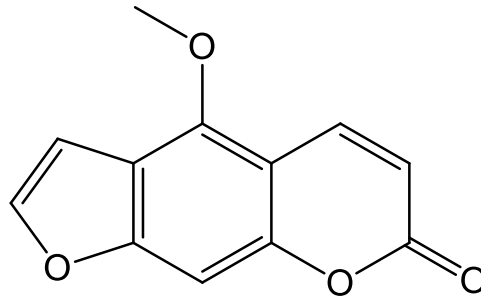
Nazwy handlowe glifosatu: Agrofarm Glyfosat , Dominator 360 SL, Glifocyd , GlifoMax , Huragan, Kiler, Klinik, Klinik Duo, Roundup , Taifun

Hamuje działanie syntazy 5-enolpirogroniano-szikimowo-3-fosforanowej EPSPS (synteza fenyloalaniny, tyrozyny, tryptofanu)

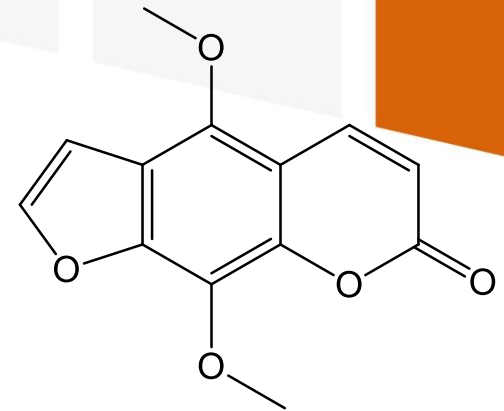
Nietoksyczny dla zwierząt,  
dla szczura LD<sub>50</sub> = 4320 mg/kg



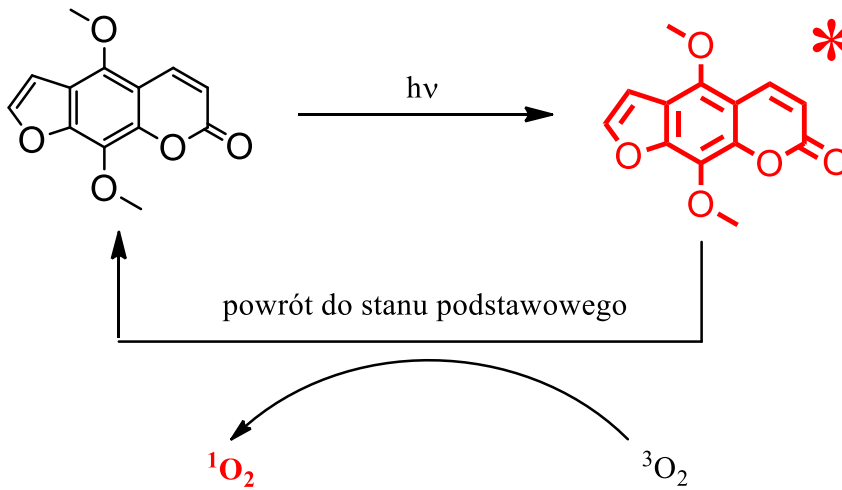
Psolaren



Bergapten

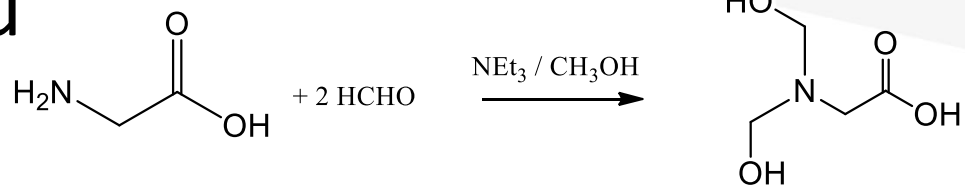


Isopimpelina

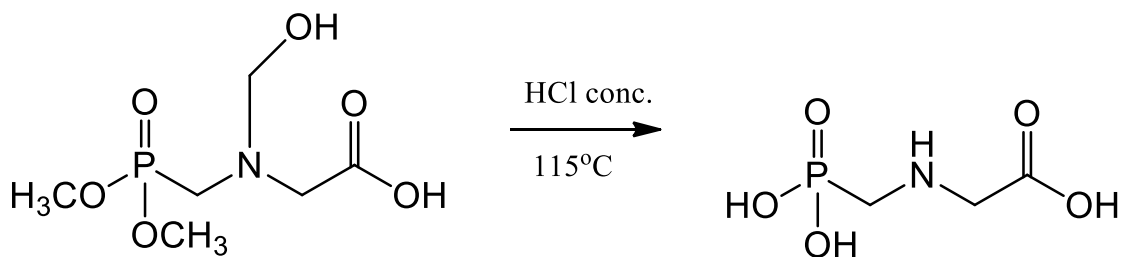
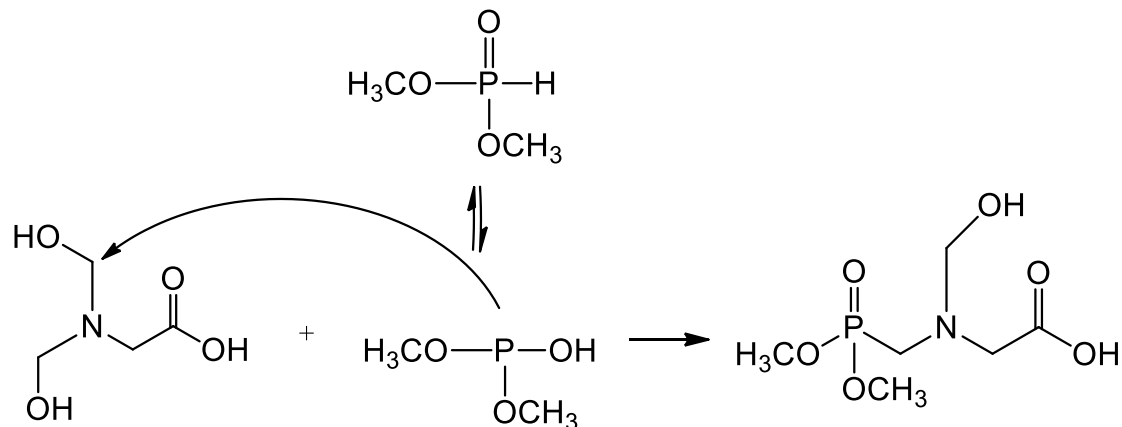


Mechanizm fotouczulania  
furanokumarydami

# Synteza Glifosatu



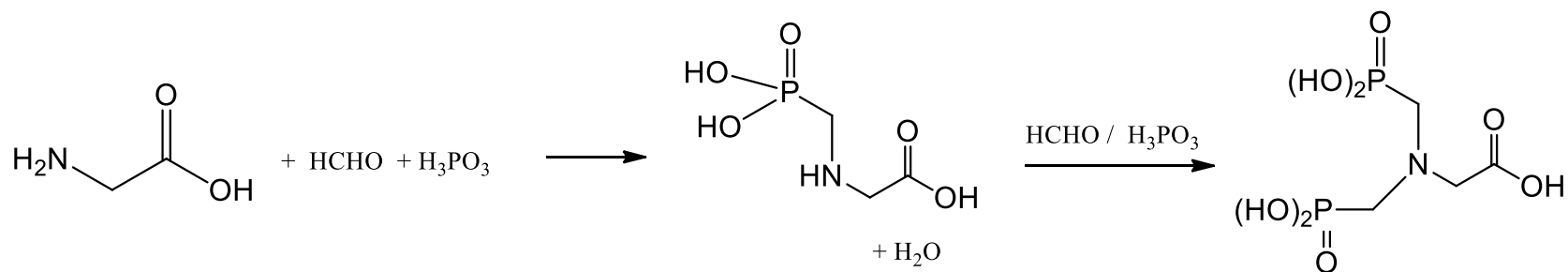
bis-hydroksymetyloglicyna



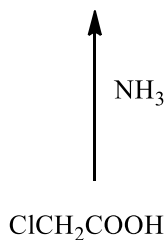
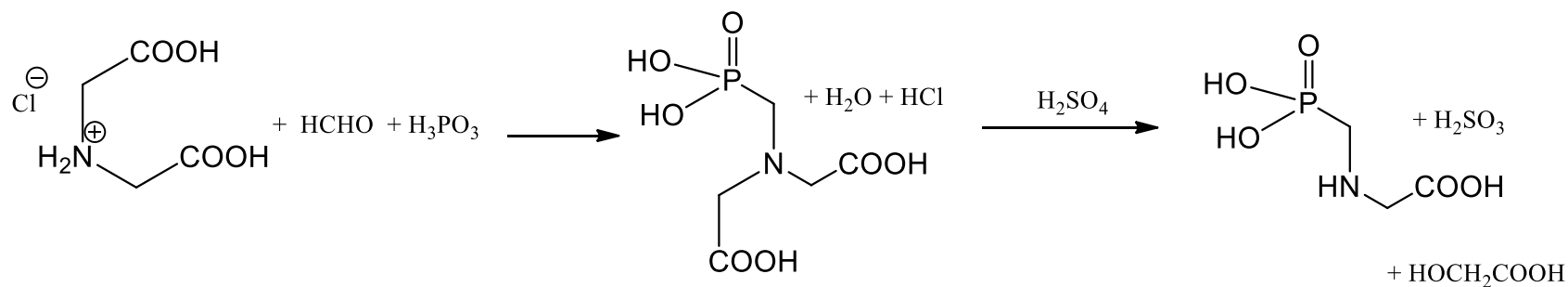
Patent 1984

Alkaloida Chemical Works of Hungary

# Synteza Glifosatu



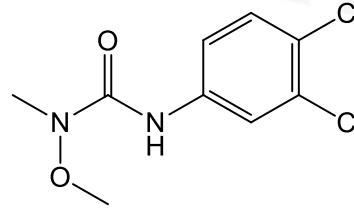
## Synteza z wykorzystaniem kwasu iminodioctowego



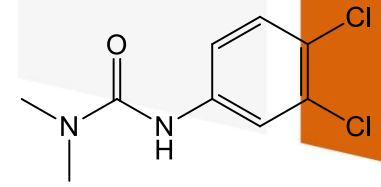
Kwas 2-((fosfonometylo)amino)octowy jest słabo rozpuszczalny w wodzie <1.5%. Preparat stosowany jest jako sole amoniowe sodowe lub potasowe. 600 000 ton roczne zużycie (2008)



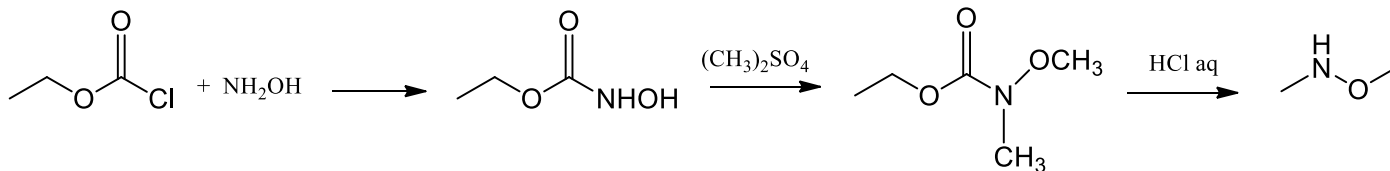
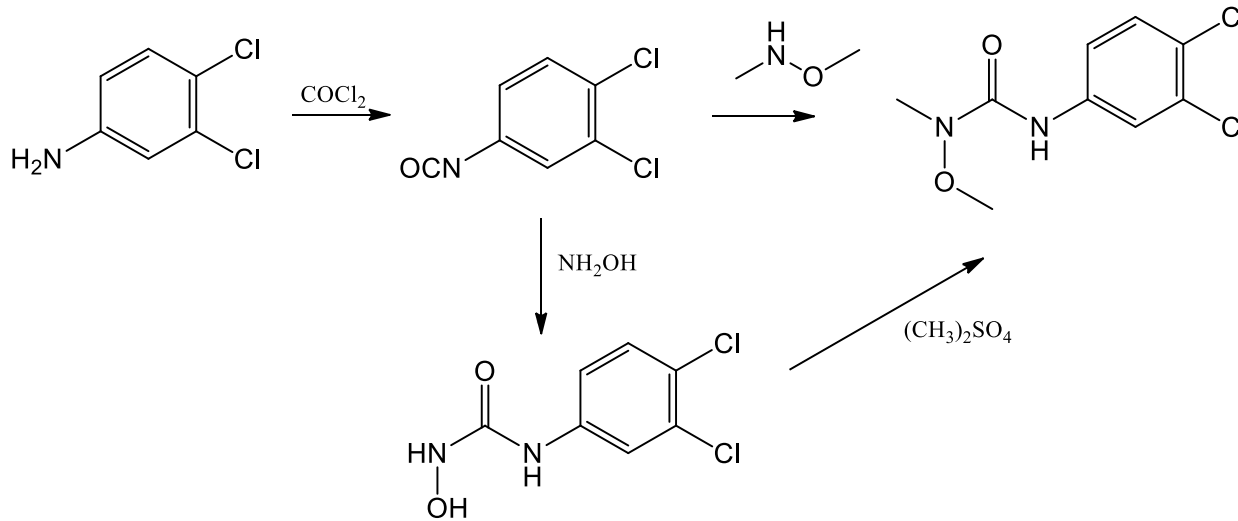
# Herbicydy pochodne mocznika



Linuron



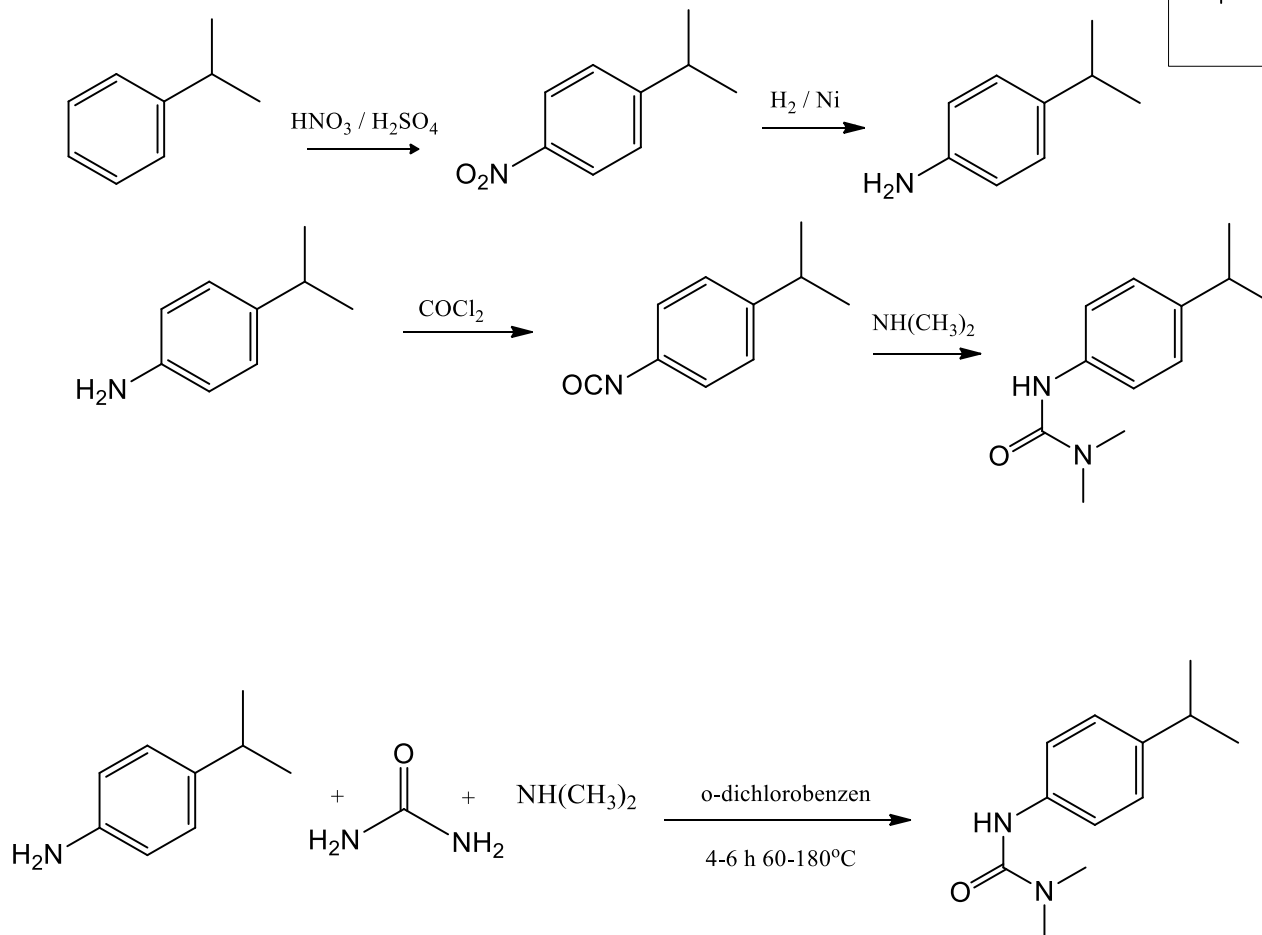
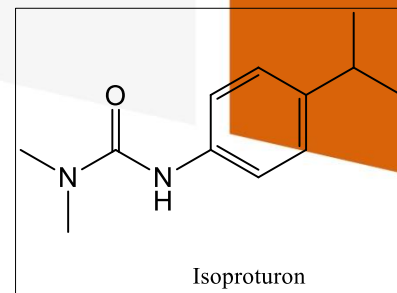
Diuron



Linuron dawka śmiertelna LD50 dla szczura 1-2.25 g / kg

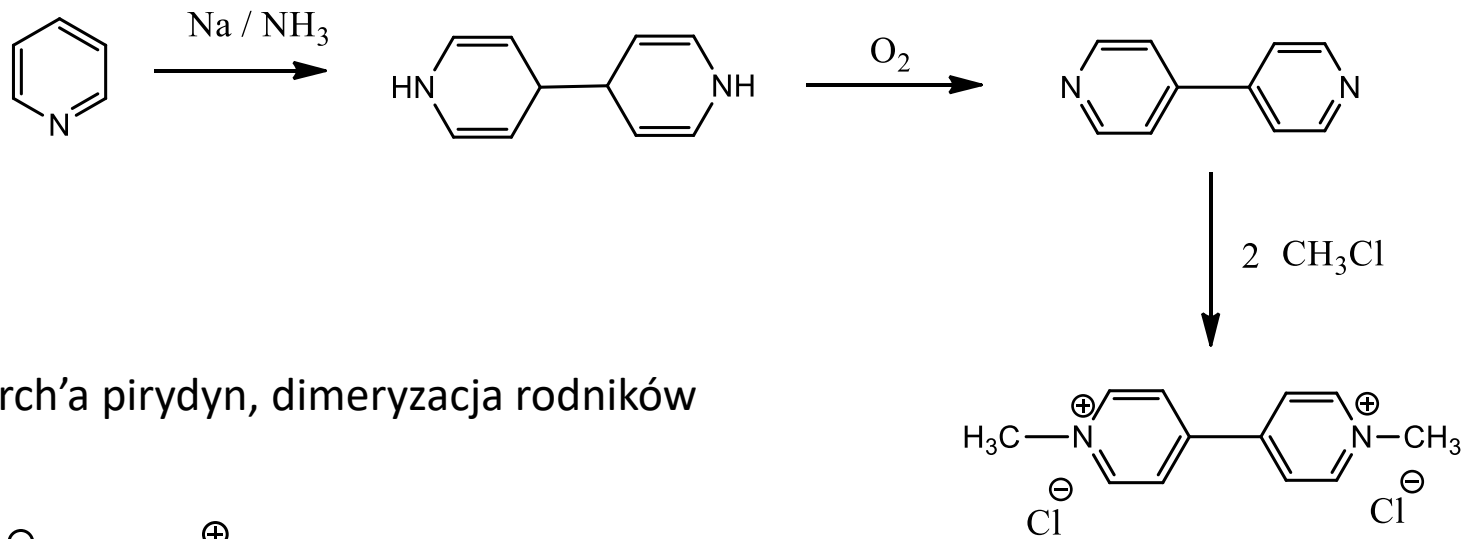
Herbicydy selektywne  
Inhibitory fotosyntezy

# Herbicydy pochodne mocznika - Isoproturon

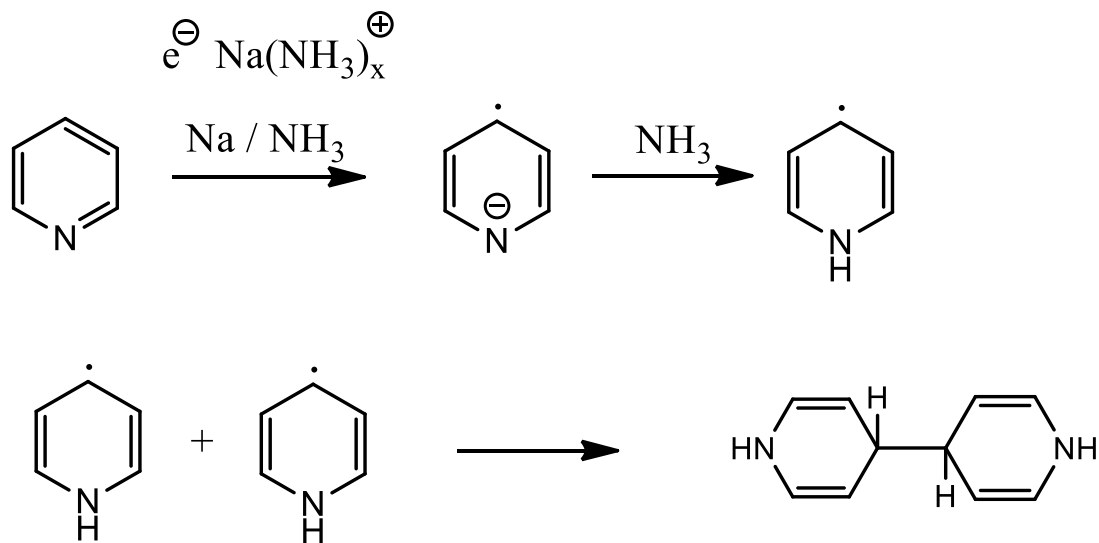


US 4,814,499; metoda alternatywna  
Przejściowo powstaje N-kumylomocznik

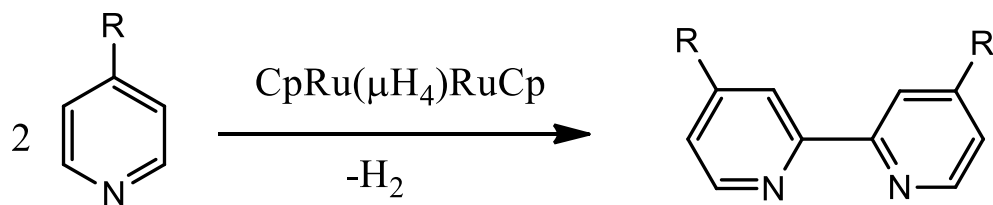
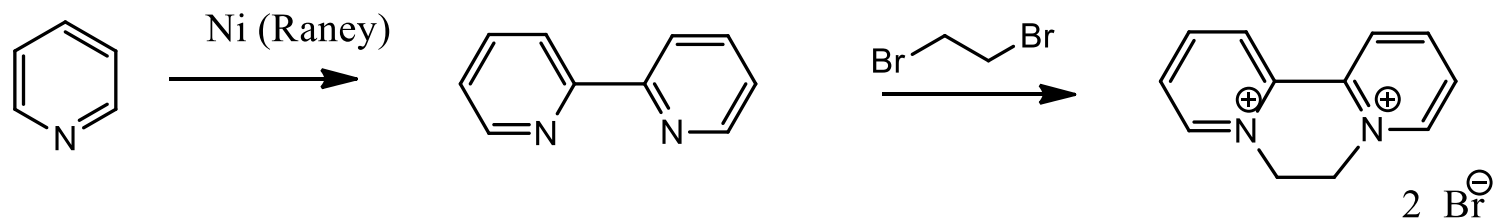
# Paraquat



Redukcja Birch'a pirydyn, dimeryzacja rodników



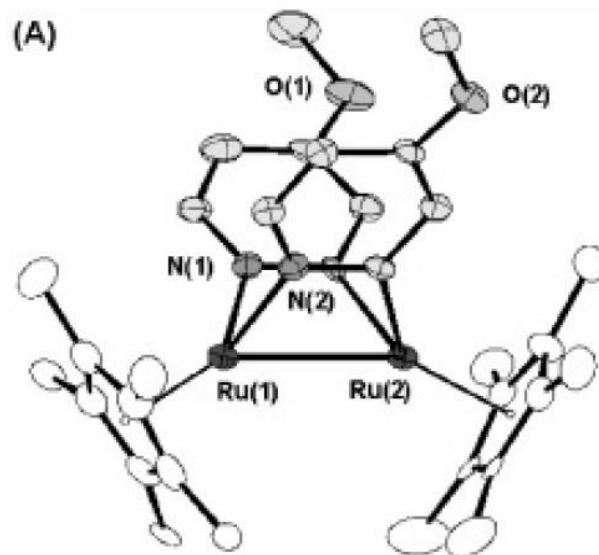
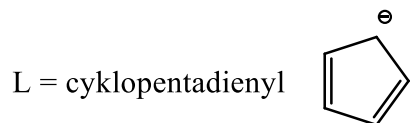
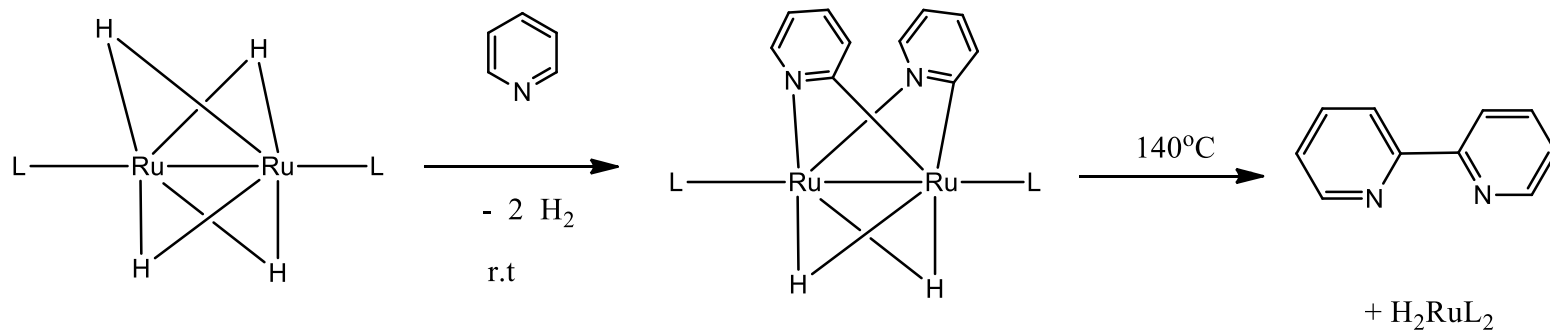
# Diquat



Podobny efekt daje zastosowanie kompleksów rutenu

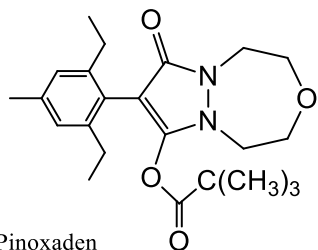


# Diquat



Struktura krystalograficzna dirutenowego kompleksu z 4-metoksypirydyną  
*J. AM. CHEM. SOC.* (36), 2007, 11007

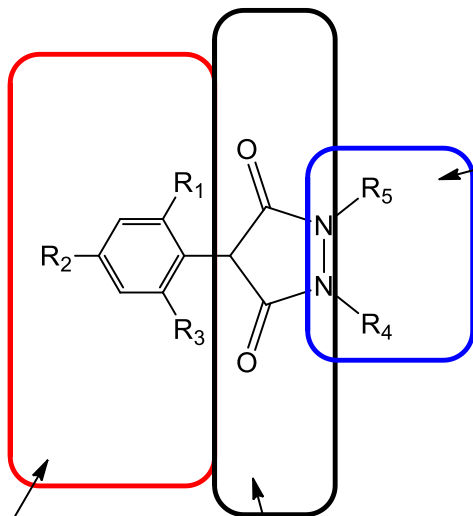
Pinoxaden



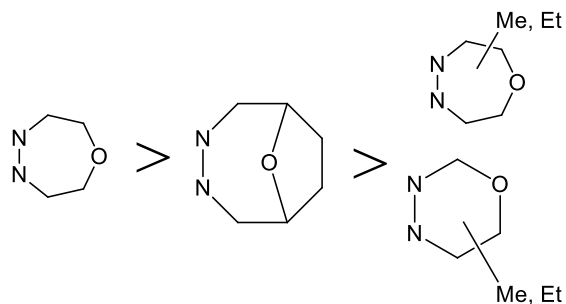
Pinoxaden

## Zależność struktura - aktywność

Inhibitor acetylo CoA karboksylazy  
Stosowany przeciw trawom w uprawach  
Zahamowanie wzrostu w ciągu 48h,  
całkowite usychanie 3-5 tygodni



5,6,7-członowe pierścienie z heteroatomem



Konieczne dla aktywności podstawienie w  
pozycjach 2,4,6

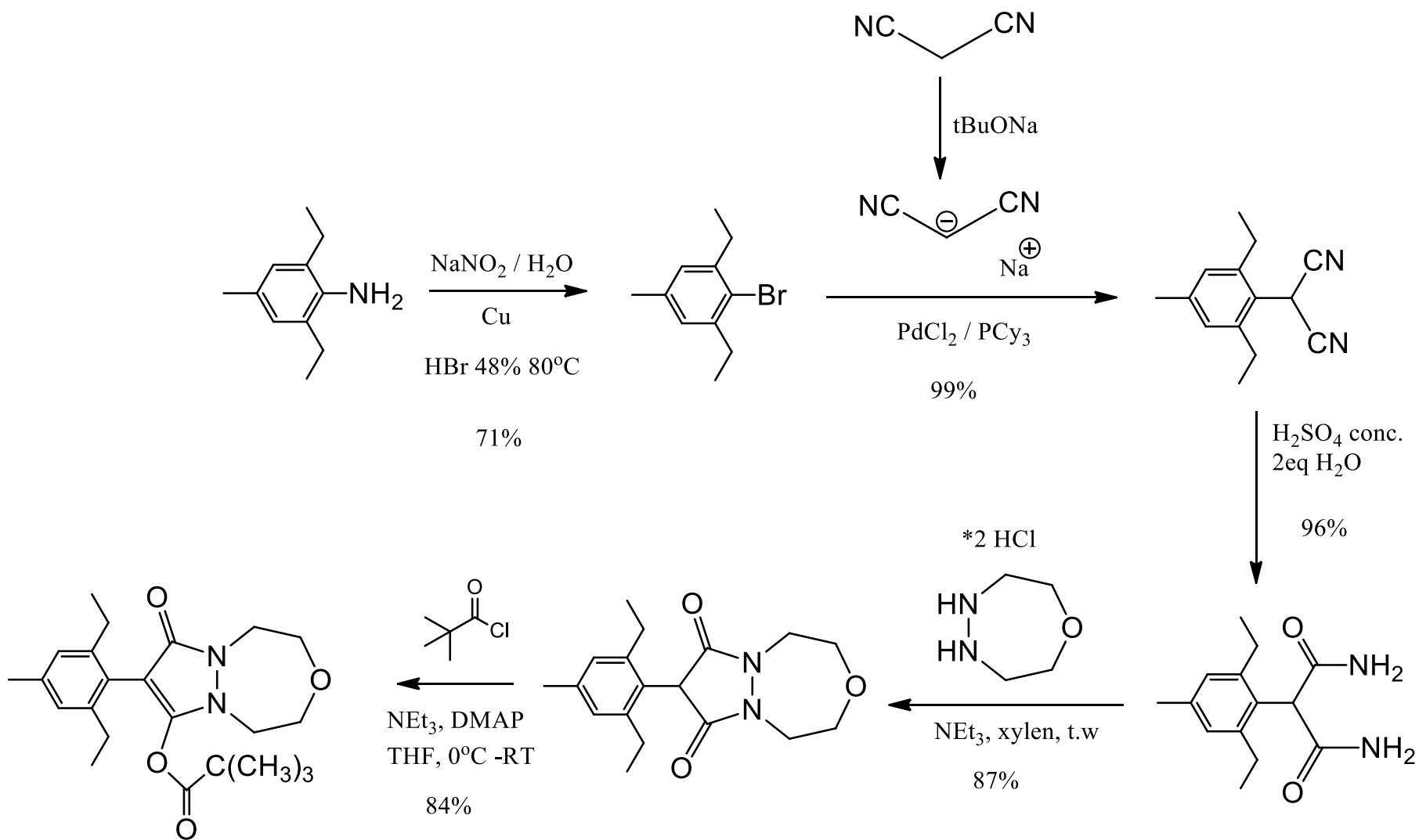
R1 = metoksył > etynyl > etyl > metyl > propyl

R2 = fenyl > metyl > etyl > halogen

R3 = etyl > etynyl > metyl

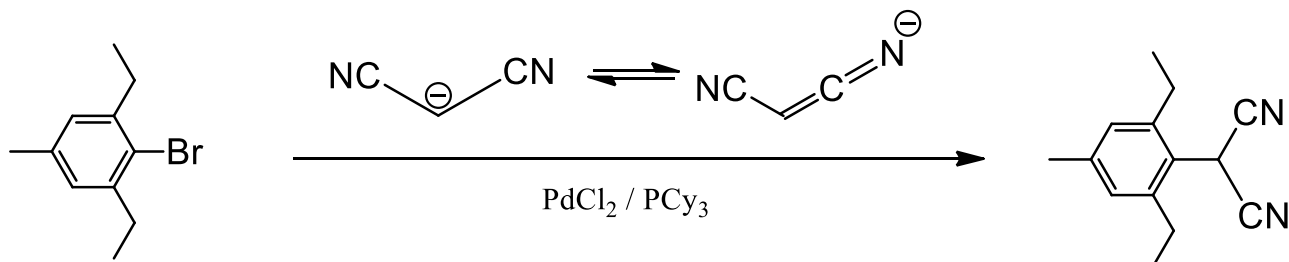
Brak możliwości znaczących modyfikacji w tym fragmencie  
Ester piwalowy jako pro-pestycyd

# Pinoxaden - synteza

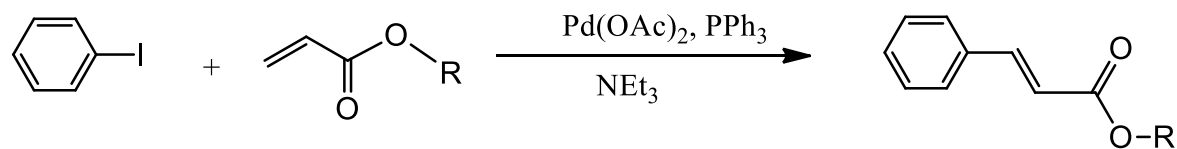
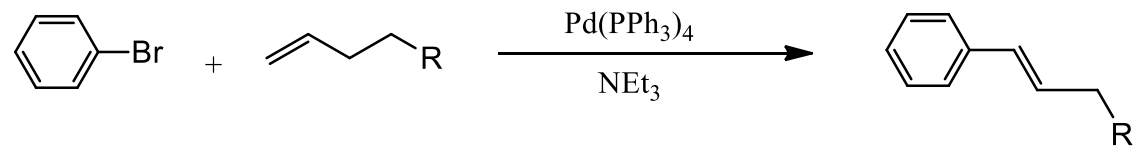


Pinoxaden

## Reakcja Buchwalda-Hartwiga

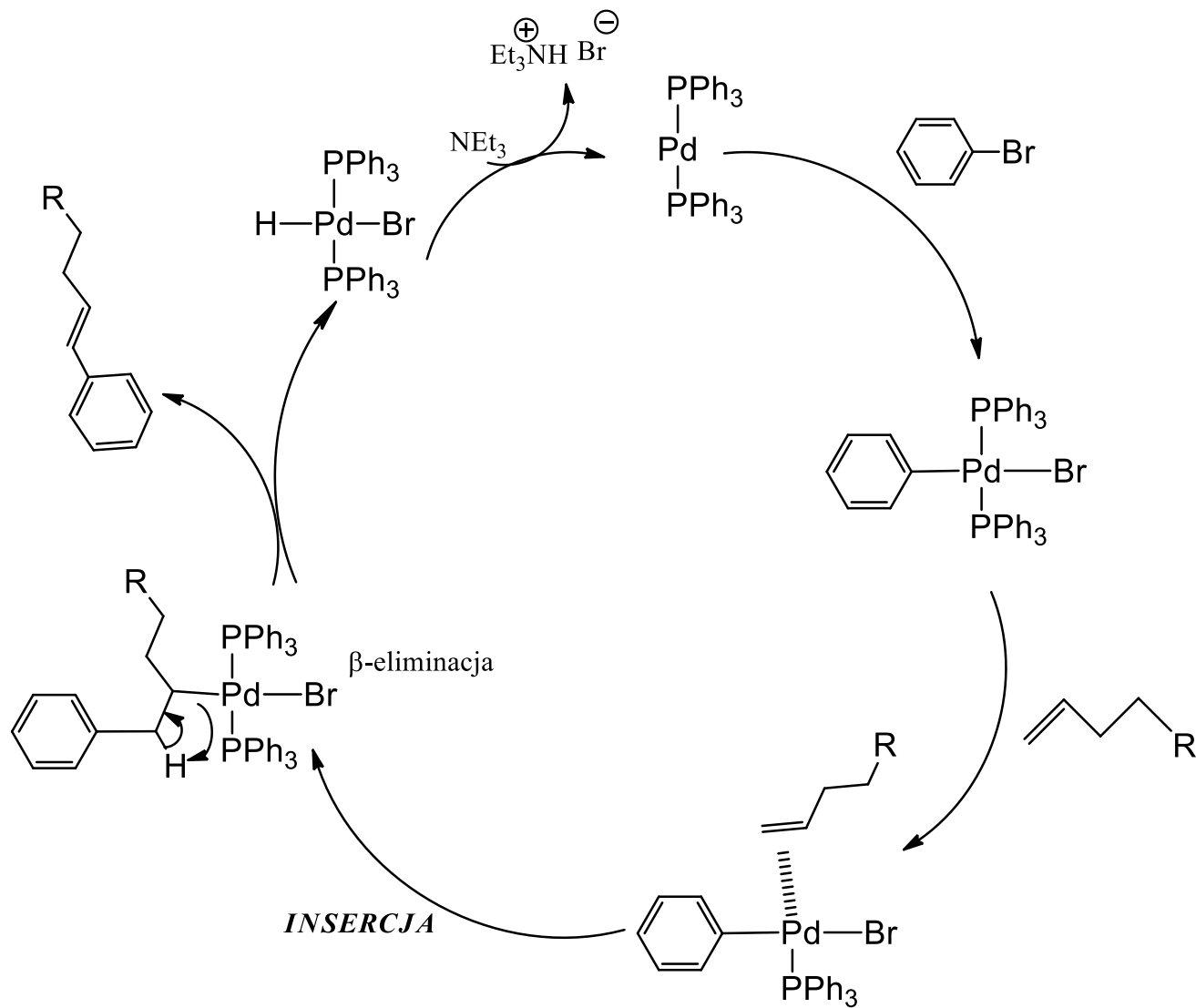


## Reakcja Heck'a

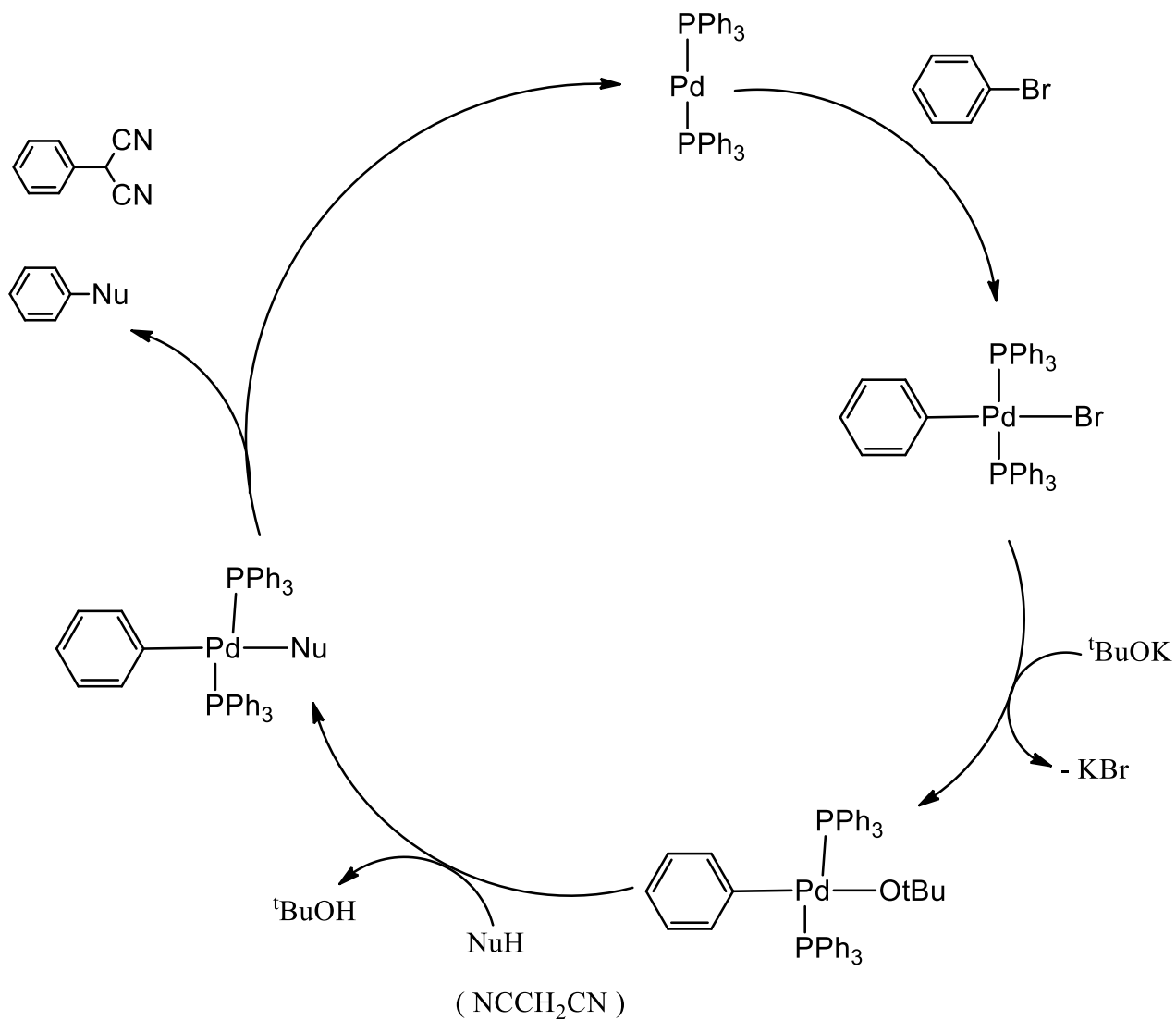




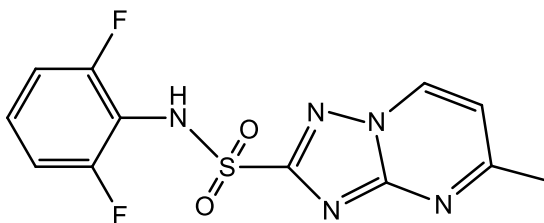
# Mechanizm reakcji Heck'a



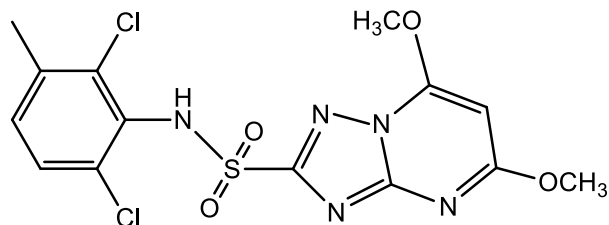
# Mechanizm reakcji Buchwalda - Hartwiga



# Triazolopirimidynowe sulfonoamidy

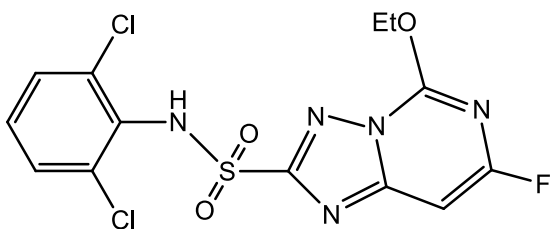


Flumetsulam

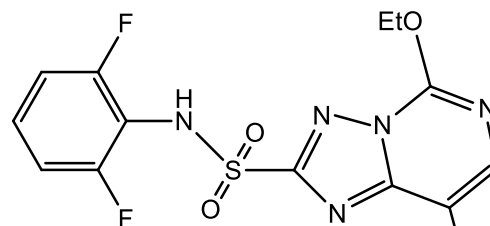


Metosulam

triazolo[1,5-a]pirimidyny

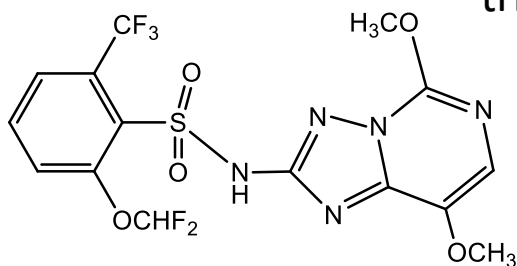


Diclosulam



Florasulam

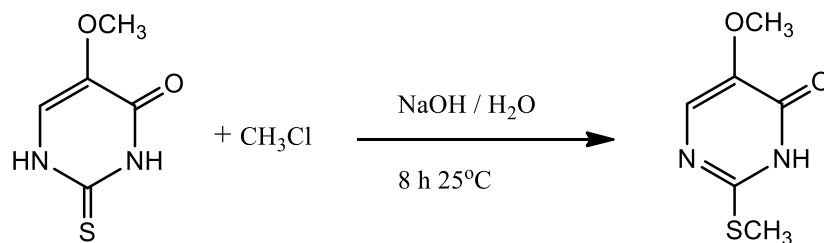
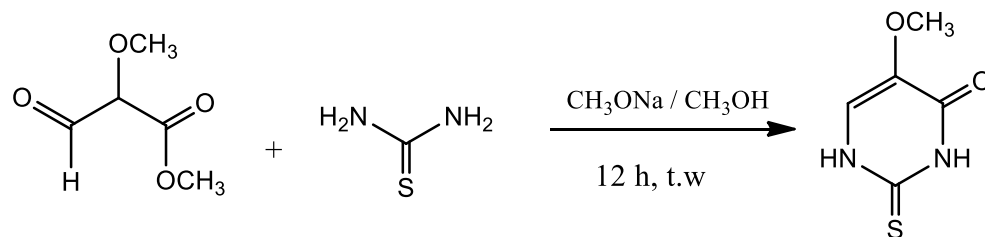
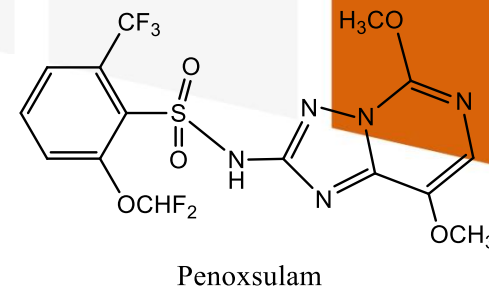
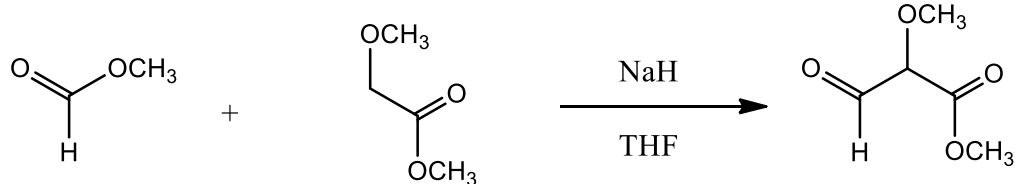
triazolo[1,5-c]pirimidyny



Penoxsulam

Opracowane na początku lat 80  
Selektywne herbicydy  
Stosowane do odchwaszczania upraw ryżu

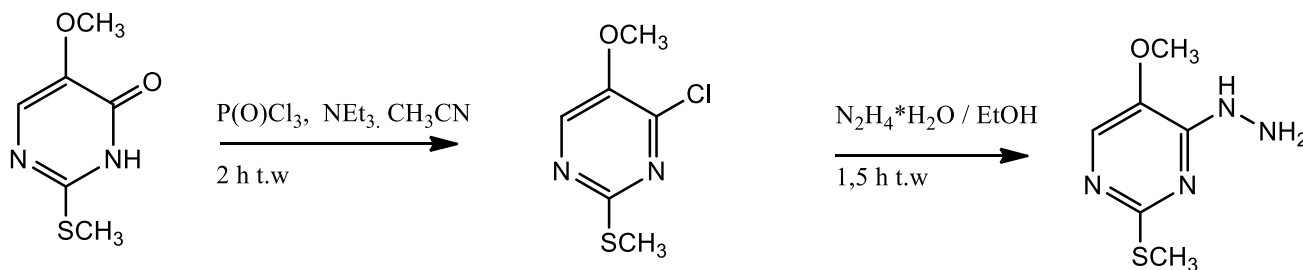
# Otrzymywanie penoxsulamu



Patent CN103232453 A

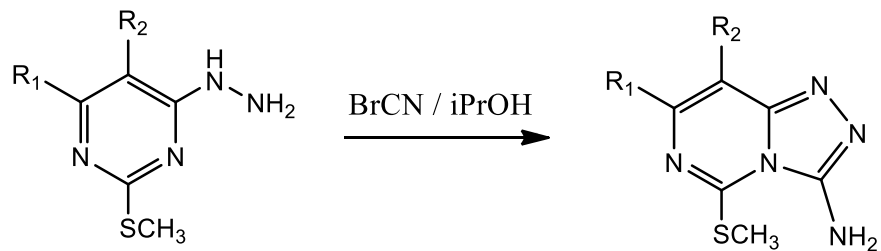
Wynalazcy:

[高金胜](#), [周金枝](#), [牛立中](#), [姚林山](#), [宫焯](#)

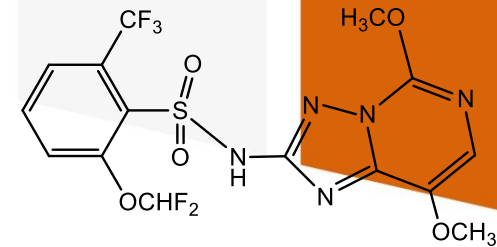
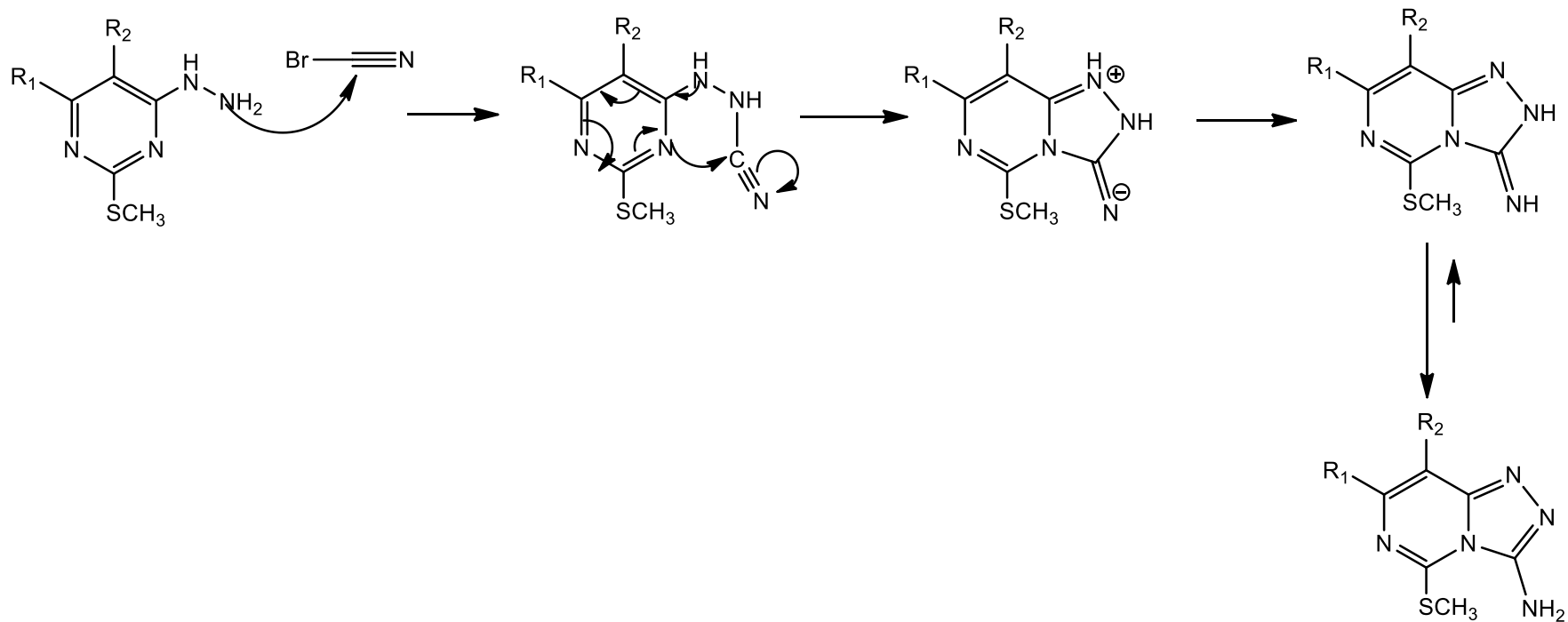




# Otrzymywanie penoxsulamu

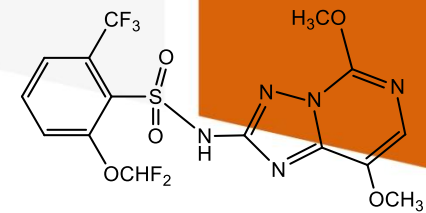


$R_1 = H, R_2 = OCH_3$

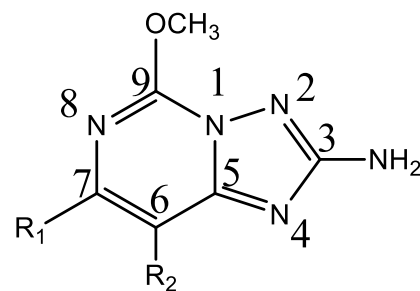
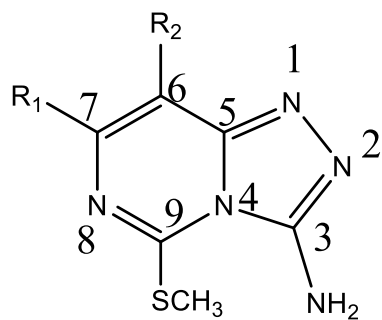
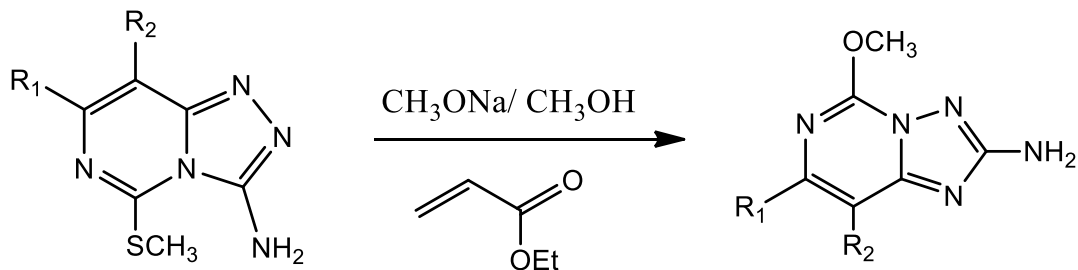


Penoxsulam

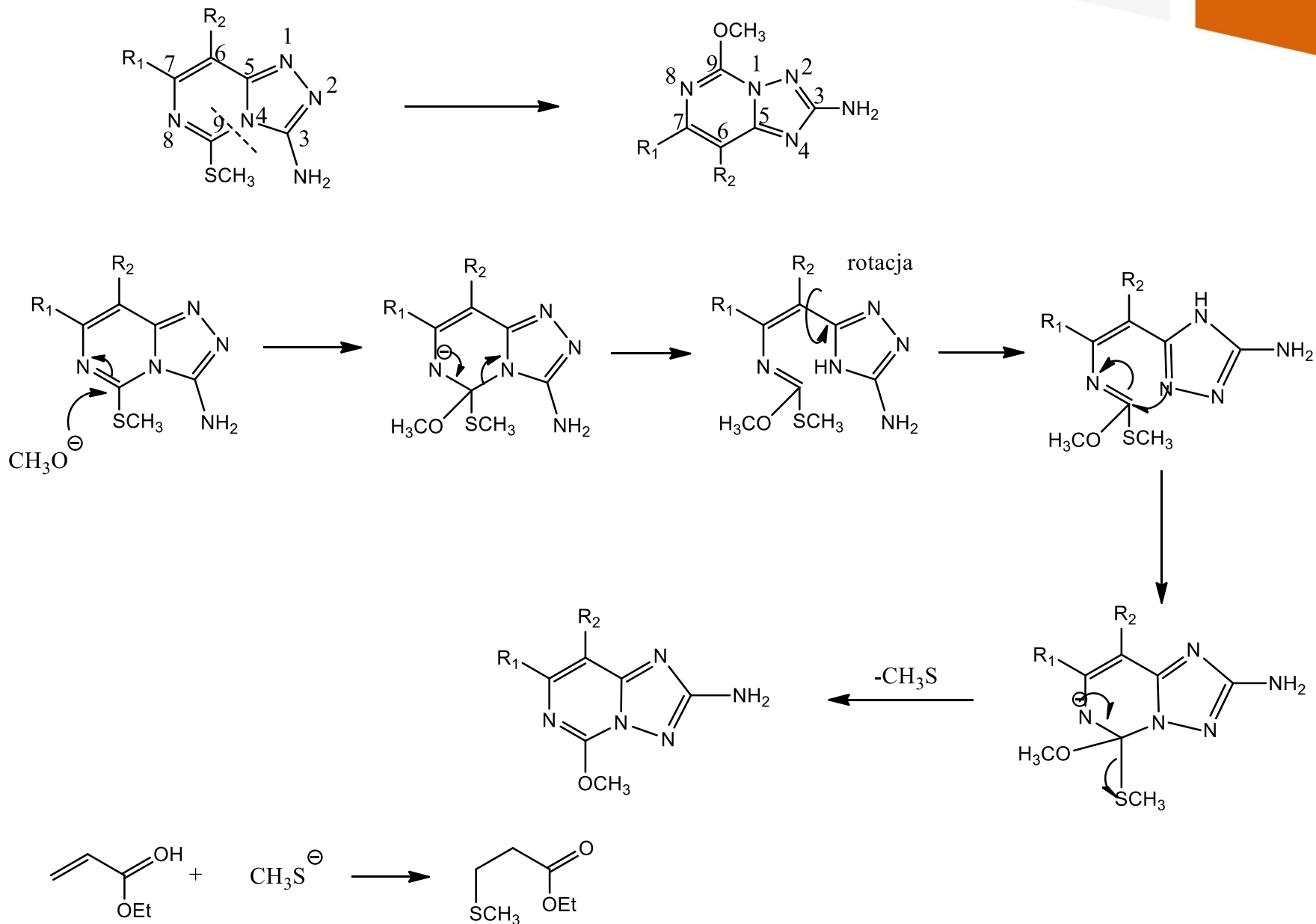
# Otrzymywanie penoxsulamu



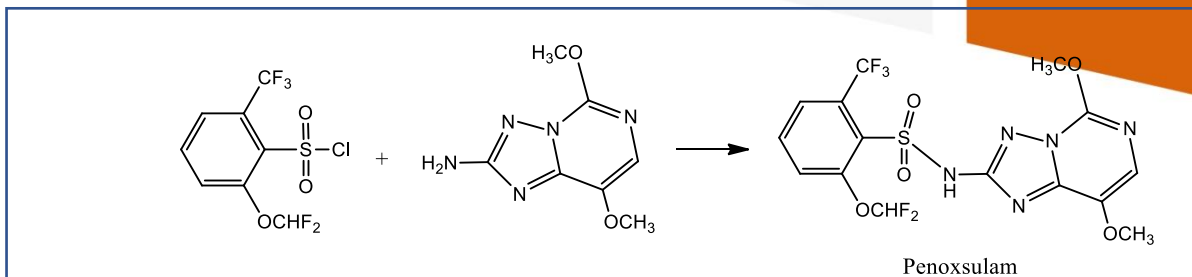
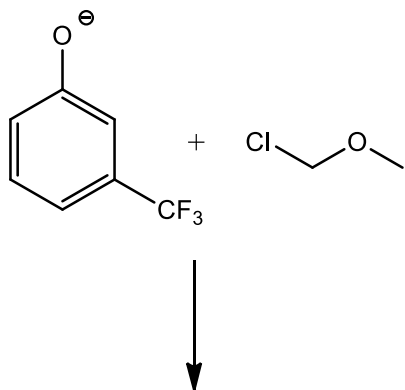
Penoxsulam



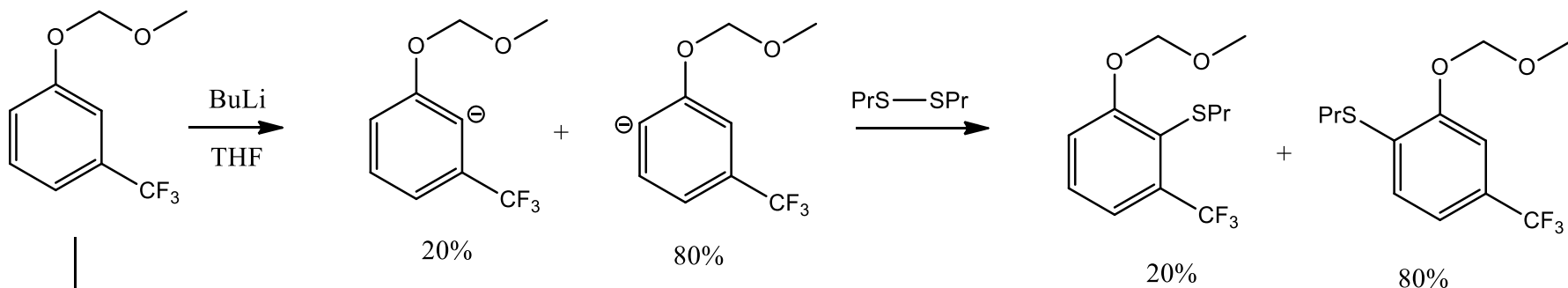
# Otrzymywanie penoxsulamu - przegrupowanie Dimrotha



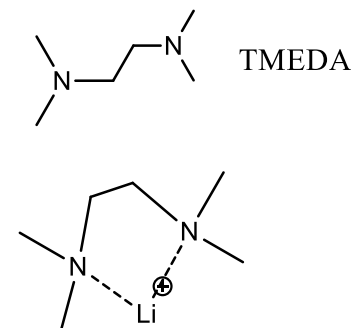
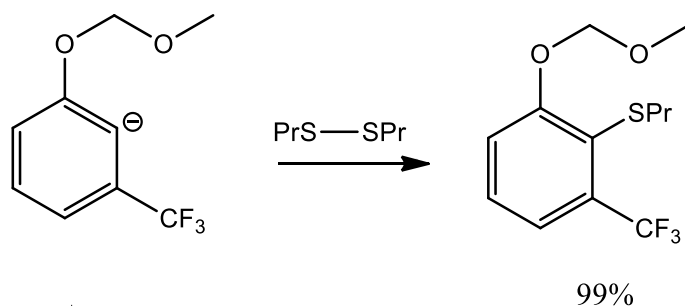
# Synteza chlorków 2,6-podstawionychbenzenosulfonowych



kontrola kinetyczna



BuLi  
TMEDA  
iPr<sub>2</sub>NH

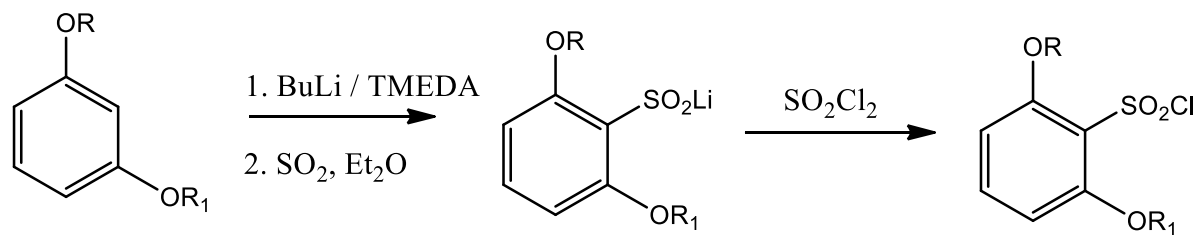
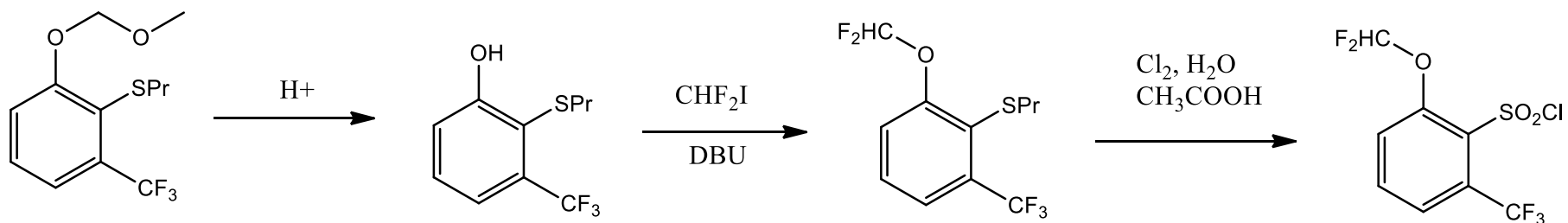


BuLi zasada

TMEDA kompleksuje Li<sup>+</sup>, [Li(TMEDA)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

iPr<sub>2</sub>NH pozwala wymieniać protony - ustalenie równowagi



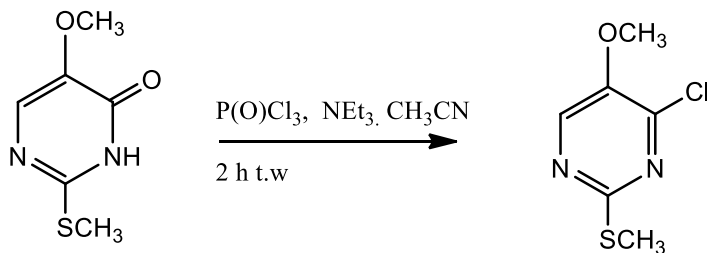


Alternatywna metoda w przypadku otrzymywania 2,6-dialkoxypodstawionych chlorków sulfonowych



## Zadania

1. Zaproponuj mechanizm procesu otrzymywania 4-chloro-5-metoksy-2-(metyltio)pirymidyny

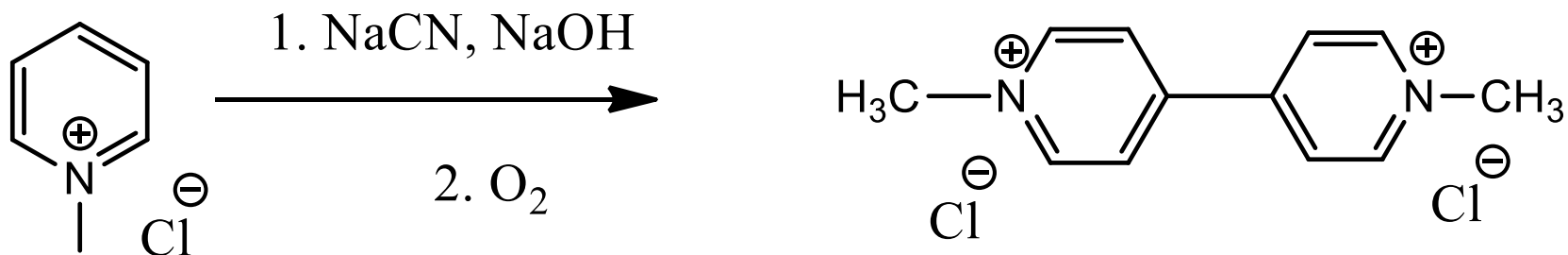


## Zadania

1. Alternatywna metoda syntezy Paraquat'u polega na reakcji chlorku N-metylopirydyniowego z cyjankiem sodu a następnie utlenianiu produktu przejściowego za pomocą powietrza (lub chloru).  
Patent US 6,087,504 (rok 2000)

Wyjaśnij mechanizm poszczególnych etapów tego procesu,

Wskazówka: produkt przejściowy ma intensywny purpurowy kolor – sprzężony układ wiązań podwójnych



1. Korzystając z reakcji Heck'a zaproponuj metodę syntezy poniższych związków, przeanalizuj mechanizm reakcji:

