

الفصل الثالث

كيمياء مبيدات الحشائش

كيمياء مبيدات الحشائش

١- مركبات الكربوكسيل الحلقية (الأروماتية) Carboxylic-Aromatic Compounds

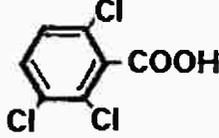
تحتوي مركبات هذه المجموعة على مجموعة أروماتية ومجموعة كربوكسيلية (-COOH). وبإزالة ذرة أيروجين من حلقة البنزين تتكون مجموعة فينيل Phenyl group واستبدال ذرة أيروجين أو أكثر من حلقة البنزين بأي من ذرات الكلور أو البروم و الفلور أو مجموعة ميثيل أو كربوكسيل أو هيدوكسيل أو نيترو Cl , Br , F, CH₃, COOH, OH or NO₂ يؤدي لتكون عديد من المركبات ذات فاعلية إبداعية للحشائش تتوقف على عدة عوامل:

١- موضع الاستبدال حيث يزيد النشاط في مواضع معينة وبدرجة كبيرة إذا تم في الوضع ميتا Meta أو بارا Para بينما ينعدم النشاط في الوضع أورثو Ortho كما هو الحال في مركب 2,6-dichlorophenoxy acetic acids، بينما الاستبدال في الوضعين 2,4 يؤدي لزيادة النشاط كما في مركب 2,4-D. ويتضح من ذلك أنه يلزم وجود موضع أرثو واحد على الأقل خالياً لكي يكون المركب نشيطاً وخاصة في مشتقات الفينوكسي، والعكس على ذلك في مشتقات حمض البنزويك حيث أنه يلزم شغل الوضع أرثو بواسطة الكلور أو الميثيل أو غيره لكي يحدث النشاط .

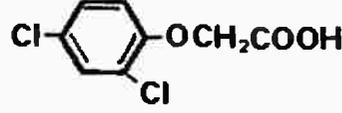
٢- طبيعة الاستبدال حيث وجد أن استبدالات الكلور تكسب المركب فعالية أكثر منها في كل من البروم أو الفلور.

٣- الوضع الفراغي للمشابهات الضوئية حيث أن احتواء مركبات حامض الفينوكس خليك على مجموعة الكيل في السلسلة الجانبية يتوقع معه تكون المشابه الضوئي

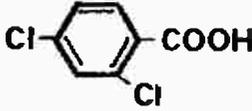
(+) و (-) وقد وجد أن المشابه الضوئي (+) اليميني أكثر فعالية من المشابه اليساري (-).



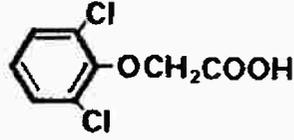
2,3,6-trichlorobenzoic acid (active)



2,4-dichlorophenoxy acetic acid

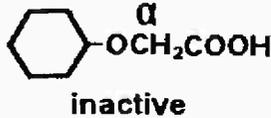


2,4-dichlorobenzoic acid (inactive)

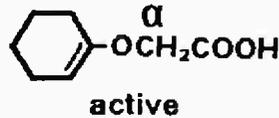


2,6-dichlorophenoxy acetic acid

٤- يجب أن تكون الحلقة غير مشبعة أو بها رابطة زوجية واحدة على الأقل متصلة بالسلسلة الجانبية حيث أن مركبات حامض Cyclohexanoxy acetic ذات الحلقة المشبعة غير فعالة.



inactive



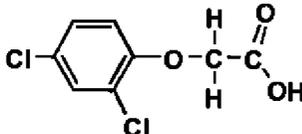
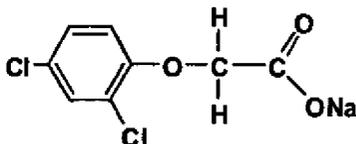
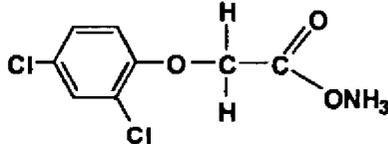
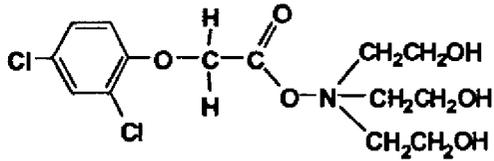
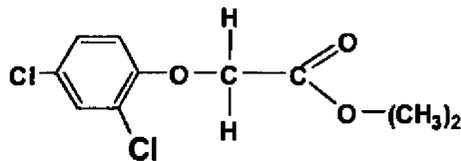
active

٥- يجب أن يحتوي الجزيء على مجموعة كربوكسيل (-COOH)، أو مجموعة يمكن أن يتحول إليها داخل أنسجة النبات.

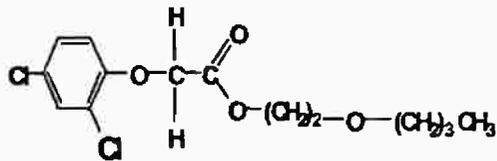
٦- يلزم وجود ذرة هيدروجين في الوضع ألفا (α) بالسلسلة الجانبية وتتوقف فعالية مركبات حامض Phenoxyalkanecarboxylic على ذلك إلا أن هذا ليس ضروريا في حالة مشتقات حامض البنزويك .

وتقسم مركبات هذه المجموعة بصفة عامة إلى مشتقات: حامض الفينوكس و الفينيل خليك (جدول ٢)، و حامض البنزويك والبنزونيتريلات (جدول ٣).

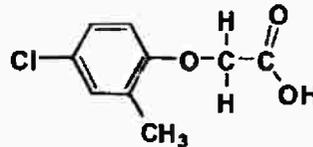
جدول (٢): الأسم الكيماوي والتركيب البنائي لمشتقات حامض الفينوكسي و الفينيل خليك

2,4- Dichlorophenoxy acetic acid 2,4-D	
Sodium Salt of 2,4-D	
Ammonium Salt of 2,4-D	
Triethanol amine Salt of 2,4-D	
Isopropyl ester of 2,4-D	

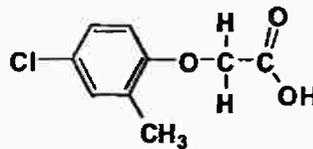
Butoxymethyl ester of
2,4-D



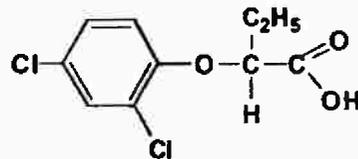
2-Methyl-4-
chlorophenoxy acetic acid
MCPA



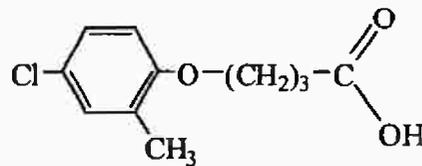
2,4,5-Trichlorophenoxy
acetic acid
2,4,5-T



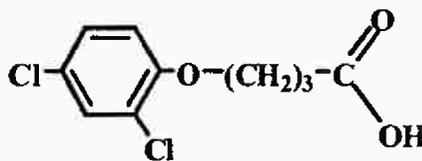
2-(2,4,5-Trichlorophenoxy
-α-propionic acid
2,4,5-TP (Silvex)



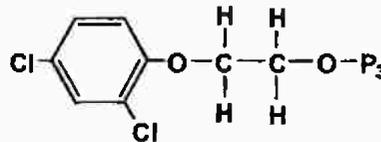
2-Methyl-4-
chlorophenoxy-γ-butyric
acid
MCPB (2M-4CB)



4-(2,4-Dichlorophenoxy)
-γ-butyric acid
2,4-DB



Tris (2,4-
Dichlorophenoxy) ethyl
phosphate
2,4-DEP(Falone)

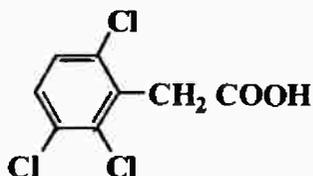
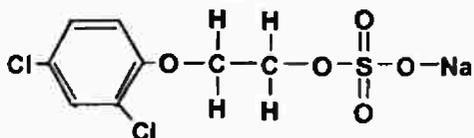


Sodium 2- (2,4-Dichlorophenoxy)-ethyl sulphate

Sesone

2,3,6-trichlorophenol acetic acid

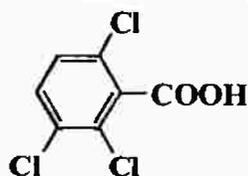
Fenac



جدول (٣): الأسم الكيماوي والتركيب البنائي لمشتقات حامض البنزويك والبنزونيتريلات

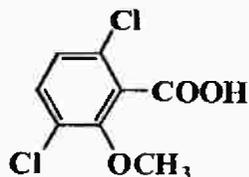
2,3,6- Trichlorobenzoic acid

2,3,6-TBA



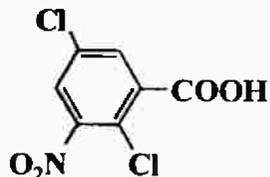
2-Methoxy -3,6-dichlorobenzoic acid

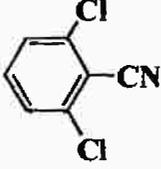
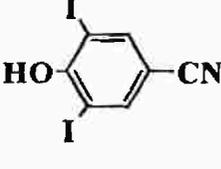
Dicamba (Banvel-D)



2,5-Dichloro-3-nitrobenzoic acid

Dinoben



2,6- Dichlorothio benzamide Chlorthiamide (Prefix)	
2,6- Dichlorobenzonitrile Dichlobenil (2,6-DBN)	
3,5- Dibromo-4- hydroxy benzonitrile Bromoxynil	
3,5- Diiodo -4- hydroxy benzonitrile Ioxynil	

١-١ - مجموعة الفينوكسي Phenoxy group (مشتقات حمض الفينوكسي أستيك،

الفينوكسي بيوتريك، الفينوكسي بروبيونيك)

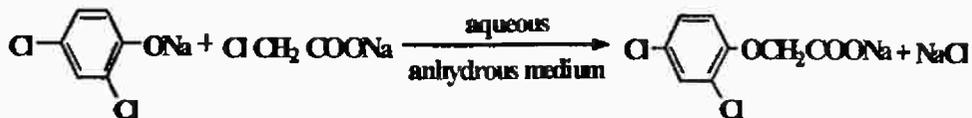
تتكون مركبات الفينوكسي من حلقة فينيل متصلة بالأكسجين وهذه يتصل بها مجموعة كربوكسيل خلال مجموعات أخرى مثل الميثيل أو الإيثيل ووجود هذه المجموعات يزيد من الخواص الإباديه للمركب، وعليه فإن مركبات هذه المجموعة تشمل مركبات الفينوكسي خليك (أستيك) Phenoxy acetics ومنها 2,4-D، MCPA، 2,4,5-T، ومركبات الفينوكسي بيوتريك Phenoxy butyrics ومنها

Phenoxy propionics ومركبات الفينوكسي بروبيونيك 2,4-DB، MCPB ومنها 2,4,5-TP (سيلفكس Silvex)، فينوبروب Fenoprop، ميكوبروب Mecoprop، ويتبعها أيضاً بعض المركبات الحديثة المحتوية على مجموعتي فينوكسي ومنها ديكلوفوب-ميثيل (Diclofop – methyl)، Hoe 29125، وهناك بعض مركبات الفينوكسي الأخرى التي لا تحتوي في صورتها الأصلية على مجموعة كربوكسيل ولكنها تتحول بالتربة أو النبات إلى جزئ يحتوي عليها ومنها 2,4-DEP (فالون Falone)، سيسون Sesone .

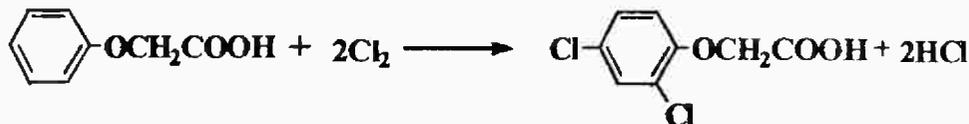
١- مبيد (2,4-Dichlorophenoxy acetic acid) 2,4-D

يحضر المركب بالتفاعل التكتيفي بين ملح حامض الخليك الأحادي الكلور مع

2,4-Dichlorophenolate



أو بعملية كلورة (Chlorination) لحامض الفينوكس خليك أو أستر الحامض في وسط مائي أو في وجود أحد المذيبات .



المادة النقية بيضاء بلورية درجة انصهارها ١٣٨ - ١٤٠م، ودرجة الغليان ١٦٠م وهي عديمة الرائحة، إلا أن المستحضر التجاري له رائحة كما أنه قليل الذوبان في الماء، لا يتفاعل مع المواد المعدنية وغير قابل للانفجار ومقاوم للحريق، وهو ثابت

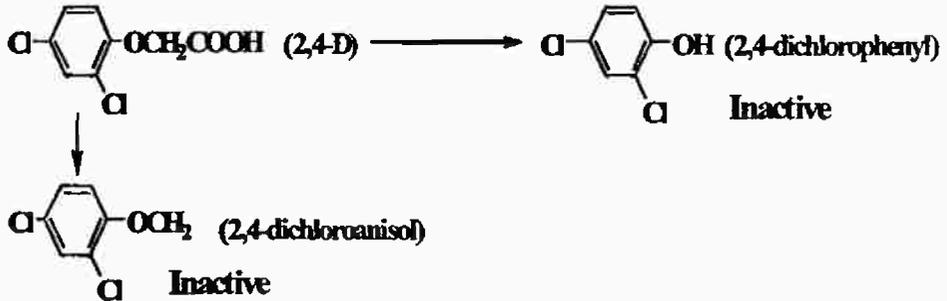
عند التخزين في محاليل المذيبات المختلفة أو في صورة بلورات، ويتفاعل المركب مع القواعد العضوية وغير العضوية مكوناً أملاح ثابتة ويؤدي غليانه مع حامض الأيدروكلوريك أو بروميد الأيدروجين إلى هدم المبيد وتحوله إلى مركب 2,4-dichlorophenol



يؤدي استبدال أيدروجين مجموعة الكربوكسيل بأيون Na أو NH_4^+ إلى تكون الأملاح المقابلة وهي مساحيق قابلة للذوبان في الماء وينتج عنها محلول بالرج مع الماء إلا أن درجة الذوبان هذه غير كافية للاستعمال باستخدام آلات الرش بالحجم الصغير Low Volume Spray وتمتاز أسترات المركب بأنها أكثر فاعلية من أملاحه ومشتقاته الأخرى وعند مزجها بالماء فإنها تكون مستحلب ويرجع ذلك لأن تطايرها يسمح بامتصاص أكبر للأبخرة خلال الثغور ، وأيضاً فإن صور الأستر المشابهة لطبيعة الزيوت تساعد في تخلل المركب حيث أن هذه الصورة أكثر قدرة على الابتلال وعلاوة على ذلك تمتاز صورة الأستر بالقطبية الضعيفة المقارنة للكيوتيكول وهذا يساعد على اختراق المركب للكيوتيكول وغالباً فإن صورة الأستر ذات السمية العالية تكون فعالة تجاه الأنواع النباتية المقاومة خاصة النباتات الخشبية .

يتم هدم المبيد وتمثيله خلال عملية decarboxylation (فقد الكربوكسيل) hydroxylation (الارتباط بمجموعة هيدروكسيل) أو بتكوين مركبات معقدة مع نواتج التمثيل. وتؤدي عملية فقد الكربوكسيل إلى نزع السلسلة الجانبية (-CH₂COOH) وتكون CO₂ وذلك بكسر في رابطته الأيثر أو بإنفصال ثاني أكسيد الكربون أولاً من مجموعة الكربوكسيل وهذا يؤدي ربما إلى تكون مركب وسطي

يحتوي على ذرة كربون واحدة في السلسلة الجانبية وتؤدي هذه الخطوات إلى تكون 2,4-dichlorophenol كما يفقد المبيد تأثيره السام Phyto toxicity لاتصال مجموعة هيدروكس (-OH) بحلقة الفينيل وتكون 2,5-dichloro-4-hydroxyphenoxy acetic acid.

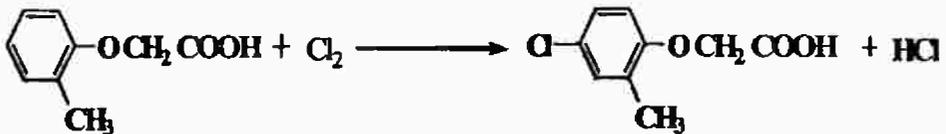


٢- مبيد MCPA (2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid)

يحضر بالتفاعل التكثيفي بين 4-chloro-2-methyl phenolates مع monochloroacetate في وسط قلوي والتسخين على درجة حرارة ١٠٢-١٠٥ م.



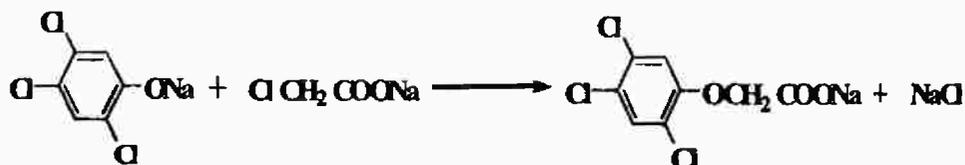
أو بكلورة حامض 2-methoxyphenoxy acetic باستخدام الكلورين أو هيبوكلوريت في وجود مذيب عضوي.



المادة النقية بلورية بيضاء درجة انصهارها ١٢٠م ليس لها رائحة، إلا أن المستحضر التجاري له رائحة الكلوروكريزول الكريهة، وهو قليل الذوبان في الماء ولكنة يذوب بدرجة عالية في المذيبات العضوية كالكحول والأثير ورابع كلوريد الكربون والبنزين، كما أنه ثابت عند تخزينه في صورة ذائبة أو بلورية ويشابه في صفاته الكيماوية 2,4-D.

٣- مبيد T – 2,4,5 (2,4,5-Trichlorophenoxy acetic acid)

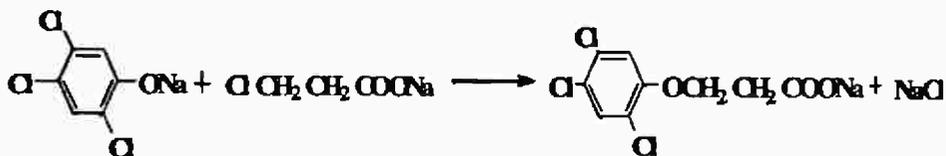
يحضر بالتفاعل بين 2,4,5-Trichlorophenolates مع monochloroacetates في وسط مائي قلوي على درجة حرارة ١٠٣ – ١٠٧م.



المركب النقي مادة بلورية بيضاء درجة إنصهارها ١٥٨م، وهو قليل الذوبان في الماء لكنه يذوب بدرجة عالية في المذيبات العضوية ويشبه في صفاته الكيماوية 2,4-D. يحضر في صورة الحامض والملح والأستر.

٤- مبيد TP – 2,4,5 (2,4,5-Trichlorophenoxy –α-propionic acid)

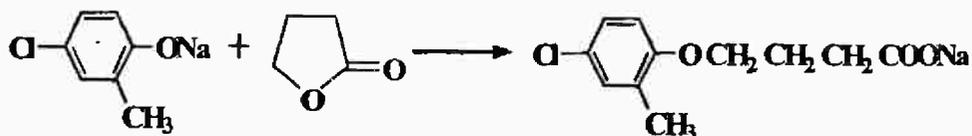
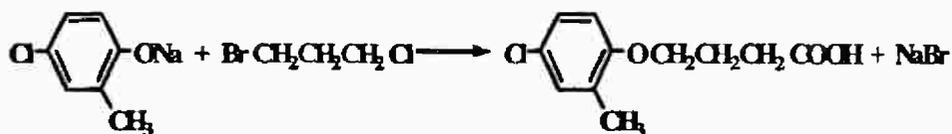
يتم تحضيره بالتفاعل بين مركب Sodium 2,4,5-trichlorophenolate مع Sodium-α-monchloro propionate في وسط قلوي.



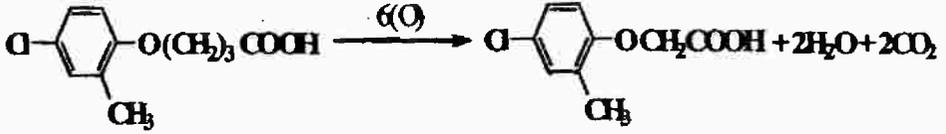
المركب النقي مادة بيضاء بلورية درجة انصهارها ١٧٩ م، قليل الذوبان في الماء ويزوب بنسب مختلفة في كل من الأسيتون والميثانول والإيثيل أثير، وأملاح المركب تذوب في الماء وتمتاز بدرجة عالية من التطاير أما استرات المركب فإنها تذوب في الزيت وتستحلب في الماء وأيضاً فإن أملاح المركب مع المعادن القلوية والأمينات أكثر ذوباناً في الماء.

٥- مبيد (2-Methyl-4-chlorophenoxy-γ-butyric acid) MCPB

يحضر المركب بالتفاعل بين Sodium 4-chloro-2-methylphenolate مع 1,3-chlor-bromopropane أو butyrolactone .



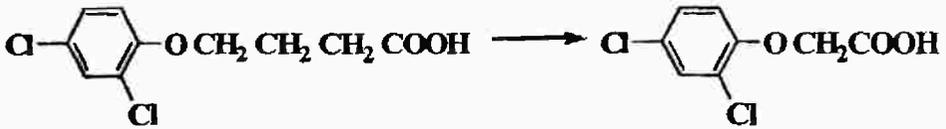
المركب النقي مادة بيضاء بلورية درجة انصهارها ١٠٠ م، قليل الذوبان في الماء ويزوب بنسبة ١٥ % في الكحول و ٢٠ % في الأسيتون، كما أن أملاح المركب من المعادن القلوية والأمينات الاليفاتية عالية الذوبان في الماء، وتتأكسد أملاح المركب في معظم النباتات ماعدا البقوليات إلى MCPA .



يعتبر المبيد واحد من أهم ثلاث مركبات تشتق من حمض البيوتريك والتي ينتشر استعمالها كمبيدات حشائش.

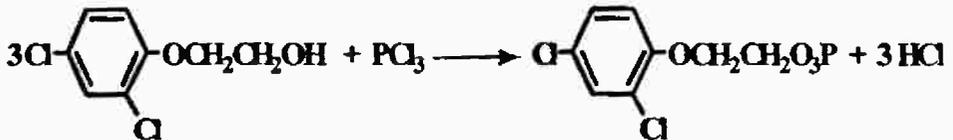
٦- مبيد (4-"2,4- Dichlorophenoxy"- γ -butyric acid) 2,4-DB

المركب النقي مادة بيضاء بلورية درجة انصهارها ١١٧ - ١١٩ م، قليل الذوبان في الماء ويزوب في الأسيتون بنسبة ١٠%. المركب الأصلي سميّة منخفضة تجاه معظم النباتات إلا أنه يتحول إلى 2,4-D في كثير منها عن طريق الأكسدة الجانبية.

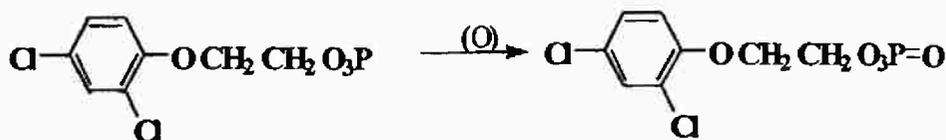


٧- مبيد (2,4- Dichlorophenoxy ethyl phosphate) 2,4-DEP

يحضر المركب بالتفاعل بين phosphorus trichloride مع 2,4-dichlorophenoxy ethanol في وجود البيورين وداي ميثيل أنيلين.



المركب سائل زيتي ثقيل القوام له رائحة ضعيفة غير قابل للذوبان في الماء لكنه يذوب بدرجة عالية في المذيبات العضوية وتؤدي عملية أكسدة المركب إلى تكوين المركب الفوسفاتي المقابل:

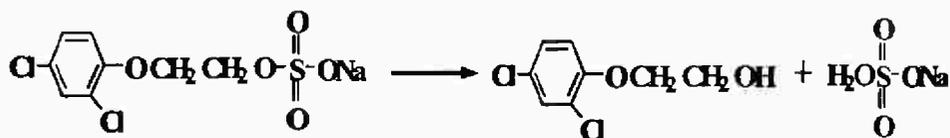


يتحلل المركب مائياً ويتحول إلى مركب وسطي عبارة عن الفوسفيت المقابل dialkylphosphite الذي يحدث له مزيد من التحلل والأكسدة لينتج 2,4-dichlorophenoxy ethanal وحامض فوسفوريك وبمزيد من الأكسدة للمركب الأخير يتم تحوله إلى 2,4-D.

٨- مبيد سيسون (2,4- Dichlorophenoxy)- Sesone Sodium

(ethyl sulphate)

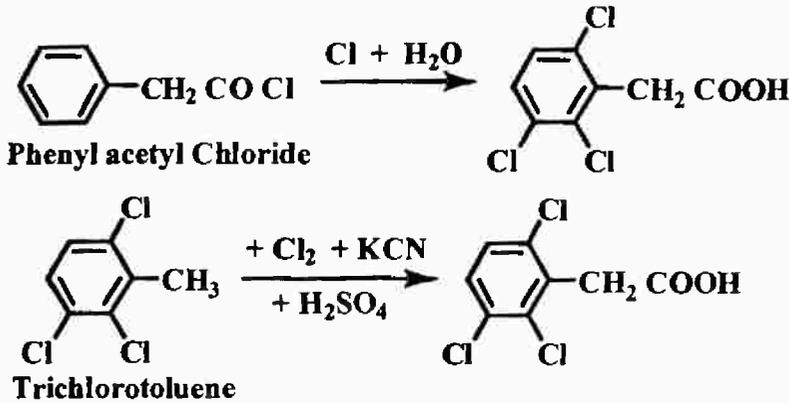
مركب صلب غير متبلور ينصهر على درجة ١٧٠°م وهو غير قابل للتطاير نسبياً، ويزوب في الماء بنسبة ٣٥%، ويتحلل المركب في التربة تحت الظروف الحامضية (pH < 5.5) ويتحول إلى 2,4-dichlorophenoxy ethanol ويتم ذلك في خلال ساعة وبأكسدة هذا المركب يتحول إلى 2,4-D



٢-١- مشتقات حامض فينيل خليك Derivatives of Phenyl Acetic Acid

Fenac (Chlorafenac) (2,3,6-trichlorophenol acetic acid)

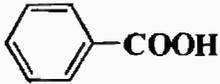
يحضر المركب من خلال عملية كلورة لمادة Phenyl acetyl chloride في وجود عامل ملامس مثل 2,3,6- trichlorotoluene antimonous chloride.



يحتوي المركب على ٦٥ - ٧٠% من 2,3,6- isomer، وهو مركب متبلور يذوب بقله في الماء، ويستخدم في صورة أملاح قلوية أو ملح الأمين عالية الذوبان في الماء، أو في صورة أستر يستحلب مع الماء، وأملاح المركب قليلة التطاير نسبياً.

٣-١- مشتقات حامض البنزويك والبنزونيتريلات Derivatives of Benzoic acids & Benzonitriles

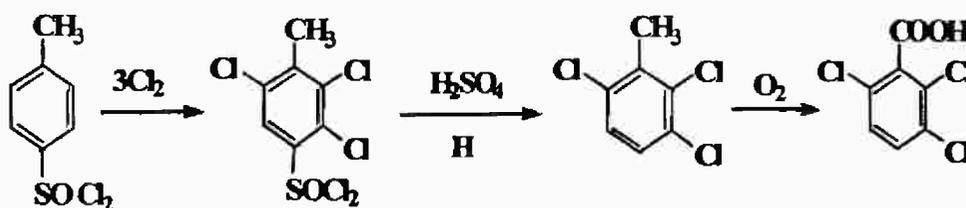
مبيدات هذه المجموعة مشتقة من حامض البنزويك الحلقي وتركيبه هو


 وذلك بالاستبدال بالكلور (Cl) أو مجموعة الميثوكس (CH₃O) أو مجموعة النيترو (NO₂) أو أمونيا (NH₃) على حلقة البنزين. والمركبات التي تحتوي على استبدالات في المواضع ٢، ٣، ٦ أكثرها فاعلية. وأيضاً تظهر المركبات

المحتوية على استبدالات في المواضع ٢ ، ٣ ، ٥ ، فعالية كمبيدات حشائش، وأهم مركبات هذه المجموعة 2,3,6-TBA ، ديكامبا Dicamba ، دينبون Dinoben ، كلورثياميد Chlorthiamide ، ومن أهم مركبات البنزونيتريل أو النيتريلات ديكلوبينيل Dichlobenil ، أوكسينيل Ioxynil ، برومواوكسينيل Bromoxynil ، كما يتبعها أيضاً مركب كلورثياميد Chlorthiamide الذي يتحول في التربة إلى ديكلوبينيل Dichlobenil.

١- مبيد (2,3,6- Trichlorobenzoic acid) 2,3,6-TBA

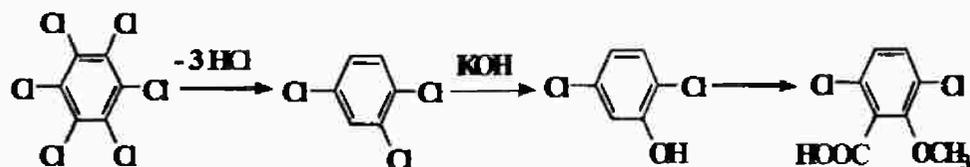
يحضر المركب بكلورة مادة Benzoyl chloride في وجود عامل مساعد وتحت الظروف المثلى فإن المشابه الرئيسي المتحصل عليه هو 2,3,6



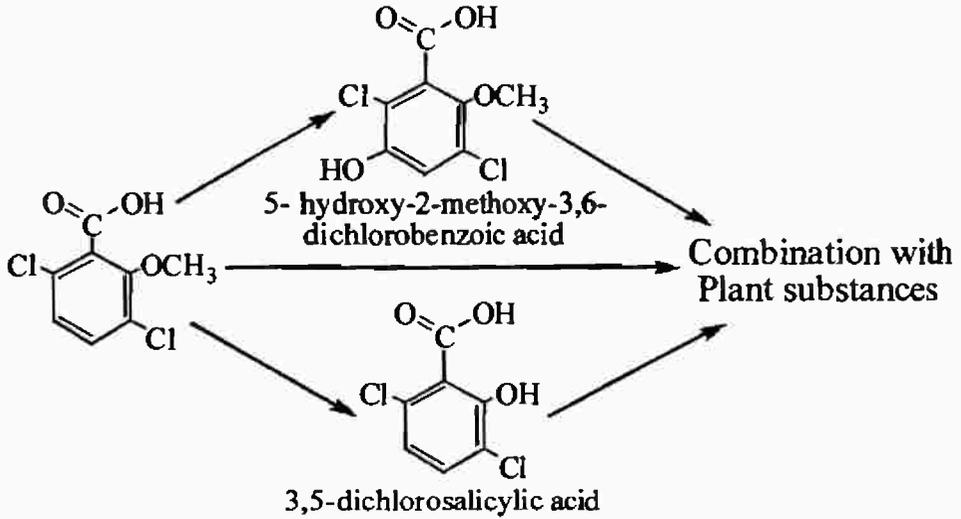
المركب مادة بيضاء بلورية درجة انصهاره ١٢٦ م ، قليل الذوبان في الماء والمذيبات العضوية وأملاح المركب عالية الذوبان في الماء .

٢- مبيد ديكامبا (2-Methoxy -3,6- dichlorobenzoic) Dicamba (acid)

يمكن تحضير ديكامبا من سادس كلوريد البنزين من خلال التفاعلات الآتية:

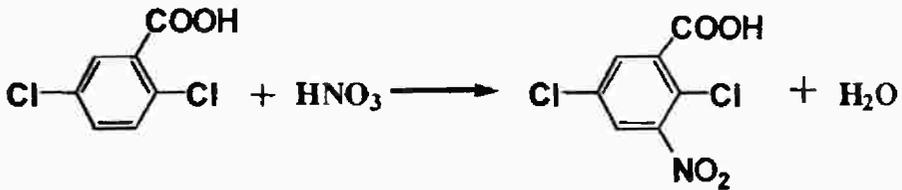


المركب مادة بيضاء بلورية درجة انصهارها ١١٤ - ١١٦ م، وهو قليل الذوبان في الماء إلا أن أملاحه عالية الذوبان في الماء. ويتم هدم المبيد في المحاصيل المقاومة له تبعاً للخطوات التالية:



٣- ديثوبين (2,5-Dichloro-3-nitrobenzoic acid) Dinoben

يحضر المركب بنترتة حامض 2,5- dichloro benzoic acid

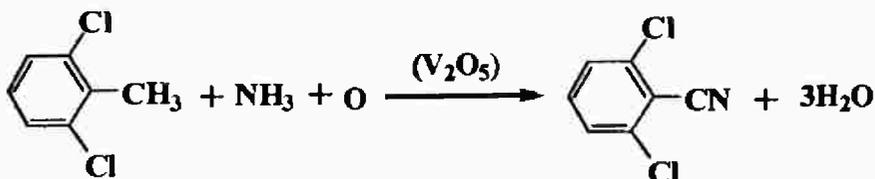


المركب مادة بلورية درجة انصهارها ٢٠٠ - ٢٠١ م، قليل الذوبان في الماء ومتوسط الذوبان في المذيبات العضوية ومستحضرات الأستر والأميد أكثر ذوباناً في الماء وأقل سمية تجاه الثدييات كما أنه أقل ثباتاً.

٤ - ديكلوبينيل (2,6-DBN) Dichlobenil

(Dichlorobenzonitrile)

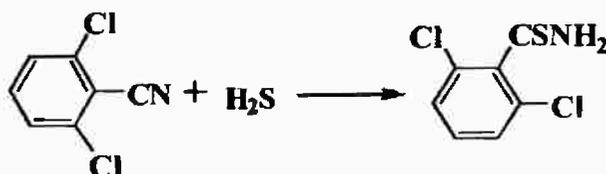
يتم تحضيره بالأكسدة المستمرة لمركب 2,6- dichlorotoluene والأمونيا على درجة حرارة ٣٦٤°م في وجود مادة Vanadium pentoxide كعامل مساعد.



مادة بيضاء بلورية درجة انصهارها ١٤٥°م قليلة الذوبان في الماء ولكنها أكثر ذوباناً في الكحول والأسيتون والهيدروكربونات الحلقية. والمبيد متطاير، يمتاز باختيرالية قليلة جداً على المحاصيل الحولية.

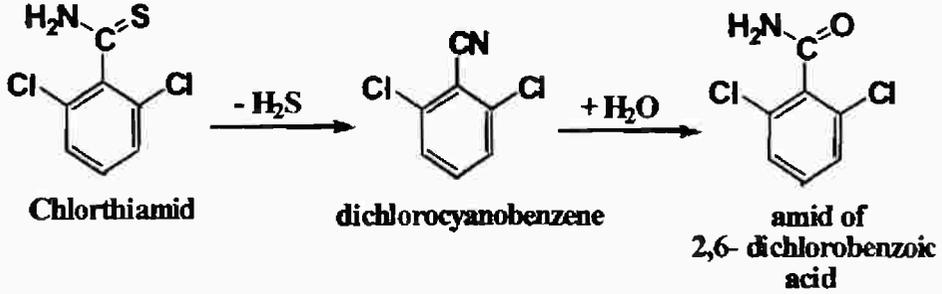
٥ - كلورثياميد (2,6- Dichlorothio benzamide) Chlorthiamide

يحضر بالتفاعل بين كبريتيد الأيدروجين ومركب 2,6- dichlorobenzanitrile في وجود كميات من البيريدن كعامل مساعد.



مادة بيضاء بلورية درجة انصهارها ١٥١ - ١٥٢°م، قليلة الذوبان في الماء إلا أنه يذوب جيداً في المذيبات الأروماتية والهيدروكربونات الكلورية، ولا يتأثر بالضوء والحرارة المرتفعة حتى ٩٠°م إلا أنه يتحلل مائياً بسرعة في الوسط القلوي لكنه أكثر ثباتاً في الوسط الحامضي. تبدأ خطوات هدم المبيد في التربة بفعل الميكروبات

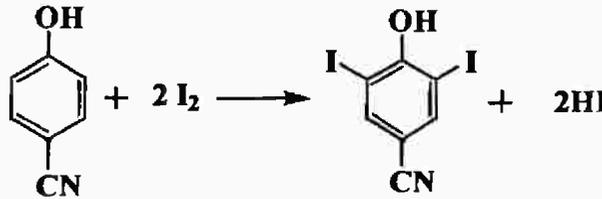
بانفصال كبريتيد الايدروجين وتكون dichloro cyano benzene الذي يرتبط به الماء بعد ذلك مكوناً مركب منخفض النشاط هو أمين حامض ٦,٢ داي كلوروبنزويك.



٦- مبيد أوكسينيل (3,5 - Diiodo -4- hydroxy benzonitrile) Ioxynil

يحضر من خلال عملية Iodination مباشرة لمركب 4- hydroxy

benzonitrile



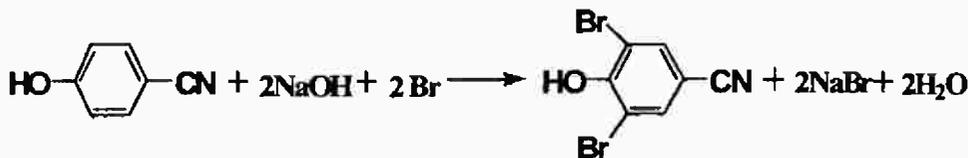
مركب كريمي عديم اللون درجة إنصهاره ٢٠٥-٢٠٧م، غير قابل للذوبان في الماء ولكنه قليل الذوبان في المذيبات العضوية، وتفاعل أملاح الاوكسونيل مع حامض الكلوريك يؤدي لتكون الأسترات المقابلة.

٧- مبيد برومواوكسونيل (3,5- Dibromo-4-) Bromoxynil

(hydroxy benzonitrile)

يحضر بخطوات مشابهة لتحضير الاوكسونيل وذلك بتفاعل مركب 4-

Sodium hypobromite مع hydroxy benzonitrile



مادة بيضاء بلورية درجة إنصهارها ١٩٤ - ١٩٥ م، قليلة الذوبان في الماء وتذوب بنسبة قليلة في الكحول والزيلين.

٢- الهالوجينات الأليفاتية Halogenated aliphatics

تتكون مركبات هذه المجموعة من سلسلة اليفاتية مستقيمة ومجموعة كربوكسيل ($-\text{COOH}$). و المركبات الاليفاتية المشبعة الأحادية والثنائية الكربوكسيل لها خواص إبادية ضعيفة أما الأحماض الكربوكسيلية المحتوية على كلور فتمتاز بنشاط إبادي عالي تجاه النبات وسمية ضعيفة تجاه الحيوانات الفقارية. ولهذا فإن أحماض الكلور الاستبدالية ومشتقاتها تستخدم كمبيدات حشائش وعلى وجه الخصوص حامض الخليك أحادي وثنائي وثلاثي الكلور، وثنائي وثلاثي كلور حامض البروبيونيك ومشتقاتهما، وتتأثر الخواص الإبادية لهذه المركبات بموضع ذرة الهالوجين مع مجموعة الكربوكسيل المتصلة به وأكثر هذه المجموعات نشاطا المحتوية على الهالوجين في الوضع ألفا. وأهم مركبات هذه المجموعة مبيد TCA والدالابون Dalapon (جدول ٤) وكلاهما فعال في مكافحة الحشائش ضيقة الأوراق وسام لبعض الأنواع النباتية الأخرى.

جدول (٤): الأسم الكيماوي والتركيب البنائي للهالوجينات الأليفاتية

Trichloro acetic acid	$\text{Cl}_3 \text{C} - \text{COOH}$
TCA	
2,2-Dichloropropionic acid	$\text{CH}_3 \text{ CCl}_2 \text{ COOH}$
Dalapon	
Dowpon	$\text{CH}_3 \text{ CCl}_2 \text{ COONa}$

١- مبيد TCA (Trichloroacetic acid)

يحضر المركب بكلورة حمض الخليك وحامض الخليك أحادي وثنائي الكلور

أو مخلوط منهما



أو بأكسدة الألهيد بحامض النيتريك



يذوب جيداً في الماء ويمتاز بخواص هيجروسكوبية ولهذا فتعرضه لدرجة ٩٠

– ٩٥ % رطوبة نسبية يؤدي إلى أن يمتص المركب كمية مساوية لوزنه خلال ٨ –

١٠ أيام، ولهذا فإنه يلزم تخزين المادة في أوعية عازلة للرطوبة.

يتم الحصول على الملح الصوديومي لهذا المركب بتفاعل الحامض مع

أيدروكسيد الصوديوم على أقل درجة حرارة ممكنة.



ملح الكالسيوم لمركب فعال كمبيد حشائش ويمتاز أيضاً بأنه أقل هيجروسكوبية من الملح الصوديومي.

٢- مبيد دلابون (2,2 - Dichloropropionic acid) Dalapon

يحضر المركب عن طريق عملية كلورة مباشرة لحامض البروبيونيك في وجود عامل ملامس وإضاءة



يحتوي المستحضر على كمية قليلة من ألفا وبيتا - ثنائي كلور حمض البروبيونيك α, β - dichloropropionic acid وألفا - أحادي كلور حمض البروبيونيك. ويحضر الملح الصوديومي لهذا المركب بالتفاعل بين الحمض المركز و أيدروكسيد الصوديوم بتركيز ٤٠ % مع التبريد. والملح الصوديومي للدلابون يطلق عليه دوابون Dowpon وهو مسحوق أبيض يذوب في الماء وتزداد درجة ذوبانه بزيادة درجة الحرارة. كما أنه أكثر ذوباناً في الميثانول مع أنه غير قابل للذوبان في المذيبات الأخرى مثل الكيروسين والبنزين والإثير والأسيتون ورابع كلوريد الكربون. أما أملاح الكالسيوم والماغنسيوم فإنها قابلة للذوبان أيضاً في الماء كما أنها تمتص كمية كبيرة من الرطوبة الجوية. المركب هيجروسكوبي وعند ٩٠ % رطوبة نسبية يمتص كمية تساوي وزنه في خلال ١٠ - ١٢ يوماً، وهو غير قابل للتطاير نسبياً وغير قابل للالتهاب.

يتحلل كل من الدلابون والدوابون مائياً نتيجة الامتصاص التدريجي للرطوبة مما يؤدي لخفض الخواص الإباديه للمركب ويكون التفاعل بطيء جداً على درجات

الحرارة المنخفضة بينما ارتفاعها يزيد من سرعة التحلل، ولكن لا يتوقع أن يفقد المبيد فاعليته عند مزجه بالماء والمعاملة خلال ٢٤ ساعة.



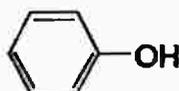
٣- مركبات النيتروفينول والنيتروانيلين Nitrophenol & Nitroanilines

Compounds

الفينول مشتق هيدروكسيلي للكربون الحلقي ويتم الحصول عليه بإحلال مجموعة أيدروكسيل محل ذرة أيدروجين في البنزين.



Benzene

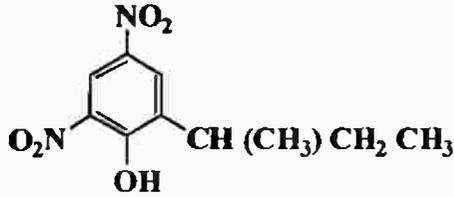
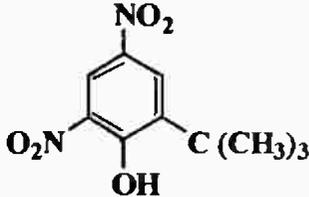


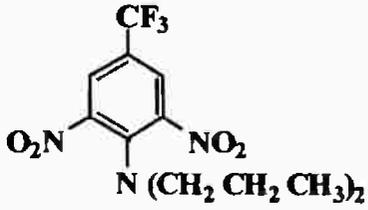
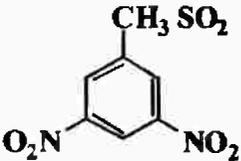
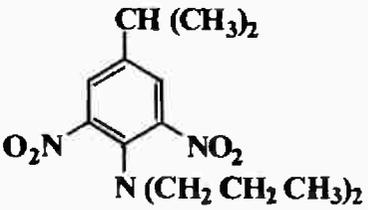
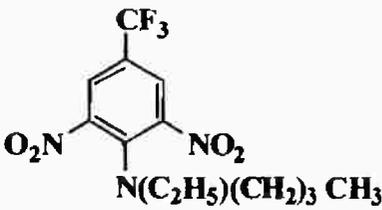
Phenol

ويزداد النشاط الإبادي لمركبات الفينول بزيادة مجموعات الهالوجين والنيترو والثيوسيانات على الحلقة وفي الغالب فإن النشاط الإبادي يزداد في وجود مجموعة النيترو على جزئ الفينول. وأقصى نشاط أبادي يمكن الحصول عليه من مركبات داي نيترو فينول Dinitrophenols بينما إضافة مجموعة نيترو ثالثة يؤدي إلى خفض الفاعلية، كما أن زيادة طول السلسلة الاستبدالية له حتى حد معين (٤ - ٥ ذرات كربون) يزيد من النشاط الإبادي لمركبات Dinitro alkyl phenols. وغالبا ما تستعمل مركبات الفينول الاستبدالية كمبيدات ملامسة لمكافحة الحشائش الموجودة على جوانب الطرق والمناطق الصناعية، وتستخدم كمبيدات حشائش قبل الانبثاق إلا أنها غير فعالة ضد الحشائش المستديمة لأنها لا تنتقل إلى الأعضاء الأرضية. وتسمى

مركبات الداى نيترو فينول Dinitrophenols غالباً بالداى نيتروز وهي تحتوي على مجموعتين نيتروز (NO_2) متصلة بالفينول ومنها DNO ، دينوسيب Dinoseb ، دينوتيرب Dinoterb. ويتوقف النشاط الإبادي لمركبات الداى نيترو أنيلين على طبيعة الاستبدال بنرات أيروجين الأمين والحلقة العطرية، وتستخدم مركبات هذه المجموعة لمعاملة التربة ويتم تطبيقها قبل الانبات، وهي فعالة بصفة خاصة تجاه بذور الحشائش، ومن أهم مركبات هذه المجموعة تراي فليوسالين Triflusalin ، نيترا لين Nitralin ، ايسوبروبالين Isopropalin ، بينفليورالين Benfluralin (جدول ٥).

جدول (٥): الأسم الكيماوي والتركيب البنائي لمركبات النيترو فينول والنيترو أنيلين

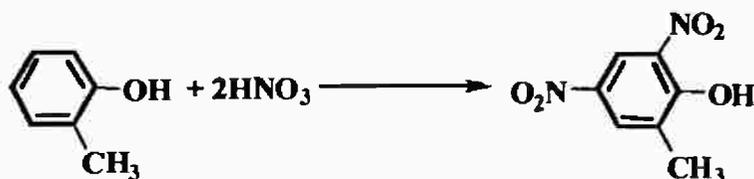
2,4-Dinitro -6- Methyl Phenol DNOC	
2,4- Dinitro -6- Sec- butyl phenol Dinoseb	
2,4- Dinitro -6- t-butyl phenol Dinoterb	

<p>α, α, α-trifluoro-6,7-dinitro- N,N- dipropyl -P-toluidine</p> <p>Trifluralin</p>	
<p>4-Methyl Sulphonyl -2,6-dinitro N,N-dipropyl aniline</p> <p>Nitralin</p>	
<p>2,6-dinitro-N,N-dipropylcumidine</p> <p>Isopropalin</p>	
<p>N-butyl-N-ethyl-α, α, α-trifluoro-2,6-dinitro-6-toluidin</p> <p>Benfluralin</p>	

١- مبيد (2,4-Dinitro -6- Methyl Phenol) (DINOC) DNOC

يحضر المركب بالنترنة المباشرة لمركب O- cresol على درجة حرارة

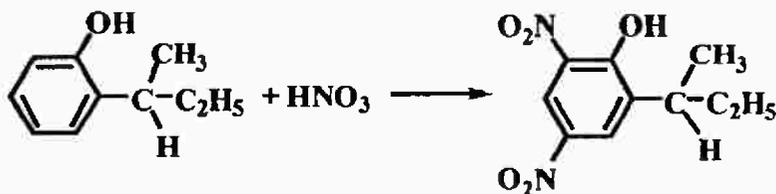
منخفضة



مادة بلورية صفراء درجة انصهارها ٨٥م، قليلة الذوبان في الماء ويزوب في البتروليم أيثر وعالي الذوبان في الأسيتون والبنزين والميثانول. يتفاعل المركب مع القلويات كالأمونيا والأمينات العضوية وتتكون أملاح عالية الذوبان في الماء، وتحوله المواد المختزلة إلى مركب أميني يحتوي على مجموعة نيتروجين واحدة هو 2-amino-4-nitro-6-methyl phenol

٢- مبيد دينوسيب (4,4-Dinitro-6-Sec-butyl phenol) Dinoseb

يحضر المركب بالنترنة المباشرة لمركب 2-Sec-butyl phenol باستعمال حامض النيتريك في وجود حامض الكبريتيك.



مادة صفراء بلورية درجة انصهارها ٣٩م، والمركب التجاري سائل لونه بني خفيف بداخله بلورات تتكون على درجة حرارة الغرفة، وهي قليلة الذوبان في الماء وتذوب في الكحولات. ويتفاعل مع القواعد العضوية وغير العضوية مكوناً أملاحاً عالية الذوبان في الماء، ومن أملاح المركب:

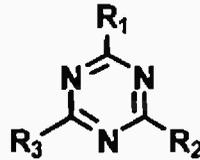
2,4-dinitro-6-sec-tetra butyl phenyl acetate (dinorerb-acetate);

2,4-dinitro-3-methyl-6-tetra butyl phenyl aceta;

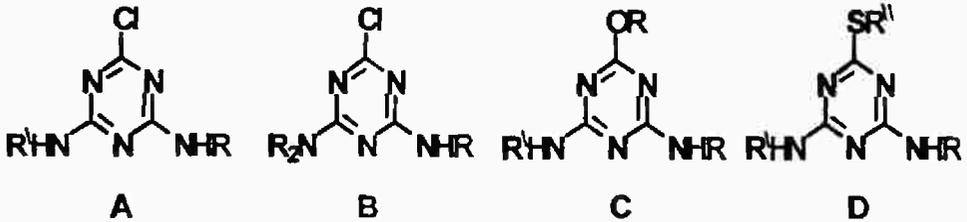
(medinoterbacetate); 2,4- dinitrephenyl -2,4- dinitro- 6-sec- butyl phenyl carbonate (tribonat)

٤- مشتقات النيتروجين الحلقية غير المتجانسة Heterocyclic Nitrogen derivatives

مبيدات هذه المجموعة مركبات حلقية غير متجانسة تتكون من النيتروجين والكربون . وإذا كانت الحلقة سداسية تحتوي على نرتي نيتروجين أو أكثر فإنها تسمى أزين Azine وإذا كانت خماسية تحتوي على نرتي نيتروجين أو أكثر فإنها تعرف بأسم أزول Azole والمركبات الحلقية غير المتجانسة المحتوية على ثلاث ذرات نيتروجين تسمى ترايزينات Triazines أما المحتوية على نرتين فتسمى دايازين ومبيدات الحشائش من مجموعة الترايزين تمتاز بالتركيب التالي:



ويتضح من التركيب البنائي الأساسي لهذه المجموعة وجود عدة أماكن استبدالية ولذا فهي تشمل عدد كبير من المركبات، وعموماً يمكن تقسيمها إلى المجموعات التالية:



وتختلف الصفات الطبيعية والكيمائية لكل منها حيث يؤثر التركيب الجزيئي لكل مبيد على صفاته ويتوقف ذلك على عدة عوامل:

١- المركبات المنتظمة التماثل (السيمتريه) Symmetrical compounds
عادة قليلة الذوبان وكلما زادت السيمتريه في الجزيء كلما قل ذوبانه (المجموعة A)

٢- المركبات التي يمثلها الرمز A تمتاز بخواص إيديه عالية إذا كان الهيدروكربون المستبدل على ذرة النيتروجين ليس أكثر من ٤ ذرات وزيادة السلسلة الكربونية يؤدي لخفض الفاعلية وينطبق ذلك أيضاً على مجموعة المركبات التي يمثلها الرمز B (غير متماثلة).

٣- استبدال ذرات الهالوجين (الكلور) بمجموعة الكوكس أو ثيوالكيل يؤدي إلى تغيير في التأثير الاختياري فيؤدي استبدال ذرة الكلور بمجموعة ميثوكس (-OCH₃) لزيادة الذوبان وزيادة فاعلية المركب كمبيد بعد الإنبات وتمثل هذه المركبات المجموعة (C) وأيضاً يؤدي استبدال الكلور بمجموعة ثيوميثيل (-SCH₃) لزيادة القابلية للذوبان وزيادة الفاعلية وقصر فترة الاستدامة (الثبات) بالتربة ويرجع ذلك لقابلية هذه المركبات إلى الأكسدة إلى سلفوكسيد أو سلفون مما يزيد من قابليتها للتحلل والتدهور السريع وتمثل هذه المركبات المجموعة (D).

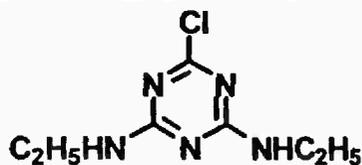
وتبعاً لذلك فإن الترايازينات تشتمل على مركبات الكلوروترايزينات وClorotriazines، ميثوكسى ترايزينات Methoxytriazines، ميثيل ثيوترايزينات Methylthiotriazines (جدولي ٦ ، ٧).

جدول (٦): الأسم الكيماوي والتركيب البنائي لمشتقات النيتروجين الحلقية غير المتجانسة المحتوية على ثلاث ذرات

2-chloro-4,6-bis (ethyl amino)-

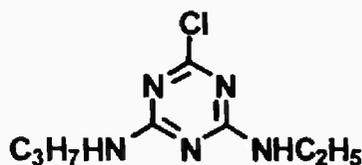
s-triazine

Simazine (Princep)



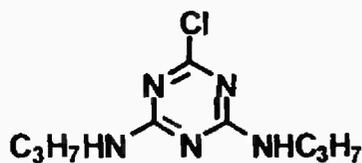
2-chloro-4-ethyl amino-6-
isopropyl amino - s- triazine

Atrazine



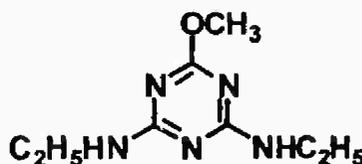
2-chloro-4,6-bis (isopropyl
amino)- s- triazine

Propazine (Gesamic)



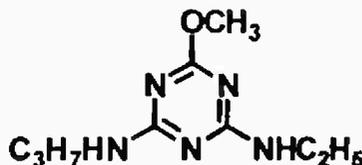
2,4-bis (ethylamino)-6-
methoxy -s-triazine

Simeton



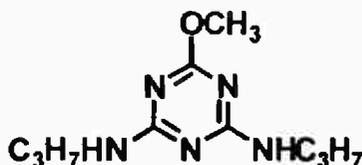
2-ethylamino-4-
isopropylamino-6-s-triazine

Atraton



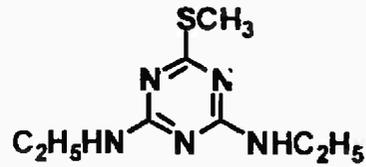
2,4-bis(isopropylamino)-6-
methoxy-s-triazine

Prometon



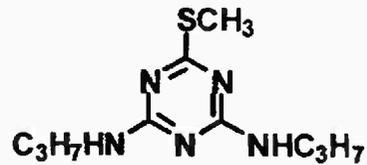
2,4-bis (ethylamino)-6-
(methylthio)-s-triazine

Simetryne



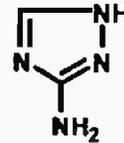
2-methyl thio-4,6-tris
(isopropyl amino)- s- triazine

Prometryne (Gesagard)

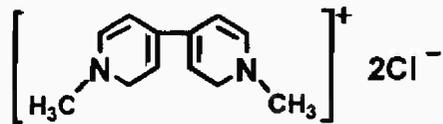


جدول (٧): الأسم الكيماوي والتركيب البنائي لمشتقات النيتروجين الحلقية غير المتجانسة الأخرى

3-Amino-1,2,4-triazole
Amitrole (Aminotriazole)

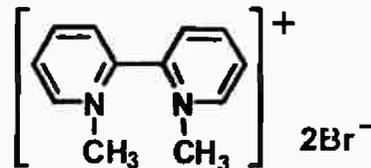


1,1- Dimethyl -4-
dipyridylum chloride



Paraquat (Gramoxone)

1,1-Ethylene-2,3-
dipyridylum bromide

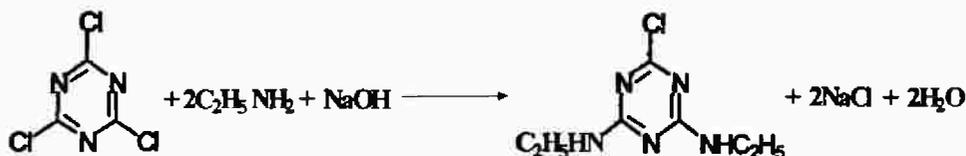


Diquat (Reglone)

٤ - ١ - مركبات الكلوروترايزينات، ميثوكسي ترايزينات، ميثيل ثيو ترايزينات

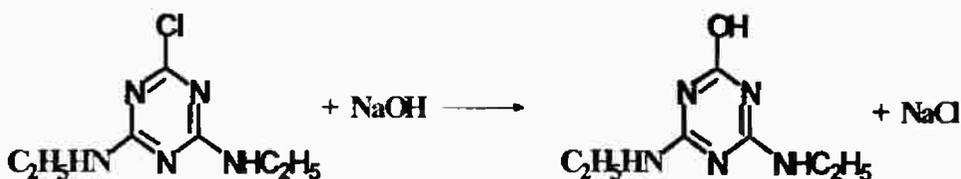
١ - مبيد سيمازين 2-chloro-4,6-bis (ethyl amino)-s-) Simazine
(triazine)

يحضر بالتفاعل بين كلوريد السيانور مع إيثانول أمين و أيدروكسيد الصوديوم في وسط مائي أو مذيب عضوي .



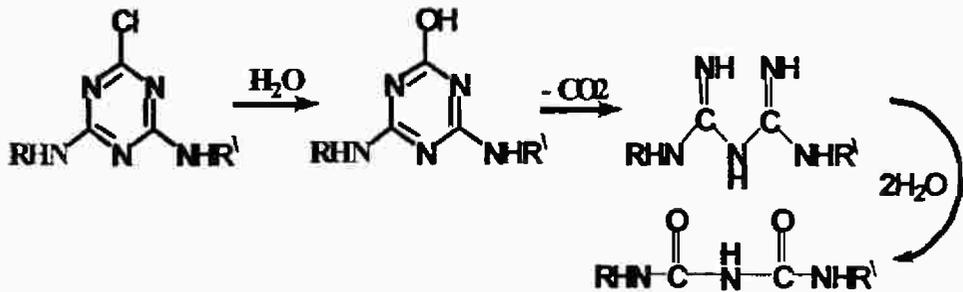
مادة بيضاء بلورية درجة انصهارها ٢٢٧ - ٢٢٨ م° ويحتوي المستحضر على أكثر من ٩٥ % من المادة النقية التي تنصهر على درجة ٢٢٤ - ٢٢٥ م°، قليلة الذوبان في الماء وتذوب أكثر في المذيبات العضوية مثل الميثانول والكلورفورم. والمركب غير قابل للاحتراق كما أنه غير قابل للتطاير نسبياً ولا يتأثر بالحرارة ويقاوم التسخين حتى ١٥٠ م° وتسخينه في وجود قلوي يؤدي لإحلال مجموعة أيدروكسيد محل الكلور

ويتكون مركب 2-Hydroxy -4,6- bis (ethylamino)-s- triazine



ومعاملة السيمازين بميثيل الصوديوم والمركبتان يؤدي لتحوله إلى سيماتون وسيمترين 2-Methylthio-4,6-bis (ethylamino-s-triazine) ، 2-Methoxy-4,6-bis (ethylamino-s-triazine) (ethylamino-s-triazine). يتحلل المركب مائياً ويؤدي ذلك إلى هدم جزيئاته، وانخفاض رقم الحموضة يزيد من سرعة التحلل Chemical hydrolysis أما من

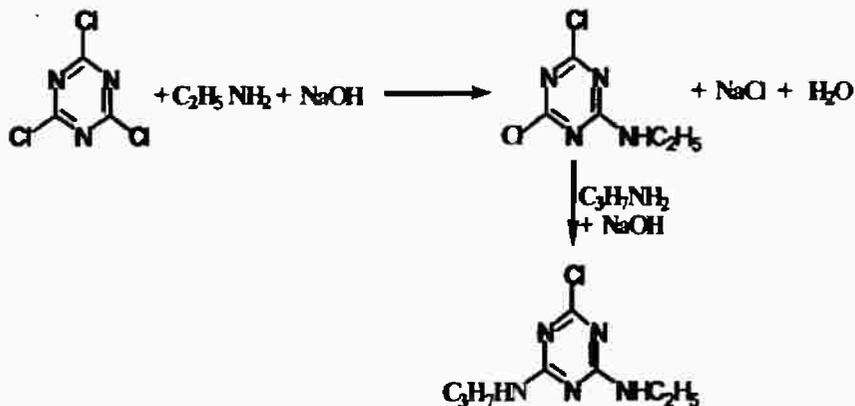
ناحية تأثير قوة الأيدروجين فقد وجد أنه زاد ثبات هذا المركب وأيضاً بقاءه مجموعة مبيدات الترايازين في المحاليل القلوية والمتعادلة ولكنها كانت سهلة التحلل في الوسط الحامضي القوي (نصف عمر Half life السيمازين عند رقم حموضة ٤ pH يكون ١٠ سنوات بينما ينخفض إلى ٤٠ يوماً عند رقم حموضة ٢ pH).



٢- مبيد أترازين (2-chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-s-triazine)

(isopropylamino-s-triazine)

يتم تحضير الاترازين على خطوتين: الأولى يتم فيها تفاعل بين كلوريد السيانوريك والايثيل أمين و ايدروكسيد الصوديوم لإنتاج 2,4-dichloro-6-ethylamino-s-triazine ويتفاعل هذا المركب في الخطوة الثانية مع ايزوبروبيل الأمين و ايدروكسيد الصوديوم.



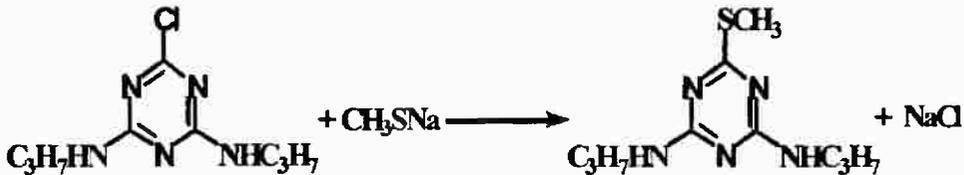
مادة بيضاء بلورية درجة انصهارها ١٧٣-١٧٥م قليلة الذوبان في الماء وقابل للذوبان في المذيبات العضوية مثل ايثيل أثير والكلور فورم وكحول الميثيل، والمركب ثابت تحت ظروف التخزين العادية وتسخينه مع قلوي أو الكحولات أو مركبات المعادن القلوية يؤدي إلى إحلل ذرة الكلور بالمجموعة المقابلة وتكون مركب غير فعال هو-2 triazine hydroxy-4-ethylamino-6-isopropylamino-s- وتفاعل الاتزان مع صوديوم مثيل مركبتان يؤدي لتكوين المبيد الاختياري أميترين (Ametryne).

٣- مبيد بروبازين 2—chloro-4,6-bis(isopropylamino)-s- Propazine (triazine)

يتم التحضير بنفس طريقة السيمازين فيما عدا أنه يستخدم ايزوبروبيل أمين بدلا من الايثايل أمين في التفاعل مع كلوريد الميافوريك. مادة بيضاء بلورية درجة انصهارها ٢١٠-٢١٢ °م. قليلة الذوبان في الماء ومعظم المذيبات العضوية والمركب ثابت على درجة حرارة الغرفة وأيضا فإن تسخينه مع القلوي يؤدي إلى تحليله إلى المشتق الهيدروكسيلي المقابل. وصفاته الكيميائية الأخرى تشبه صفات السيمازين.

٤- مبيد بروميترين 2-methylthio-4-,6) Prometryne (tris(isopropylamino)-s-triazine

يحضر بالتفاعل بين البروبازين Sodium mercaptide مع 2-chloro-4,6- bis (isopropylamino)-s-triazine



مادة بيضاء بلورية درجة انصهارها ١١٨ - ١٢٠ م. قليلة الذوبان في الماء إلا انه يذوب بنسبة عالية في المذيبات العضوية.

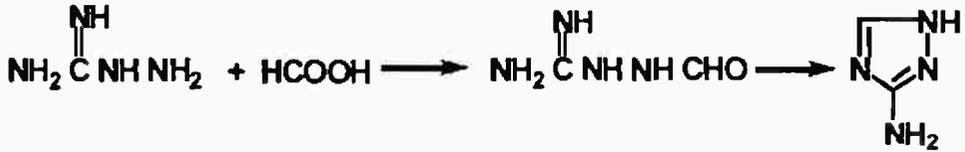
٢-٤-٢-٤ مركبات حلقيّة غير متجانسة أخرى Other Heterocyclic Compounds

١-٢-٤-٤ التريازولات Triazoles

تمتاز بعض المركبات الحلقيّة غير المتجانسة بنشاط إباضي تجاه الحشائش وهذه المركبات تتكون من حلقة خماسية بها نرتين أو ثلاثة ذرات نيتروجين.

مبيد أميترول (3-amino-1,2,4-triazole) Amitrole

يحضر الامتبول بتفاعل تكثيفي بين الامينوجوانيديين وحامض الفورميك.

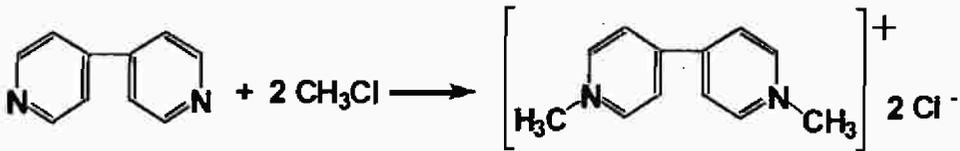


مادة بيضاء بلورية كريهة الرائحة درجة انصهارها ١٥٦-١٥٧ م. عالية الذوبان في الماء والكحول إلا انه غير قابل للذوبان في كل من البنزين والأسيتون، والمركب يقاوم التحلل المائي والمواد المؤكسدة ولكنه يتفاعل بالتكثيف مع الالدهيدات والكيتونات.

٤-٢-٢-٢- مركبات ثنائي البريديليوم (رباعية الأيونوم Quaternary ammonium)

1- مبيد باراكوات (1,1- Dimethyl -4,4- dipyridylium) Paraquat (chloride)

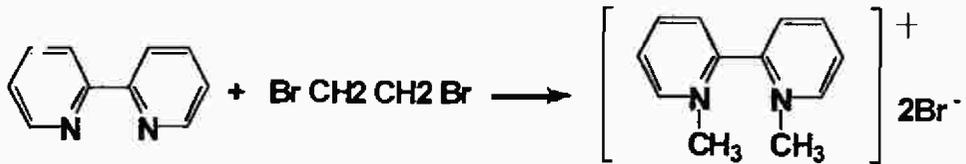
يحضر بالتفاعل بين مركب 4,4- Dipyridyl وكلوريد الميثيل على درجات حرارة عالية وضغط مرتفع.



ملح بلوري هيجروسكوبي يتميع في الهواء، قليل التطاير والمركب غير متخيز.

2- مبيد ديكووات (1,1-Ethylene-2,3- dipyridylium bromide) Diquat

يحضر بالتفاعل بين 2,2-dipyridyl مع 1,2-dibromoethene على درجة مرتفعة من الحرارة والضغط.



مادة بيضاء بلورية درجة إنصهارها ٣٣٥ - ٣٤٠م. قابلة للذوبان في الماء ويشبه في صفاته الجرامكسون، إلا أنه أقل فاعلية والمركب ثابت في الوسط الحامضي أو المتعادل وهو غير قابل للتطاير أو الالتهاب. الجزء الفعال في المركب قاعدي ونهذا فهو يختلف عن معظم مبيدات الحشائش حيث أنها حامضية أو متعادلة.

٥- مشتقات النيتروجين الأليفاتية العضوية Aliphatic Organic Nitrogen Derivatives

تحتوي مركبات النيتروجين الأليفاتية العضوية أساساً على النيتروجين وسلسله مفتوحة، ويمكن تقسيمها إلى ثلاثة مجاميع هي مركبات اليوريا الاستبدالية ومركبات الكاربامات وبعض الاميدات الأخرى.

١-٥- ١-٥- مركبات اليوريا الاستبدالية Substituted Urea Compounds

تشتق مركبات هذه المجموعة باستبدال ذرات أيدروجين اليوريا بمجموعة ميثيل أو بيوتيل أو ميثوكسي أو فينيل، وتؤثر عدة عوامل على فاعلية مركبات هذه المجموعة كمبيدات حشائش وأهم هذه العوامل:

١- يجب أن يكون الاستبدال بمجموعة أريل (فنيل) ليس بهما أكثر من مجموعتين فعاليتين على ذرة النيتروجين الأولى ومجموعتي الكيل على ذرة النيتروجين الثانية ولذا تتكون مركبات N-aryl-N,N-dialkyl .

٢- يجب أن تحتوي مجموعة الأميد على موضع استبدال Ortho واحد على الأقل خالياً بدون إحلال.

٣- زيادة عدد ذرات الكربون في مجموعتي الكيل أو الكيل الحلقى المرتبط بذرة النيتروجين الثانية يؤدي إلى نقص في فاعلية المركب بالرغم من أن ذلك يؤدي إلى زيادة الاختيارية.

٤- طبيعة الاستبدال في مركبات Haloaryl dimethyl urea حيث أن الاستبدال بالكلور يظهر فاعلية أكثر من البروم واليود.

٥- موضع استبدال الهالوجين حيث أن النشاط يزداد بالاستبدال في الموضع بارا Para عنه في الموضع أورثو Ortho وعموماً فإن أقصى فاعلية لمركبات هذه المجموعة للمشتقات المحتوية على استبدال هالوجين في الموضع ٣, ٤.

وبصفة عامة فإن مشتقات اليوريا يتبعها مجموعتي الفينيل يوريا Phenylurea والسلفونيل يوريا Sulfonyleurea وتنقسم بدورها إلى: البريميدينيل سلفونيل يوريا Pyrimidinylsulfonyleurea، الترايزينيل سلفونيل يوريا Triazinylsulfonyleurea، الثياديازوليل يوريا Thiadiazolylurea (جدول ٨).

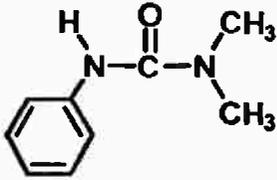
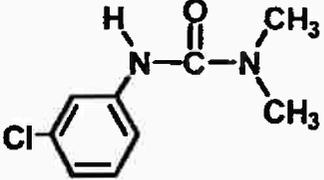
وتتمتاز مركبات هذه المجموعة بالصفات العامة التالية:

- ١- مركبات صلبة بلورية غير قابلة للتطاير أو الالتهاب أو تآكل المعادن.
- ٢- تعتبر القابلية للذوبان في الماء والثبات الكيماوي من أهم العوامل التي تحددسمية واستعمال هذه المركبات حيث أنها تختلف فيما بينها في درجة ذوبانها في الماء، ولذا فهي توجد في صورة مساحيق قابلة للبلل تستخدم كمعلقات مائية.
- ٣- تتشابه مركبات اليوريا في درجة سميتها Phytotoxicity وأعراض التسمم بهذه المجموعة تتمثل في نبول وتساقط الأوراق والاصفرار والتبرقش السريع والتقرم وبطء النمو ونقص المحتوى النشوي لتثبيطها لعملية التمثيل الضوئي وذلك بالتأثير على تفاعل Hill.
- ٤- تعمل كمبيدات حشائش متخيرة تستعمل قبل ظهور البادرات عند استعمالها بتركيزات منخفضة، وقد تستخدم أيضاً كمعقات للتربة بالتركيزات المرتفعة فتصبح مبيدات غير متخيره في تأثيرها، ويكون استعمالها في هذه الحالة في

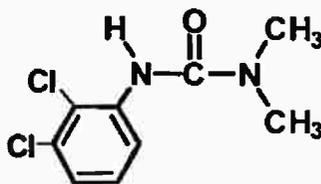
الأراضي غير المنزرعة حيث أنها تقضي على الحياة النباتية كما أنها تبقى في الأرض لفترة طويلة حسب التركيز المستعمل.

٥- تؤثر عديد من العوامل على ثبات هذه المركبات في التربة مثل الانمصاص على الغرويات والغسيل والتدهور الضوئي. وتعتبر الكائنات الدقيقة من أهم العوامل التي تؤدي إلى هدم مركبات هذه المجموعة وخاصة بكتيريا *Xanthomonas* ، *Bacillus* ، *Pseudomonas* و بعض الفطريات مثل *Aspergillus* ، *Penicillium* التي تستعمل مركبات هذه المجموعة مباشرة كمصدر لطاقتها. وعوامل البيئة المناسبة لنشاط هذه الكائنات الحية الدقيقة من حرارة ورطوبة وتهوية تساعد وتسرع في هدم مبيدات هذه المجموعة.

جدول (٨): الأسم الكيماوي والتركيب البنائي لمركبات اليوريا الاستبدالية

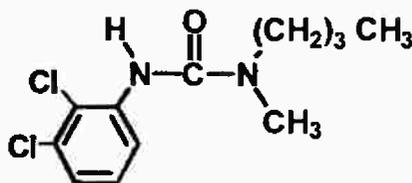
N-(phenyl)-N ¹ ,N ¹ -dimethyl urea Fenuron (Fenidim)	
N-(4-Chlorophenyl)-N ¹ ,N ¹ - dimethyl urea Monuron (Chlorfenidim)	

N-(3,4-dichlorophenyl)-N¹,N¹-
dimethyl urea



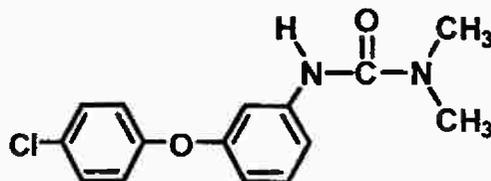
Diuron (Dichlorfenidim)

N-(3,4-dichlorophenyl)-N¹-
butyl- N¹-methyl urea



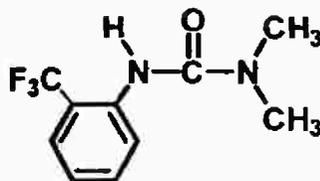
Neburon

N-4-(4'-Chlorophenoxy)
phenyl-N¹,N¹-dimethylurea



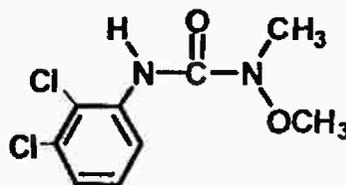
Tenoran

N-(3-Trifluoromethyl phenyl)-
N¹,N¹-dimethyl urea



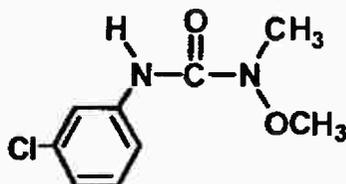
Fluometuron (Cotoran)

3-(3,4-Dichlorophenyl)-1-
methoxy-1-methyl urea



Linuron (Lorex)

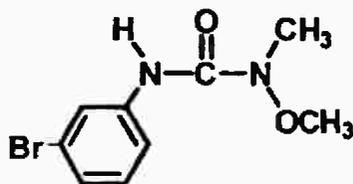
N-(4-Chlorophenyl)-N-
methoxy- N-methylurea



Monlinuron (Aresin)

N-(4-Bromophenyl)-N¹-
methoxy-N¹-methylurea

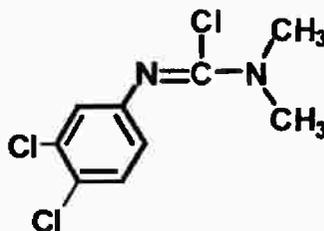
Patoran



1-Chloro-N-(3,4-
dichlorophenyl)N',N'-dimethyl

formamidine

Formamidine



١- مبيد فينيرون (3-Phenyl-1,1-dimethyl urea) Fenuron

يحضر المركب بالتفاعل التكثيفي بين أريل أيزوسيانات Aryl isocyanate

وداي ميثيل أمين.

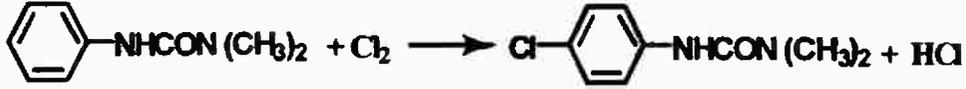


مادة بيضاء بلورية درجة إنصهارها ١٣٦ م. عالية النقاوة قليلة الذوبان في الماء ولكنها عالية الذوبان في الكحولات والكيوتونات والهيدروكربونات الهالوجينية. والمركب ثابت على درجة الحرارة العادية لا يتأثر بالحرارة أو الرطوبة ولكنه يتدهور تدريجياً على درجة حرارة أعلى من ١٥٠ م. غير متطاير وغير قابل للاحتراق، ويؤدي غليان المركب مع القلويات والأحماض المعدنية إلى تحلله وتكون أمينات أو أملاحها.

٢- مبيد مونيريون (N-4-chlorophenyl N,N-dimethyl) Monuron

(urea

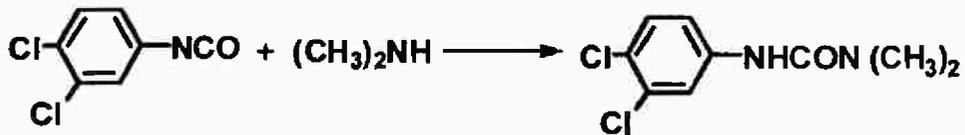
يحضر بالكورة المباشرة لمركب فينيل داي ميثيل يوريا



مادة بيضاء بلورية درجة انصهارها ١٧٦ - ١٧٧ م. عديمة الرائحة وغير قابلة للتطاير والالتهاب. تشبه الفينرون في مقاومتها للأكسدة والتدهور بفعل الرطوبة تحت الظروف العادية، ولكنه يتدهور تدريجياً على درجة حرارة أعلى من درجة انصهاره، وهو قليل الذوبان في الماء والكيروسين والكحول والبتروليم إيثر والبنزين ولكنه أكثر ذوباناً في الهيدروكربونات الهالوجينية والداي أوكسان. ويؤدي غليان المركب لمدة طويلة مع القلويات والأحماض المعدنية إلى تحلله وتكون الدايميثيل أمين وأملاحه. كما أن خلط المركب مع Trichloro acetic acid (TCA) يؤدي لتكسر المركب وتكوين ناتج هدم لهما تأثير أبادي سريع.

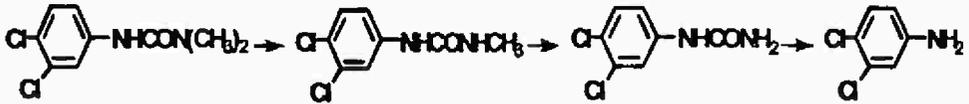
٣- مبيد دايرون (3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethyl) Diuron (urea

يحضر بالتفاعل بين مركب 3,4-dichlorophenyl isocyanate مع dimethylamine.



مادة بيضاء بلورية درجة انصهارها ١٥٨ - ١٥٩ م. عديمة الرائحة غير قابلة للتطاير أو الالتهاب. وتشبه المنيرون في مقاومتها للأكسدة والتدهور بفعل الرطوبة ويتدهور تدريجياً على درجة أعلى من درجة الانصهار وهي (١٨٠ - ١٩٠ م) وينتج عن ذلك داي ميثيل أمين 3,4-dichloro-phenyl iso-cyanate أقل ذوبان في الماء من المنيرون، كما أنه قليل الذوبان في معظم المذيبات العضوية. كما أن غليان المركب

مع قلوي أو حمض معدني أو ماء يؤدي لتحلله وتكون داي ميثيل أمين 3,4-dichloroaniline وأملاحهما. واستبدال الأوكسجين في السلسلة الجانبية بالكور يؤدي لتكون مركب 1-chloro-N(3,4-dichlorophenyl)-N,N-dimethyl formamidine وهو قابل للذوبان في الماء ويؤدي تحلله مائياً إلى تكون الدايرون في الوسط الرطب. يتدهور المركب في التربة بفعل الميكروبات ويتم الهدم نتيجة حدوث عملية إزالة الكيل dealklation أو إزالة الأمين deamination.

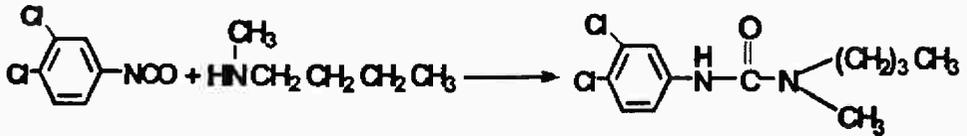


٤- مبيد نبيرون (5-(3,4-Dichlorophenyl)-1-) Neburon

(butyl methyl urea)

يحضر بالتفاعل بين 3,4-dichlorophenyl isocyanate مع الأمين

المقابل.



المادة النقية بيضاء بلورية قليلة الذوبان جداً في الماء وتذوب بقلّة في

الهيدروكربونات الأليفاتية ولكنها أكثر ذوبان في الكحول والكتيون والهيدروكربونات

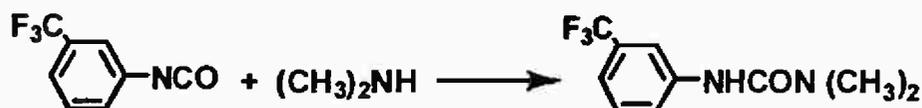
الهالوجينية.

٥- مبيد فليوميترون (Fluometuron) (N-(3-Trifluoromethyl)

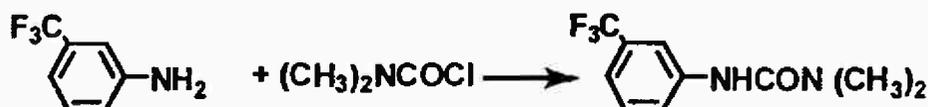
(phenyl)-N¹,N¹-dimethyl urea

يحضر بالتفاعل بين مركب trifluorophenyl isocyanate مع

.dimethylamine



كما يحضر بالتفاعل



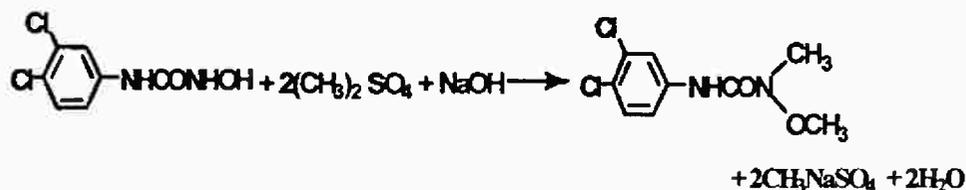
مادة بيضاء بلورية درجة إنصهارها ١١٣ - ١٦٤°م. قليلة الذوبان في الماء ويزوب في كحول الايثانيل والايذوبروباييل والاسيتون والاسيتونتريل والكلورفورم، والصفات الأخرى تشبه صفات المركبات السابقة من نفس المجموعة.

٦- مبيد لينورون (Linuron) (3-(3,4-Dichlorophenyl)-1-methoxy-

(1-methyl urea

يحضر بالكلية 3,4-dichlorophenyl-N-hydroxy urea بمركب dimethyl

.sulphate



مادة بيضاء بلورية تتصهر على درجة ٩٣ - ٩٤م، قليلة الذوبان في الماء وتذوب في الكحول والأسيتون والبنزين والزيلين والتلوين، وأقل ثباتاً من الدايرون ويتحلل مائياً في الوسط القلوي والوسط الحامضي حتى على درجة الحرارة العادية.

٢-٥- مركبات الكاربامات Carbamat Compounds

حامض الكارباميك النقي غير ثابت وسريع التحلل إلى أمونيا NH_3 وثاني أكسيد الكربون CO_2 ، ورغم أن الحامض عديم الثبات ويتدهور بسرعة إلا أن مشتقاته ثابتة وتستخدم كمبيدات فعالة، حيث تستبدل إحدى ذرات الأكسجين بمجموعة كربوكسيل الحمض بذرة كبريت وينتج ثيول حامض الكارباميك أما إذا استبدلت ذرتي الأكسجين بذرتين من الكبريت فإن ذلك يؤدي لتكون حامض الداى ثيوكارباميك.

١-٢-٥ مشتقات حامض الكارباميك Derivatives of Carbamic Acids

(الكاربانيلات Carbanilate)

جميع مركبات هذه المجموعة عبارة عن أسترات (جدول ٩) يتوقف نشاطها الإبادي على العوامل التالية:

- ١- تنخفض فاعلية هذه المركبات كلما طالت سلسلة الأستر، وأعلى نشاط إبادي ينتج عن المركبات المحتوية على أستر به ثلاث أو أربع ذرات كربون، بينما يؤدي زيادة عدد ذرات الكربون إلى أكثر من خمسة إلى نقص في الفاعلية.
- ٢- عدم التشبع في الأستر يزيد كثيراً من فاعلية هذه المركبات عما في السلسلة المشبعة، وكقاعدة فإن أسترات الأريل لحامض الكارباميك المشتقة من كحولات غير مشبعة تمتاز بنشاط إبادي عالي عنها في حالة الأسترات المقابلة للكحولات المشبعة التي تحتوي على نفس العدد من ذرات الكربون بالرغم من تغير النشاط الاختياري لمركباتهما.

٣- تزداد فاعلية مشتقات فينيل حامض الكارباميك في حالة كرباميت الايزوبروبيل والبيوتيل بصرف النظر عن الاستبدالات الموجودة على الحلقة العطرية، وعموماً فإن أسترات فينيل حامض الكارباميك تمتاز بصفات الإبادية العالية وتتناقص الفاعلية بشدة في بعض مركباتها التي تحتوي على استبدالات مختلفة بمجموعة الأريل مثل أسترات نافثيل حامض الكارباميك والداي فينيل كارباميك وبعض أحماض الكارباميك عديدة الحلقة. كما أن استبدال الفينيل بمجموعات فعالة يؤدي إلى خفض النشاط الفسيولوجي مع الاحتفاظ بالتأثير الاختياري تجاه حشائش الفلقة الواحدة.

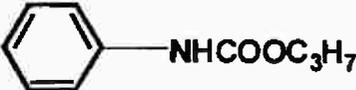
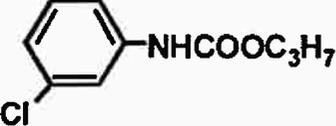
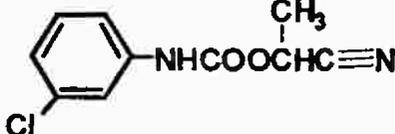
٤- اختلاف مكان الاستبدال على الحلقة العطرية يؤثر على فاعلية المركبات حيث أن استبدال ذرة أيدروجين بحلقة الفينيل ببعض المجاميع الفعالة مثل مجموعة الأمين في الوضع أورثو Ortho وبارا Para يؤدي إلى خفض النشاط الإبادي، وعموماً فإن كل مشتقات الوضع بارا غير فعالة بينما تظهر مشتقات الوضع أورثو نشاط إبادي ضعيف، بينما الاستبدال في الوضع ميتا Meta يؤدي إلى زيادة نشاط المركبات، ولهذا فإن الفاعلية تزيد في الوضع ميتا يليه الوضع أورثو ثم الوضع بارا.

٥- تتوقف الفاعلية على طبيعة المجموعة المستبدلة على الحلقة حيث أن استبدالات الكلور تكسب المركب فاعلية أكثر منها من الميثيل CH_3 والنيترو NO_2 كما أن الاستبدال بالهالوجين في المجموعة الأليفاتية لمشتقات فينيل وكلور فينيل حامض الكارباميك يؤثر بدرجات مختلفة على فاعلية المركبات ويمتاز ٢- كلوروايثيل أسترات بأنه أكثر فعالية من أسترات الإيثيل للحامض بينما ٢ - كلوروايثيل أسترات حامض N-chlorophenyl Carbamic أقل فاعلية من أسترات الإيثيل المقابل،

وأيضاً فإن تقديم مجموعة نيترو إلى القاعدة الأسترية يؤدي إلى خفض النشاط الإبادي.

٦- إحلل الأيدروجين المتصل بنيتروجين الأستر لمركبات الكيل حامض الكارباميك بمجموعات أخرى يؤدي إلى نقص النشاط الإبادي بدرجات تختلف حسب طبيعة الاستبدال، ويستثنى من ذلك إحلل الأيدروجين أو الأيدروكسيد بمجموعة كربوكسيل أو مجموعات حامضية أخرى حيث أن المركبات الحامضية تفقد الكربوكسيل بسهولة بعد تحللها مائياً وتتحول إلى أستر أريل حامض الكارباميك. وتستخدم هذه المركبات أساساً قبل الزراعة أو قبل ظهور البادرات على أن ترش أو تخلط في الطبقة السطحية من التربة لمكافحة حشائش الفلقة الواحدة، وهناك ارتباط بين التطاير والقابلية للذوبان في الماء والفاعلية في هذه المركبات فالأسترات عالية التطاير هي الأكثر قابلية للذوبان في الماء وأشدّها فاعلية، حيث يؤدي ذلك إلى سهولة امتصاص الجذور لأن مبيدات هذه المجموعة تمتص أساساً عن طريق الجذور والقليل عن طريق الأوراق، كما أنها تنتقل داخل النبات عن طريق كل من اللحاء والخشب وعموماً فإن النشاط الإبادي لمركبات الكاربامات يتوقف على قدرتها على تكوين رابطة هيدروجينية مع الجزيء أو البروتين أو الأنزيم المسنول عن التخليق الضوئي .

جدول (٩): الأسم الكيماوي والتركييب البنائي لمشتقات حامض الكارباميك

Isopropyl-N-phenyl carbamate	
Propham	
Isopropyl-N-(3-chlorophenyl) carbamate	
Chloroprotham (CIPC)	
4-Methylpropynyl-N-(3-chlorophenyl) carbamate (Bi-PC)	
4-Chlorobutynyl-N-(3-chlorophenyl) carbamate Barban (Chlorinal)	

١- مبيد بروفام (IPC) Propham (Isopropyl-N-phenyl carbamate)

يحضر بالتفاعل بين مركب فينيل ايزوسيانات مع كحول ايزوبروبانيل وذلك بإضافة المركب الأول للكحول تدريجياً مع التقليب والتبريد بعد انتهاء التفاعل.



المركب النقي عبارة عن بلورات بيضاء درجة انصهارها ٨٩ - ٩٠ م. قليل الذوبان في الماء ويذوب بدرجة عالية في الكحول والأسيتون والبنزين والكلوروبنزين وخلات الايثايل.

٢- مبيد كلوروبروفام (CIPC) (Chloroprotham) (Isopropyl-N-)
(3(chlorophenyl) carbamate

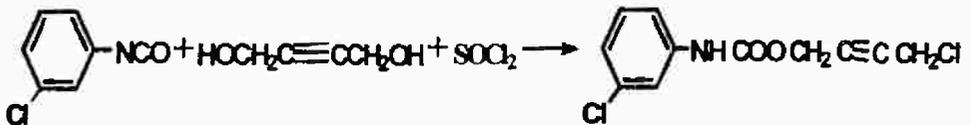
يحضر بالتفاعل بين مركب 3-chlorophenyl isocyanate وكحول الايزوبربايل.



مادة بيضاء بلورية ذرة انصهارها ٤٠ - ٤١ م، قليلة الذوبان في الماء ولكنه يذوب بدرجة عالية في الهيدروكربونات الاروماتية ومشتقات الهالوجين للهيدروكربونات الاروماتية و الالفاتية و الكيتون والاسترات. ويحتوي المركب على كمية قليلة من IPC كشوائب وهو أكثر مقاومة للتحلل المائي والأكسدة من IPC.

٣- باربان (Barban) (4-chlorobutynyl-N-chlorophenyl)
(carbamate

يحضر بالتفاعل بين مركب n-chlorophenyl isocyanate مع thionyl chloride في وجود البيردين.



مادة بيضاء بلورية درجة انصهارها ٧٦ - ٧٨ م. قليلة الذوبان في الماء والهيدروكربونات المشبعة ويزوب بدرجة عالية في الهيدروكربونات الاروماتية والمشتقات الهالوجينية للهيدروكربون. يتأثر المركب بالحرارة ويتحلل بسرعة بالتسخين وينتج عن ذلك حامض الأيدروكلوريك كما أنه أقل ثباتاً من TPC و CIPC.

٥-٢-٢- مركبات الثيوكاربامات والداي ثيوكاربامات

تمتاز أغلب مشتقات حامض الثيوكارباميك (جدول ١٠) بنشاطها الإبادي وقدرتها على اختراق ودخول النبات والانتقال خلال الخشب، وأكثر مركباتها فاعلية عبارة عن S-alkyl N,N-dialkyl thio carbamates، وهي مبيدات إختيارية تستخدم بنجاح لمكافحة الحشائش الحولية وبعض ذات الفلقتين في بعض المحاصيل والخضروات مثل بنجر السكر والبقول، كما ينجح استعمالها أيضاً في مكافحة حشائش الأرز. وتستعمل مبيدات الثيوكاربامات في معاملة التربة قبل الزراعة أو قبل الإنبات، كما أن بعضها يستعمل في تعقيم التربة. و تتأثر فاعلية الأملاح المعدنية لمركبات الكيل حامض الداي ثيوكارباميك بطبيعة الاستبدال إلا أن العوامل التالية تؤثر في الفاعلية:

١- تتناقص الفاعلية بزيادة طول مجموعة الالكيل وعموماً فإن أكثر الأملاح فاعلية

هي أملاح حامض H-methyl dithio Carbamic.

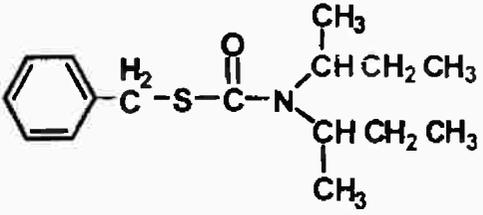
٢- استبدال ذرة أيدروجين الثانية المرتبطة بنيتروجين الالكيل أو الأريل يؤدي إلى

نقص النشاط الحيوي لأملاح حامض الداي ثيوكارباميك القابلة للذوبان في الماء.

٣- يتناقص النشاط الإبادي بزيادة عدد ذرات الكربون في مجموعة الأستر إلى

أكثر من خمس ذرات وعندما يكون مجموع ذرات الكربون في مجموعة الالكيل المتصلة بالنيتروجين أكثر من ٦ ذرات.

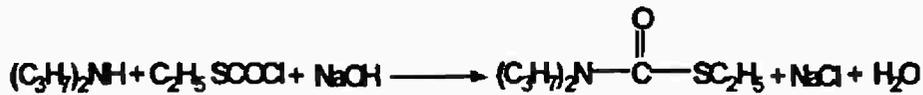
جدول (١٠): الأسم الكيماوي والتركيب البنائي لمركبات الثيوكاربامات والداي
ثيوكاربامات

S-Ethyl-N,N-di-n-propyl thiocarbamate	$(C_3H_7)_2N-C(=O)-SC_2H_5$
Eptam (EPTC)	
S-n-Propyl-N,N-di-n- propylthio- carbamate	$(C_3H_7)_2N-C(=O)-SC_3H_7$
Vernam	
S-propyl-N-ethyl-N- butylthio- carbamate	$C_2H_5-N(C_4H_9)-C(=O)-SC_3H_7$
Tillam	
S-2,3-dichloroallyl-N,N- diiso-propylthio carbamate	$(C_3H_7)_2N-C(=O)-SCH_2CCl=CHCl$
Avadex (Diallate)	
S-Benzyl N,N- Di- Sec - Butylthio carbamate	
Drepamon	

Sodium-N-methyldithio- carbamate	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{CH}_3\text{NHCSNa} \end{array}$
Vapam (SMDC)	
2-Chloroallyl diethyl dithio carbamate	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}-\text{SCH}_2-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}_2 \end{array}$
Vegadex (CDEC)	

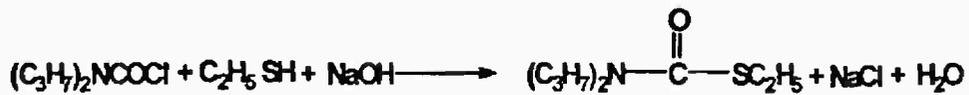
١ - مبيد إبتام (EPTC) (Eptam) (5-Ethyl-N,N-di-n-propyl thio) (carbamate)

يحضر بالتفاعل بين مركب $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ و thiocarbamates في وجود حامض الأيدروكلوريك.

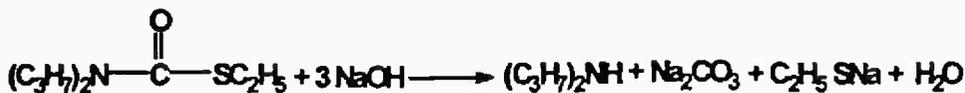


أو يحضر بالتفاعل بين داي بروبييل كاربامويل كلوريد $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NCOCl}$ مع

Sodium ethyl mercaptides



المركب سائل له رائحة كريهة درجة إنصهارها ١٢٧°م. يذوب في الماء بدرجة عالية في معظم المذيبات العضوية ويتحلل الإبتام بفعل القلويات وينتج عن ذلك المركبتان والأمين الحر.



تؤدي عملية الأكسدة إلى تحلل المركب وتحوّله إلى أمين وحامض Ethane sulfonic.

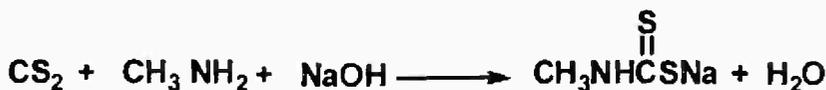
٢- مبيد دريبامون (Drepanon) (S-Benzyl N,N- Di- Sec- Butyl) (thiocarbamate)

المركب سائل عديم اللون له رائحة أروماتية قليل الذوبان في الماء ويذوب على درجة حرارة الغرفة في أغلب المذيبات القطبية وغير القطبية، ولا يتأثر بالتخزين حتى على درجة حرارة ٤٠°م لمدة ٦٠ يوم، بينما تؤدي الظروف الحامضية القوية (pH 1.5) إلى تدهور خفيف بعد شهر على درجة حرارة ٤٠°م. تؤدي ميكروبات التربة إلى تحوله إلى المركبات التالية:

N,N-di- Sec- butylcarbamoyl; N,N-di- Sec- butylcarbamoyl sulphoxide; Thioglycolic acid, N,N-di-Sec-butylcarbamoyl sulphone

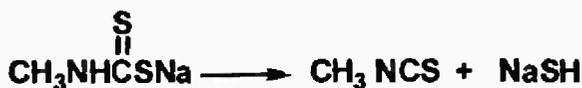
٣- فابام (Vapam) (SMDC) (Sodium-N-methyldithdithio-) (carbamate)

يحضر بالتفاعل بين ثاني كبريتيد الكربون وأيدروكسيد الصوديوم وميثيل أمين في وسط مائي.



مادة بيضاء بلورية يشوبها لون كريمي عالية الذوبان في الماء وغير قابلة للذوبان في الهيدروكربونات الهالوجينية كما أنه متوسط الذوبان في كحول الميثانول

والإيثايل، والمركب غير ثابت ويتكسر بالتخزين حيث يتحول إلى Methyl isothiocyanate ولذا يضاف إليه diphat amine لزيادة ثباته.



٦- المركبات غير العضوية Inorganic Compounds

توجد بعض المركبات غير العضوية التي يمكن استعمالها كمبيدات حشائش، إلا أنه لا ينتشر استعمالها حالياً لمكافحة الحشائش لتوفر المبيدات العضوية التي يأمن استعمالها وتمتاز بخواصها الاختيارية وانخفاض سميتها تجاه الثدييات. ومن أمثلتها كلورات الصوديوم وسلفامات الأمونيوم وسيانيد الكالسيوم والزرنيخات والبورات والأحماض المعدنية.

١- كلورات الصوديوم Sodium chlorate

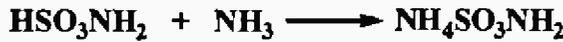
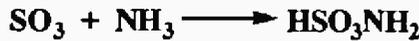
مادة صلبة عديمة اللون سريعة الذوبان في الماء تمتص الرطوبة من الجو ويسبب محلولها المائي تآكلاً خفيفاً ببعض المعادن المصنوع منها آلات الرش، وهي أكثر سمية للنبات عن كلوريد الصوديوم بمقدار ٣٠ - ٥٠ مرة ويفضل استخدامها عن كلورات البوتاسيوم والتي يتم تحضيرها بنفس الطريقة وذلك بكلورة الأيدروكسيد القلوي مع الكلورين المعدني.



ولشدة ذوبانها في الماء فإنه يتم غسلها سريعاً بالتربة في وجود أقل كمية من مياه الأمطار أو الري وقد يستمر تأثيرها السام لمدة ٥ سنوات أو أكثر بالرغم من أن التسميد بالنيترات يقلل من تأثيرها السام، ويمتصها النبات بسرعة خلال الجذور والأوراق ومحلولها يتخلل الجذور والريزومات ويقتلها، وعموماً تستعمل لمكافحة الحشائش المعمرة مثل حشيشة جونسون والعليق كما تستعمل في إسقاط الأوراق.

٢- سلفامات الأمونيوم (Ammate) (Ammonium sulfamate (AMS) (NH₄SO₃NH₂)

مادة بلورية بيضاء هيجروسكوبية تذوب بشدة في الماء وبقلة في المذيبات العضوية غير المحبة للماء، وتحضر بتفاعل الأمونيا مع أنهيدريد الكبريتيك على درجة حرارة عالية.



المركب فعال لمكافحة النباتات الخشبية ويستعمل بأمان في الحالات التي يخشى فيها من أخطار 2,4-D والمركبات المرتبطة به، كما يستخدم بتركيزات عالية لإستئصال الحشائش ومن مزايا هذا المركب قابليته للتحلل المائي في التربة وتكوين سلفات الأمونيوم.



٣- سيناميد الكالسيوم (CaCN) (Calcium cyanamide)

مركب أبيض اللون يحتوي مادته النقية على ٣٥% نيتروجين و ٥٠% كالسيوم، والمركب ونواتج هدمه شديدة السمية للبذور وهو يحتاج لرطوبة كافية لتنشيط جزيئاته، ويستعمل في صورة مسحوق تعفير كمسقط للأوراق وحيث أنه يتطلب رطوبة الأوراق لتنشيط فاعليته فإنه يكون محدود الاستعمال في المناطق عالية الرطوبة. وعموماً فإن المركب يتدهور في التربة الخفيفة الحمضية إلى مركبات سامة للنبات.

