# الفصل الثالث

## كيمياء مبيدات الحشائش

obeikandl.com

obeikandl.com

# كيمياء مبيدات الحشائش

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

تحتوي مركبات هذه المجموعة على مجموعة أروماتية ومجموعة كربوكسيلية (-COOH). وبإزالة ذرة أيدروجين من حلقة البنزين تتكون مجموعة فينيل Phenyl group واستبدال ذرة أيدروجين 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, $CH_3$, COOH, OH or $NO_2$ يؤدي لتكون عديد من المركبات ذات فاعلية أبادية 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 .

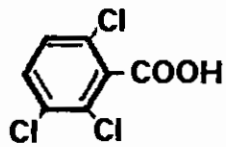
٢- طبيعة الاستبدال حيث وجد أن استبدالات الكلور تكسب المركب فعالية أكثر منها في كل من البروم أو الفلور.

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

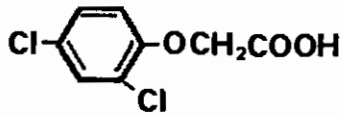


openkanal.com

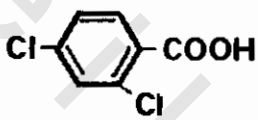
(+) و (-) وقد وجد أن المشابه الضوئي (+) اليميني أكثر فعالية من المشابه اليساري ( - ).



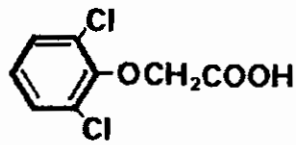

2,3,6-trichlorobenzoic acid ( active)




2,4- dichlorophenoxy acetic acid

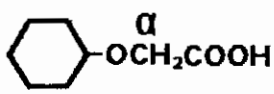



2,4-dichlorobenzoic acid ( inactive)

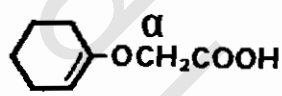



2,6- dichlorophenoxy acetic acid

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



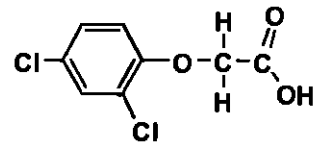
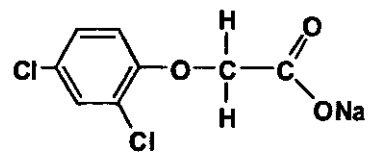
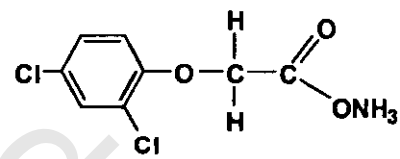
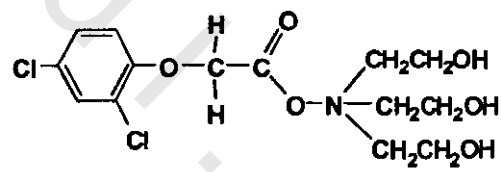
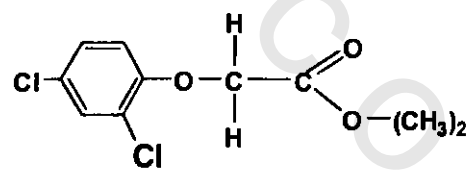

active

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

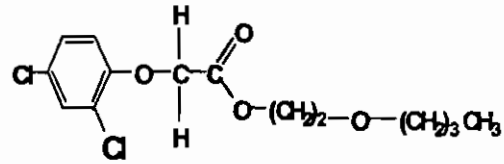
٦- يلزم وجود ذرة هيدروجين في الوضع ألفا ( α ) بالسلسلة الجانبية وتتوقف فعالية مركبات حامض Phenoxyalkanecarboxylic على ذلك إلا أن هذا ليس ضروريا في حالة مشتقات حامض البنزويك .

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

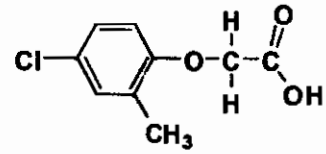
| | |
|---|---|
| 2,4- Dichlorophenoxy acetic acid<br>2,4-D |  |
| Sodium Salt of 2,4-D |  |
| Ammonium Salt of 2,4-D |  |
| Triethanol amine Salt of 2,4-D |  |
| Isopropyl ester of 2,4-D |  |

Butoxymethyl ester of 2,4-D



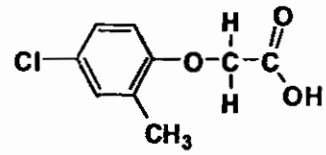
2-Methyl -4-chlorophenoxy acetic acid

MCPA



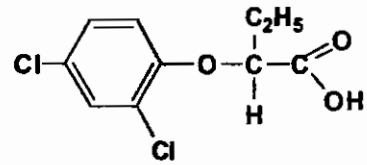
2,4,5-Trichlorophenoxy acetic acid

2,4,5-T



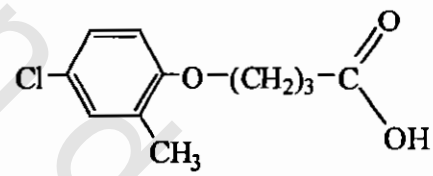
2-(2,4,5-Trichlorophenoxy –α-propionic acid

2,4,5-TP (Silvex)



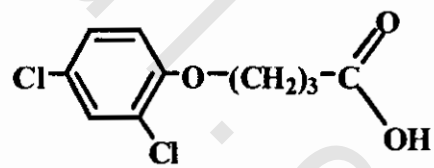
2-Methyl-4-chlorophenoxy-γ-butyric acid

MCPB (2M-4CB)



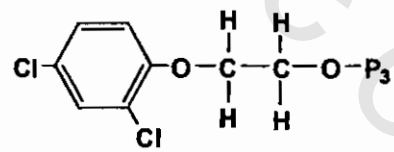
4-(2,4- Dichlorophenoxy) -γ-butyric acid

2,4-DB



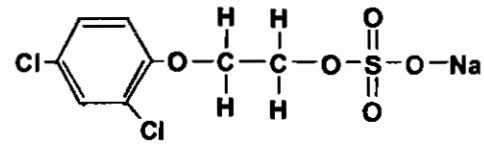
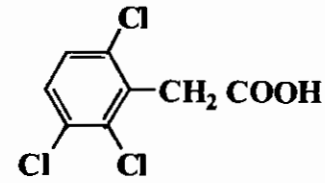
Tris (2,4-Dichlorophenoxy) ethyl phosphate

2,4-DEP(Falone)

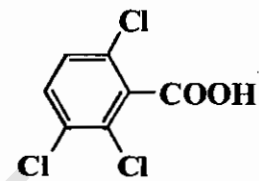
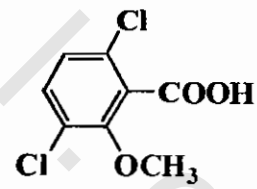
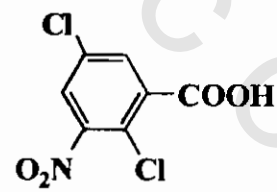




obeikandl.com

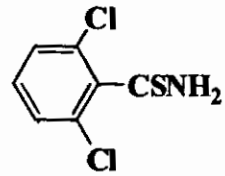
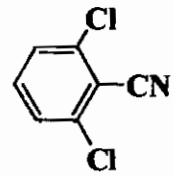
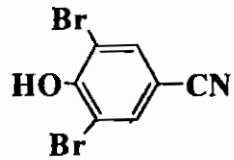
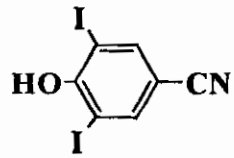
| | |
|---|---|
| Sodium 2- (2,4-Dichlorophenoxy)-ethyl sulphate<br>Sesone |  |
| 2,3,6-trichlorophenol acetic acid<br>Fenac |  |

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

| | |
|---|---|
| 2,3,6- Trichlorobenzoic acid<br>2,3,6-TBA |  |
| 2-Methoxy -3,6-dichlorobenzoic acid<br>Dicamba (Banvel-D) |  |
| 2,5-Dichloro-3-nitrobenzoic acid<br>Dinoben |  |



obeikandl.com

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

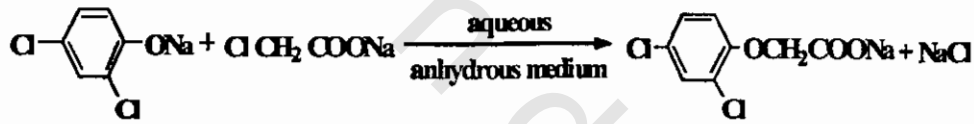
**١-١- مجموعة الفينوكسي Phenoxy group (مشتقات حمض الفينوكسى أستيك، الفينوكسى بيوتيريك، الفينوكسى بروبيونيك)**

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 (أسيتك) Phenoxy acetics ومنها 2,4-D، MCPA، 2,4,5-T، ومركبات الفينوكسي بيوتريك Phenoxy butyrics ومنها

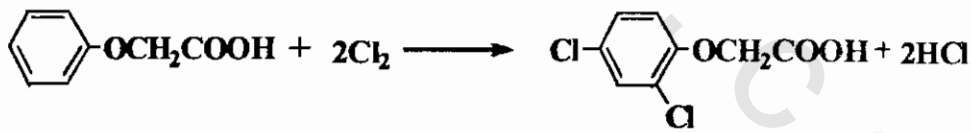
MCPB، 2,4-DB، ومركبات الفينوكسي بروبيونيك Phenoxy propionics ومنها 2,4,5-TP (سيلفكس Silvex)، فينوبروب Fenoprop، ميكوبروب Mecoprop، ويتبعها أيضاً بعض المركبات الحديثة المحتوية على مجموعتي فينوكسي ومنها ديكلوفوب- ميثيل (Diclofop – methyl)، Hoe 29125، وهناك بعض مركبات الفينوكسي الأخرى التي لا تحتوي في صورتها 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-D ( 2,4-Dichlorophenoxy acetic acid )

يحضر المركب بالتفاعل التكثيفي 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 .



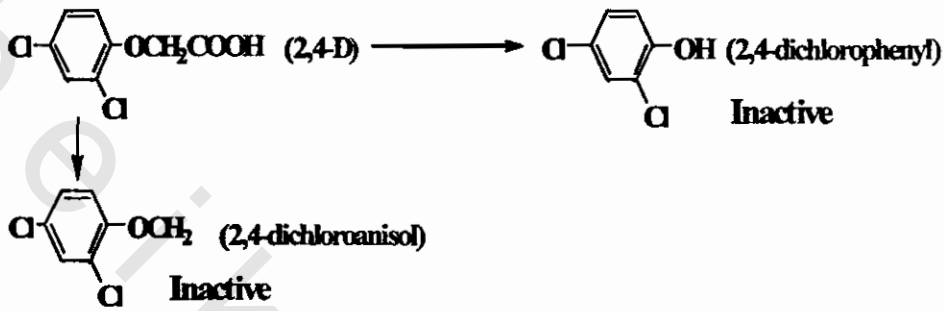

المادة النقية بيضاء بلورية درجة إنصهارها ١٣٨ – ١٤٠°م، ودرجة الغليان ١٦٠°م وهي عديمة الرائحة، إلا أن المستحضر التجاري له رائحة كما أنه قليل الذوبان في الماء، لا يتفاعل مع المواد المعدنية وغير قابل للانفجار ومقاوم للحريق، وهو ثابت

عند التخزين في محاليل المذيبات المختلفة أو في صورة بلورات، ويتفاعل المركب مع القواعد العضوية وغير العضوية مكونا 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 فأنها تكون مستحلب ويرجع ذلك لأن تطايرها يسمح بامتصاص أكبر للأبخرة خلال الثغور ، وأيضا 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 للكيوتيكل وهذا يساعد على اختراق المركب للكيوتيكل وغالبا فإن صورة الأستر ذات السمية العالية تكون فعالة تجاه الأنواع النباتية المقاومة خاصة النباتات الخشبية .

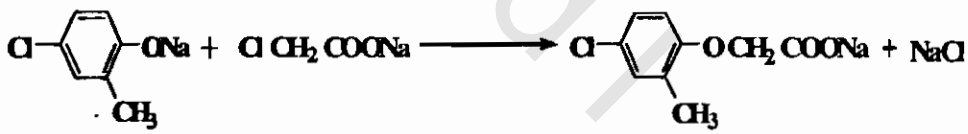
يتم هدم المبيد وتمثيله خلال عملية decarboxylation (فقد الكربوكسيل) hydroxylation (الارتباط بمجموعة هيدروكسيل) أو بتكوين مركبات معقدة مع نواتج التمثيل. وتؤدي عملية فقد الكربوكسيل إلى نزع السلسلة الجانبية (-$CH_2COOH$) وتكون $CO_2$ وذلك بكسر في رابطه الايثر أو بإنفصال ثاني أكسيد الكربون أولا من مجموعة الكربوكسيل وهذا يؤدي ربما إلى تكون مركب وسطي

يحتوي على ذرة كربون واحده 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.

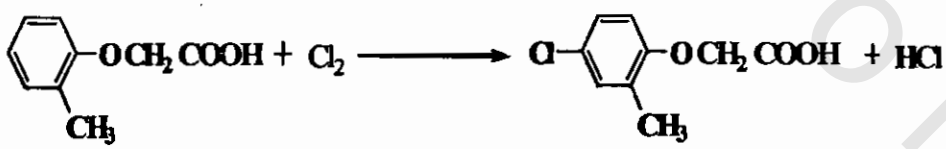



**٢- مبيد MCPA (2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid)**

يحضر بالتفاعل التكثيفي بين 4-chloro-2-methyl phenolates مع monochloroacetate في وسط قلوي والتسخين على درجة حرارة ١٠٣-١٠٥م.



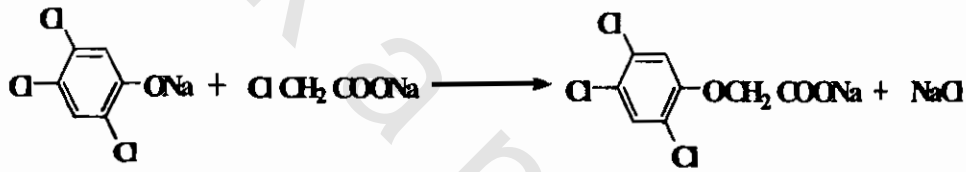

أو بكلورة حامض 2-methoxyphenoxy acetic باستخدام الكلورين أو هيبوكلوريت في وجود مذيب عضوي.



المادة النقية بلورية بيضاء درجة انصهارها ١٢٠°م 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 أنة ثابت عند تخزينه في صورة ذائبة أو بلورية ويشابه في صفاته الكيماوية 2,4-D.

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

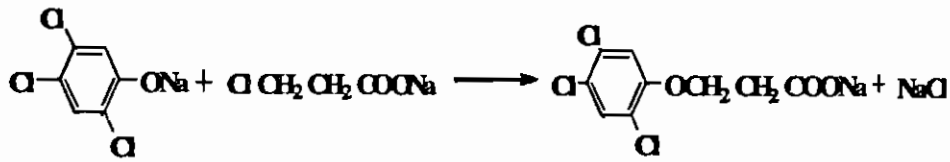
يحضر بالتفاعل بين 2,4,5-Trichlorophenolates مع monochloroacetates في وسط مائي قلوي على درجة حرارة ١٠٣ – ١٠٧°م.



المركب النقي مادة بلورية بيضاء درجة إنصهارها ١٥٨°م، 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 2,4,5-TP (2,4,5-Trichlorophenoxy –α-propionic acid)

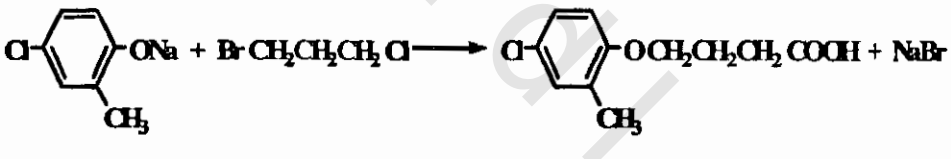
يتم تحضيره بالتفاعل بين مركب Sodium 2,4,5-trichlorophenolate مع Sodium-α-monchloro propionate في وسط قلوي.

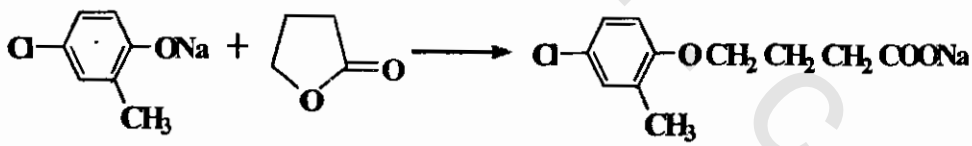


المركب النقي مادة بيضاء بلورية درجة إنصهارها ١٧٩°م، قليل الذوبان في الماء ويذوب بنسب مختلفة في كل من الأسيتون والميثانول والإيثيل أيثير، وأملاح المركب تذوب في الماء وتمتاز بدرجة عالية من التطاير أما أسترات المركب فإنها تذوب في الزيت وتستحلب في الماء وأيضاً فإن أملاح المركب مع المعادن القلوية والأمينات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

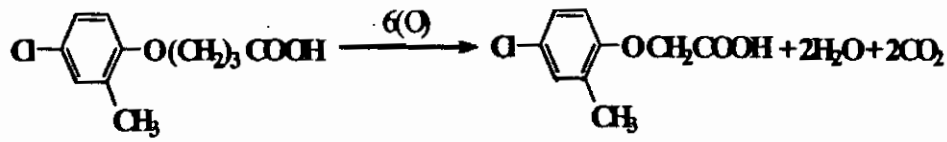
**٥- مبيد MCPB (2-Methyl-4-chlorophenoxy-γ-butyric acid)**

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





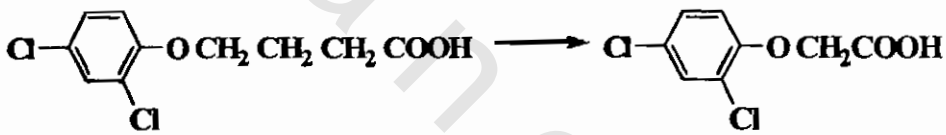
المركب النقي مادة بيضاء بلورية درجة انصهارها ١٠٠°م، قليل الذوبان في الماء ويذوب بنسبة ١٥ % في الكحول و ٢٠ % في الأسيتون، كما أن أملاح المركب من المعادن القلوية والأمينات الاليفاتية عالية الذوبان في الماء، وتتأكسد أملاح المركب في معظم النباتات ماعدا البقوليات إلى MCPA .



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

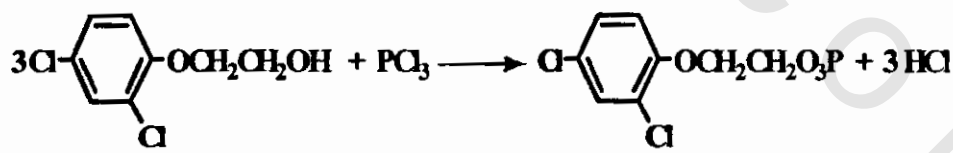
### ٦- مبيد 2,4-DB (4-"2,4- Dichlorophenoxy" -γ-butyric acid)

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

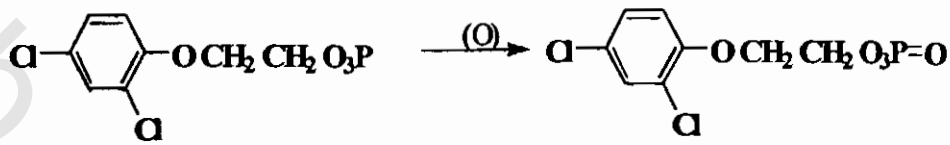


### ٧- مبيد 2,4-DEP (2,4- Dichlorophenoxy ethyl phosphate)

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



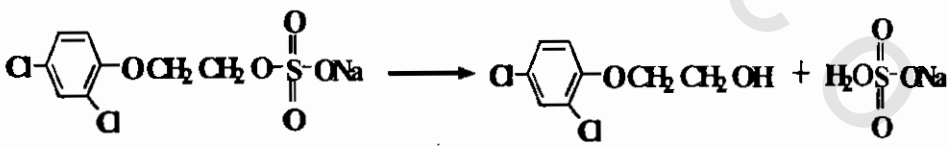
المركب سائل زيتي ثقيل القوام له رائحة ضعيفة غير قابل للذوبان في الماء لكنه يذوب بدرجة عالية في المذيبات العضوية وتؤدي عملية أكسدة المركب إلى تكوين المركب الفوسفاتي المقابل:



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

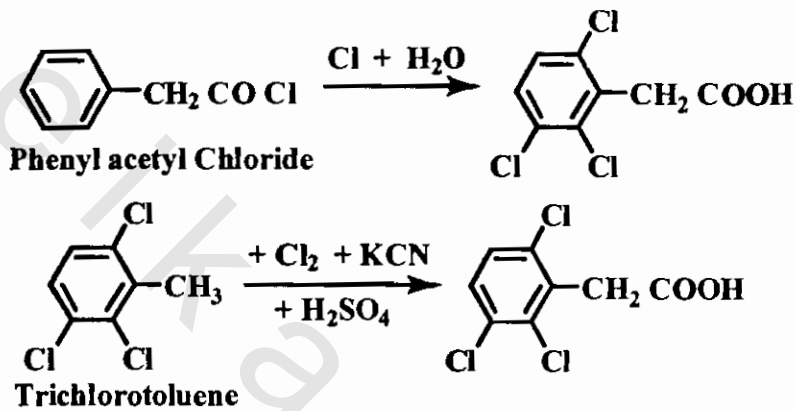
مركب صلب غير متبلور ينصهر على درجة ١٧٠°م وهو غير قابل للتطاير نسبياً، ويذوب في الماء بنسبة ٣٥ %، ويتحلل المركب في التربة تحت الظروف الحامضية (pH < 5.5) ويتحول إلى 2,4-dichlorophenoxy ethanol ويتم ذلك في خلال ساعة وبأكسدة هذا المركب يتحول إلى 2,4-D



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

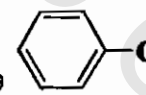
### Fenac (Chlorafenac) (2,3,6-trichlorophenol acetic acid)

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.

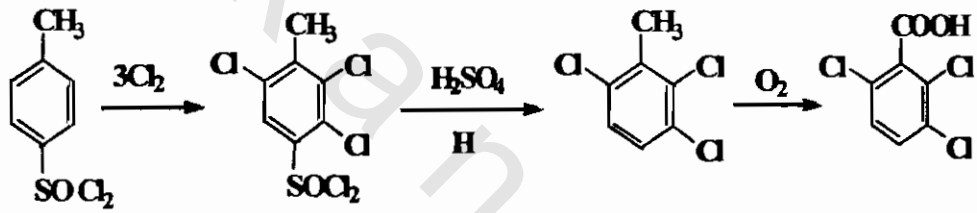
## ١- ٣- مشتقات حامض البنزويك والبنزونيتريلات Derivatives of Benzoic acids & Benzonitriles

مبيدات هذه المجموعة مشتقة من حامض البنزويك الحلقي وتركيبه هو  وذلك بالاستبدال بالكلور (Cl) أو مجموعة الميثوكس ($CH_3O$) أو مجموعة النيترو ($NO_2$) أو امونيا ($NH_3$) 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، كلورثيامايد Chlorthiamide، ومن أهم مركبات البنزونيتريل أو النيتريلات ديكلوبينيل Dichlobenil، أوكسينيل Ioxynil، بروموأوكسينيل Bromoxynil، كما يتبعها أيضا مركب كلورثيامايد Chlorthiamide الذي يتحول في التربة إلى ديكلوبينيل Dichlobenil.

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

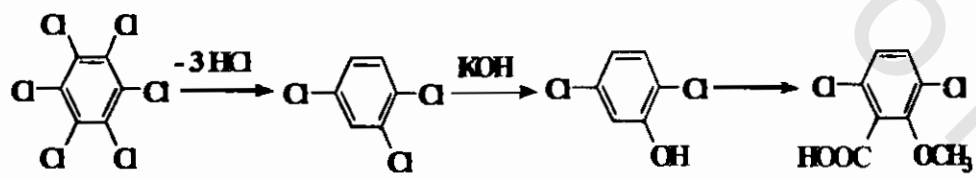
يحضر المركب بكلورة مادة Benzoyl chloride في وجود عامل مساعد وتحت الظروف المثلى فإن المشابه الرئيسي المتحصل عليه هو 2,3,6



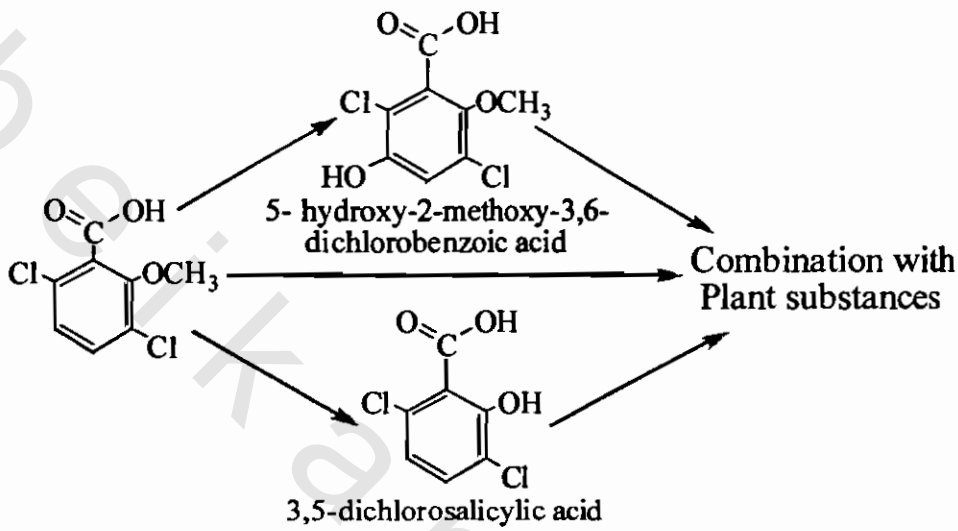

المركب مادة بيضاء بلورية درجة انصهاره ١٢٦°م ، قليل الذوبان في الماء والمذيبات العضوية وأملاح المركب عالية الذوبان في الماء .

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

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

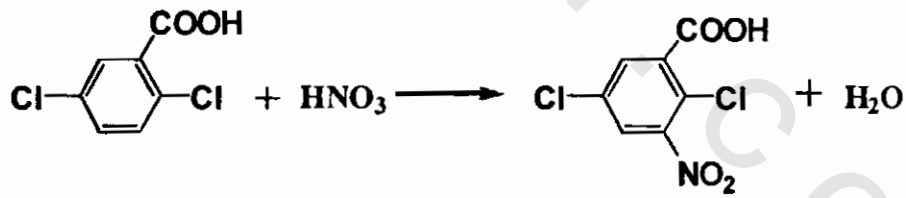


المركب مادة بيضاء بلورية درجة انصهارها ١١٤ – ١١٦°م، وهو قليل الذوبان في الماء إلا أن أملاحه عالية الذوبان في الماء. ويتم هدم المبيد في المحاصيل المقاومة له تبعاً للخطوات التالية:




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

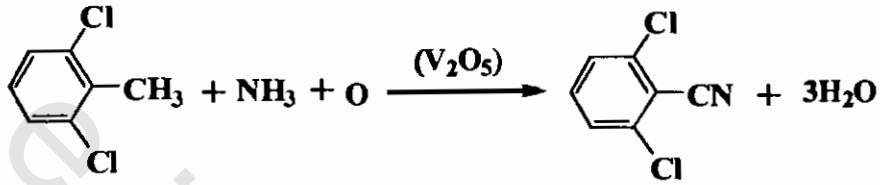
يحضر المركب بنترتة حامض 2,5- dichloro benzoic acid



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 Dichlobenil (2,6-DBN) (2,6- Dichlorobenzonitrile)

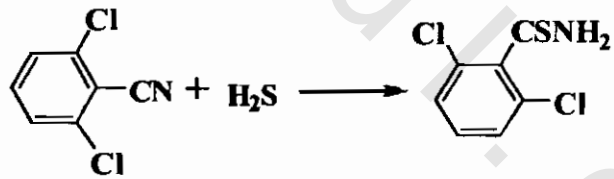
يتم تحضيره بالأكسدة المستمرة لمركب 2,6- dichlorotoluene والأمونيا على درجة حرارة ٣٦٤°م في وجود مادة Vanadium pentoxide كعامل مساعد.




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

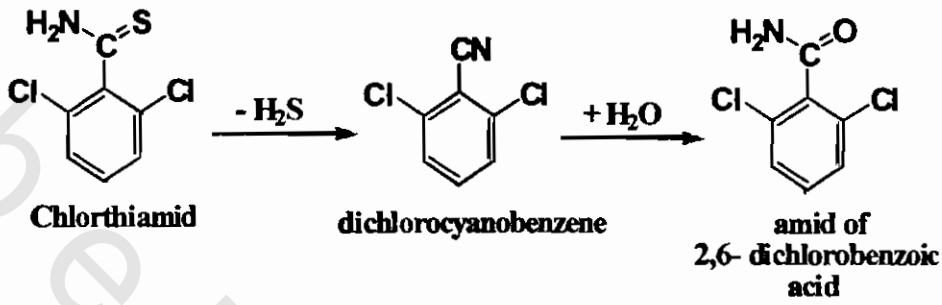
## ٥- كلورثيامید (2,6- Dichlorothio benzamide) Chlorthiamide

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




مادة بيضاء بلورية درجة انصهارها ١٥١ ـ 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. تبدىء خطوات هدم المبيد في التربة بفعل الميكروبات

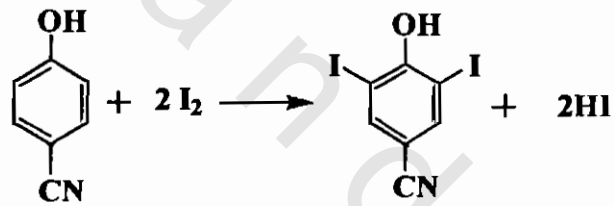
بانفصال كبريتيد الايدروجين وتكون dichloro cyano benzene الذي يرتبط به الماء بعد ذلك مكوناً مركب منخفض النشاط هو أمين حامض ٢,٦ داي كلوروبنزويك.




Chlorthiamid — dichlorocyanobenzene — amid of 2,6- dichlorobenzoic acid

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

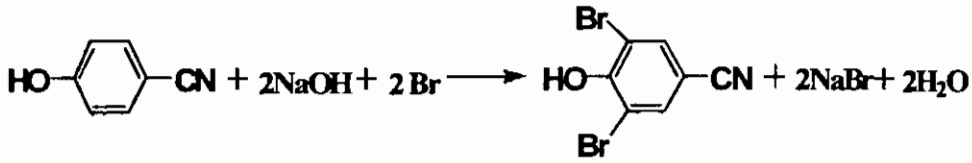
يحضر من خلال عملية Iodination مباشرة لمركب 4- hydroxy benzonitrile




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

**٧- مبيد بروموأوكسونيل Bromoxynil ( 3,5- Dibromo-4- hydroxy benzonitrile)**

يحضر بخطوات مشابهه لتحضير الاوكسونيل وذلك بتفاعل مركب 4- hydroxy benzonitrile مع Sodium hypobromite




مادة بيضاء بلورية درجة إنصهارها ١٩٤ ـ 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 (COOH- ). و المركبات الاليفاتية المشبعة الأحادية والثنائية الكربوكسيل لها خواص إباديه ضعيفة أما الأحماض الكربوكسيلية المحتوية على كلور فتمتاز بنشاط أبادي 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 الإباديه لهذه المركبات بموضع ذرة الهالوجين مع مجموعة الكربوكسيل المتصلة به وأكثر هذه المجموعات نشاطاً المحتوية على الهالوجين في الوضع ألفا. وأهم مركبات هذه المجموعة مبيد TCA والدلابون 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<br>TCA | $Cl_3C—COOH$ |
| 2,2-Dichloropropionic acid<br>Dalapon | $CH_3CCl_2COOH$ |
| Dowpon | $CH_3CCl_2COONa$ |

## ١- مبيد TCA (Trichloroacetic acid)

يحضر المركب بكلورة حمض الخليك وحامض الخليك أحادي وثنائي الكلور أو مخلوط منهما

$$CH_3COOH + 3Cl_2 \longrightarrow CCl_3COOH + 3HCl$$

أو بأكسدة الألدهيد بحامض النيتريك

$$CCl_3CHO + (O) \longrightarrow CCl_3COOH$$

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.

$$CCl_3COOH + NaOH \longrightarrow CCl_3COONa + H_2O$$

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

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

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

$$CH_3CH_2COOH + 2Cl_2 \longrightarrow CH_3CCl_2COOH + 2HCl$$

يحتوي المستحضر على كمية قليلة من ألفا وبيتا – ثنائي كلور حمض البروبيونيك α, β – dichloropropianic 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 ذوبانا في الميثانول مع أنه غير قابل للذوبان في المذيبات الأخرى مثل الكيروسين والبنزين والإيثير 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

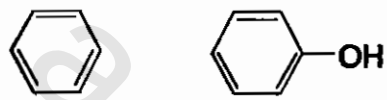
الحرارة المنخفضة بينما ارتفاعها يزيد من سرعة التحلل، ولكن لا يتوقع أن يفقد المبيد فاعليته عند مزجه بالماء والمعاملة خلال ٢٤ ساعة.

$$CH_3\,CCl_2\,COOH + H_2O \longrightarrow CH_3\,CO\,COOH + 2HCl$$

$$CH_3\,CCl_2\,COONa + H_2O \longrightarrow CH_3\,CO\,COOH + HCl + NaCl$$

## ٣- مركبات النيتروفينول والنيتروأنيلين Nitrophenol & Nitroanilines Compounds

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

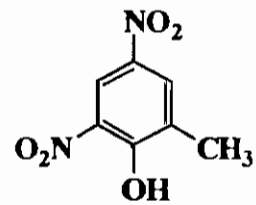
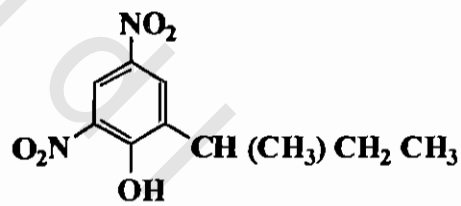
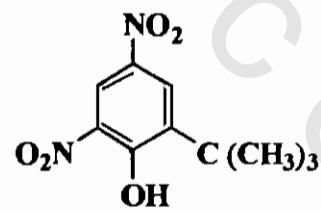


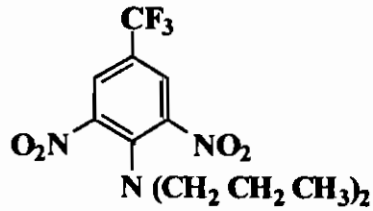
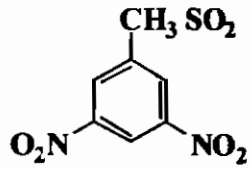
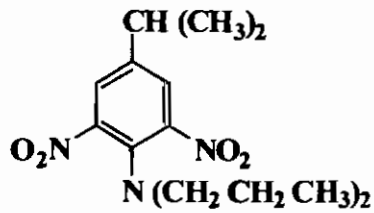
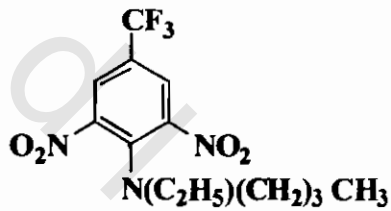

**Benzene** **Phenol**

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. وغالباً 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 الداي نيترو فينول Dinitrophenols غالباً بالداي نيتروز وهي تحتوي على مجموعتين نيتروز ($NO_2$) متصلة بالفينول ومنها DNO ، دينوسيب Dinoseb ، دينوتيرب Dinoterb. ويتوقف النشاط الإبادي لمركبات الداي نيترو أنيلين على طبيعة الاستبدال بذرات أيدروجين 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 ، نيترالين Nitralin ، أيسوبروبالين Isopropalin ، بينفليورالين Benfluralin (جدول ٥).

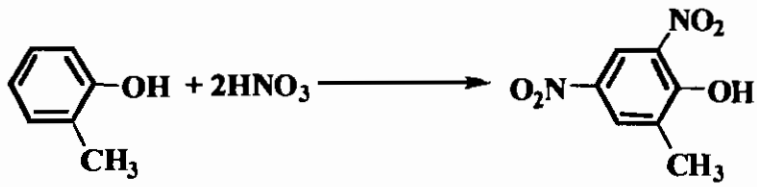
جدول (٥): الأسم الكيماوي والتركيب البنائي لمركبات النيتروفينول والنيتروأنيلين

| | |
|---|---|
| 2,4-Dinitro -6- Methyl Phenol<br>DNOC |  |
| 2,4- Dinitro -6- Sec- butyl phenol<br>Dinoseb |  |
| 2,4- Dinitro -6- t-butyl phenol<br>Dinoterb |  |

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

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

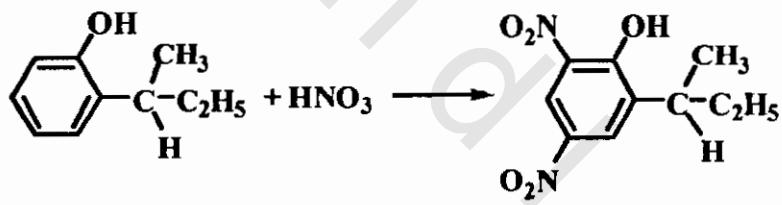
يحضر المركب بالنترتة المباشرة لمركب O- cresol على درجة حرارة منخفضة



مادة بلورية صفراء درجة إنصهارها ٨٥°م، قليلة الذوبان في الماء ويذوب في البترول 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 Dinoseb (,4- Dinitro -6- Sec- butyl phenol)**

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



مادة صفراء بلورية درجة انصهارها ٣٩°م، 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 مكونا أملاحا عالية الذوبان في الماء، ومن أملاح المركب:

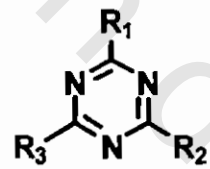
2,4- dinitro -6-sec – tetra butyl phenyl acetate (dinorerb – acetate);

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

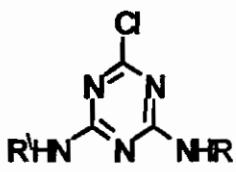
( medinoterbacetate ); 2,4- dinitrephenyl -2,4- dinitro- 6-sec- butyl phenyl carbonate ( tribonat )

## ٤- مشتقات النيتروجين الحلقية غير المتجانسة Heterocyclic Nitrogen derivatives

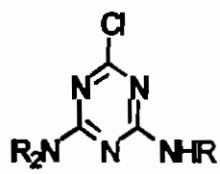
مبيدات هذه المجموعة مركبات حلقية غير متجانسة تتكون من النيتروجين والكربون . وإذا كانت الحلقة سداسية تحتوي على ذرتي نيتروجين أو أكثر فإنها تسمى أزين Azine وإذا كانت خماسية تحتوي على ذرتي نيتروجين أو أكثر فإنها تعرف بأسم أزول Azole والمركبات الحلقية غير المتجانسة المحتوية على ثلاث ذرات نيتروجين تسمى ترايزينات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



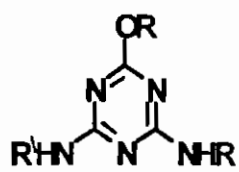
ويتضح من التركيب البنائي الأساسي لهذه المجموعة وجود عدة أماكن استبدالية ولذا فهي تشمل عدد كبير من المركبات، وعموماً يمكن تقسيمها إلى المجموعات التالية:



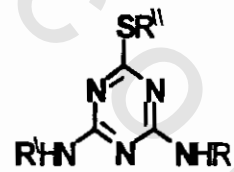
A



B



C



D

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

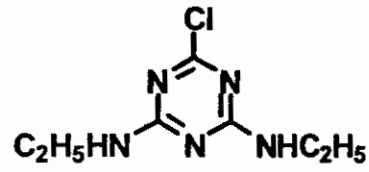
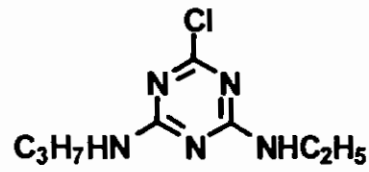
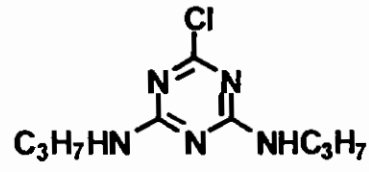
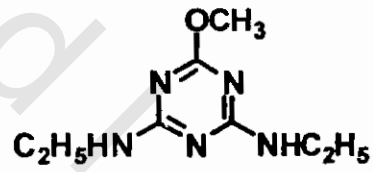
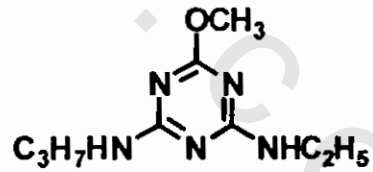
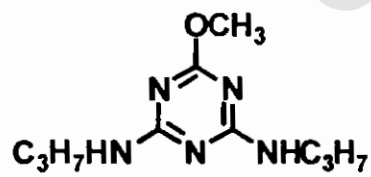
١- المركبات المنتظمة التماثل ( السيمتريه ) Symmetrical compounds عادة قليلة الذوبان وكلما زادت السيمتريه في الجزيء كلما قل ذوبانه ( المجموعة A )

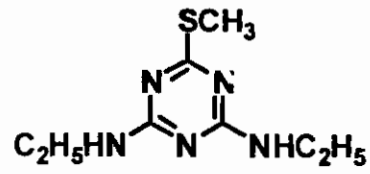
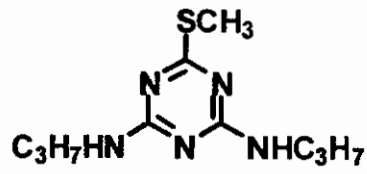
٢- المركبات التي يمثلها الرمز A تمتاز بخواص إباديه عالية إذا كان الهيدروكربون المستبدل على ذرة النيتروجين ليس أكثر من ٤ ذرات وزيادة السلسلة الكربونية يؤدي لخفض الفاعلية وينطبق ذلك أيضاً على مجموعة المركبات التي يمثلها الرمز B ( غير متماثلة ).

٣- استبدال ذرات الهالوجين ( الكلور) بمجموعة الكوكس أو ثيوالكيل يؤدي إلى تغيير في التأثير الاختياري فيؤدي استبدال ذرة الكلور بمجموعة ميثوكس (-$OCH_3$) لزيادة الذوبان وزيادة فاعلية المركب كمبيد بعد الإنبات وتمثل هذه المركبات المجموعة (C) وأيضاً يؤدي استبدال الكلور بمجموعة ثيوميثيل (-$SCH_3$) 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).

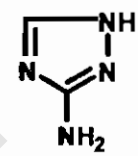
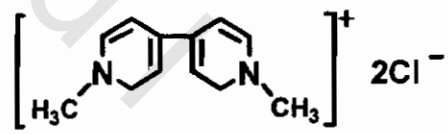
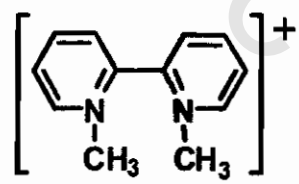
وتبعاً لذلك فإن الترايازينات تشتمل على مركبات الكلوروترايزينات Clorotriazines، ميثوكسى ترايزينات Methoxytriazines، ميثيل ثيوترايزينات Methylthiotriazines (جدولي ٦ ، ٧).

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

| | |
|---|---|
| 2-chloro-4,6-bis (ethyl amino)-s-triazine<br>Simazine (Princep) |  |
| 2-chloro-4-ethyl amino-6-isopropyl amino – s- triazine<br>Atrazine |  |
| 2-chloro-4,6-bis (isopropyl amino)- s- triazine<br>Propazine ( Gesamic ) |  |
| 2,4-bis (ethylamino)-6-methoxy –s-triazine<br>Simeton |  |
| 2-ethylamino-4-isopropylamino-6-s-triazine<br>Atraton |  |
| 2,4-bis(isopropylamino)-6-methoxy-s-triazine<br>Prometon |  |

| | |
|---|---|
| 2,4-bis (ethylamino)-6-(methylthio)-s-triazine<br>Simetryne |  |
| 2-methyl thio-4,6-tris (isopropyl amino)- s- triazine<br>Prometryne ( Gesagard ) |  |

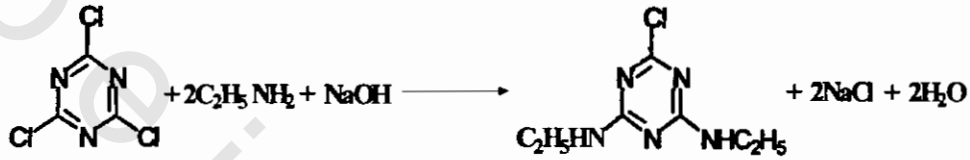
جدول (٧): الأسم الكيماوي والتركيب البنائي لمشتقات النيتروجين الحلقية غير المتجانسة الأخرى

| | |
|---|---|
| 3-Amino-1,2,4-triazole<br>Amitrole ( Aminotriazole ) |  |
| 1,1- Dimethyl -4-dipyridylium chloride<br>Paraquat ( Gramoxone ) |  |
| 1,1-Ethylene-2,3-dipyridylium bromide<br>Diquat (Reglone) |  |

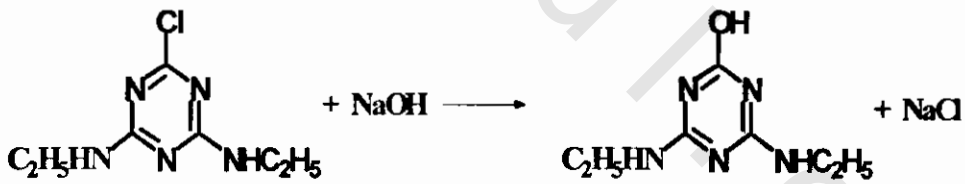
## ٤ـ ١ـ مركبات الكلوروترايزينات، ميثوكسى ترايزينات، ميثيل ثيوترايزينات

### ١ـ 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 .

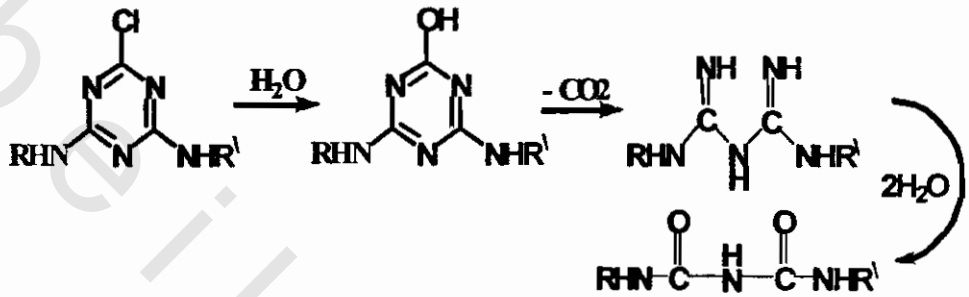



مادة بيضاء بلورية درجة انصهارها ٢٢٧ ـ ٢٢٨°م ويحتوي المستحضر على أكثر من ٩٥ % من المادة النقية التي تنصهر على درجة ٢٢٤ ـ ٢٢٥°م، قليلة الذوبان في الماء وتذوب أكثر في المذيبات العضوية مثل الميثانول والكلورفورم. والمركب غير قابل للالتهاب كما أنه غير قابل للتطاير نسبياً ولا يتأثر بالحرارة ويقاوم التسخين حتى ١٥٠°م وتسخينه في وجود قلوي يؤدي لإحلال مجموعة أيدروكسيد محل الكلور ويتكون مركب 2-Hydroxy -4,6- bis (ethylamino)-s- triazine



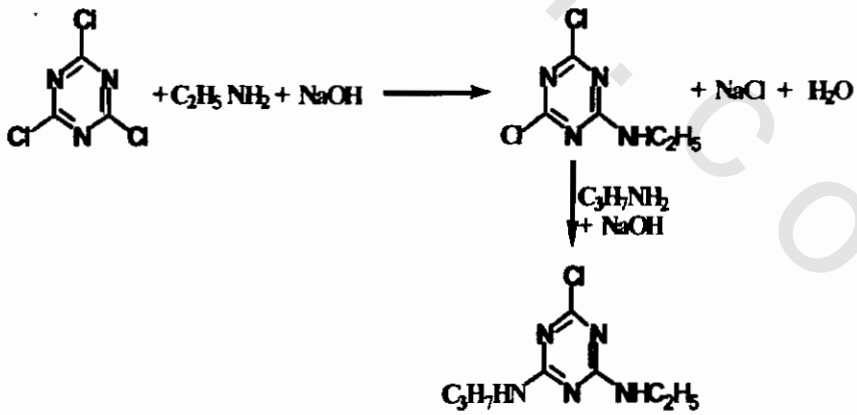

ومعاملة السيمازين بمثيل الصوديوم والمركبتان يؤدي لتحوله إلى سيماتون وسيمترين 2-Methylthio-4,6-bis ، 2-Methyloxy-4,6-bis (ethylamino-s-triazine) (ethylamino-s-triazine). يتحلل المركب مائياً ويؤدي ذلك إلى هدم جزيئاته، وانخفاض رقم الحموضة يزيد من سرعة التحلل Chemical hydrolysis أما من

ناحية تأثير قوة الأيدروجين فقد وجد أنه زاد ثبات هذا المركب وأيضاً بقية 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 Atrazine (2-chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-s-triazine)**

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



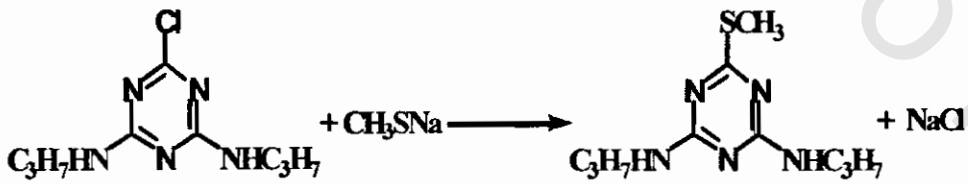
مادة بيضاء بلورية درجة انصهارها ١٧٣-١٧٥م قليلة الذوبان في الماء وقابل للذوبان في المذيبات العضوية مثل ايثل أيثير والكلورفورم وكحول الميثيل، والمركب ثابت تحت ظروف التخزين العادية وتسخينه مع قلوي أو الكحولات أو مركبات المعادن القلوية يؤدى إلى إحلال ذرة الكلور بالمجموعة المقابلة وتكون مركب غير فعال هو-2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

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

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

### ٤- مبيد بروميترين Prometryne ( 2-methylthio-4-,6 (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.

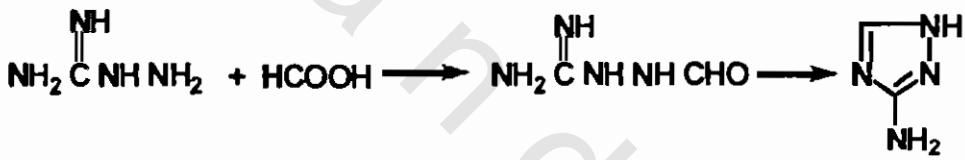
## ٤-٢- مركبات حلقية غير متجانسة أخرى Other Heterocyclic Compounds

### ٤-٢-١- التريازولات Triazoles

تمتاز بعض المركبات الحلقية غير المتجانسة بنشاط إبادي تجاه الحشائش وهذه المركبات تتكون من حلقة خماسية بها ذرتين أو ثلاثة ذرات نيتروجين.

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

يحضر الامتـ ـول بتفاعل تكثيفي بين الامينوجوانيدين وحامض الفورميك.

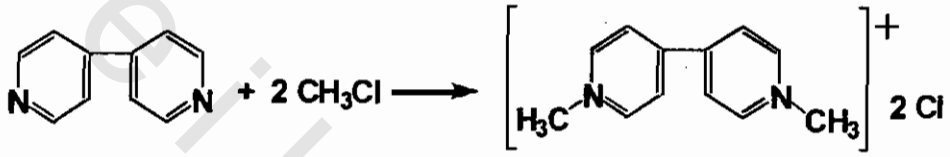



مادة بيضاء بلورية كريهة الرائحة درجة انصهارها ١٥٦-١٥٧ °م. عالية الذوبان في الماء والكحول إلا انه غير قابل للذوبان في كل من البنزين والأسيتون، والمركب يقاوم التحلل المائي والمواد المؤكسدة ولكنه يتفاعل بالتكثيف مع الالدهيدات والكيتونات.

### ٤-٢-٢- مركبات ثاني البريديليوم (رباعية الأمونيوم Quaternary ammonium)

#### 1- مبيد باراكوات Paraquat ( 1,1- Dimethyl -4,4- dipyridyliun (chloride

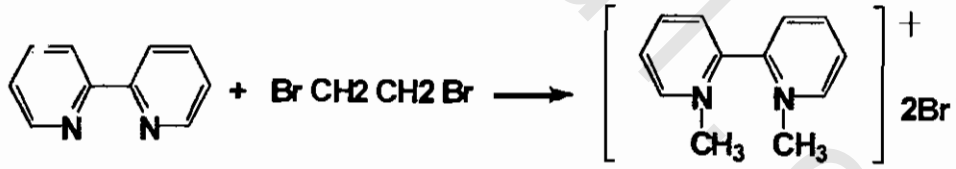
يحضر بالتفاعل بين مركب 4,4- Dipyridyl وكلوريد الميثيل على درجات حرارة عالية وضغط مرتفع.




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

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

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




مادة بيضاء بلورية درجة إنصهارها ٣٣٥ – ٣٤٠°م. 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 ولهذا فهو يختلف عن معظم مبيدات الحشائش حيث أنها حامضية أو متعادلة.

## ٥- مشتقات النيتروجين الأليفاتية العضوية Aliphatic Organic Nitrogen Derivatives

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

### ٥-١- 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 فعالتين 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 أرثو Ortho واحد على الأقل خالياً بدون إحلال.

٣- زيادة عدد ذرات الكربون في مجموعتي الالكيل أو الالكيل الحلقي 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 أرثو 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 Sulfonylurea وتنقسم بدورها إلي: البريميدينيل سلفونيل يوريا Pyrimidinylsulfonylurea، الترايازينيل سلفونيل يوريا Triazinylylsulfonylurea ، الثياديازوليل يوريا Thiadiazolylurea (جدول ٨).

**وتمتاز 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 تحدد سمية واستعمال هذه المركبات حيث أنها تختلف فيما بينها في درجة ذوبانها في الماء، ولذا فهي توجد في صورة مساحيق قابلة للبلل تستخدم كمعلقات مائية.

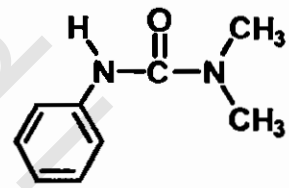
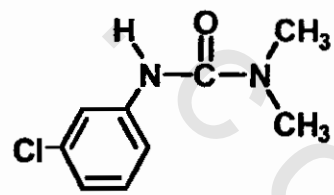
٣- تتشابه مركبات اليوريا في درجة سميتها Phytotocicity وأعراض التسمم بهذه المجموعة تتمثل في ذبول وتساقط الأوراق والاصفرار والتبرقش السريع والتقزم وبطء النمو ونقص المحتوى النشوي لتثبيطها لعملية التمثيل الضوئي وذلك بالتأثير على تفاعل Hill.

٤- تعمل كمبيدات حشائش متخيرة تستعمل قبل ظهور البادرات عند استعمالها بتركيزات منخفضة، وقد تستخدم أيضاً كمعقمات 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.

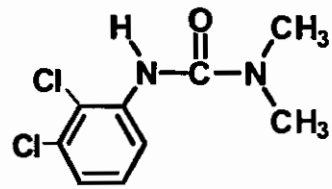
٥- تؤثر عديد من العوامل على ثبات هذه المركبات في التربة مثل الامتصاص على الغرويات والغسيل والتدهور الضوئي. وتعتبر الكائنات الدقيقة من أهم العوامل التي تؤدي إلى هدم مركبات هذه المجموعة وخاصة بكتيريا Pseudomonas ، Bacillus ، Xanthomonas وبعض الفطريات مثل Penicillium ، Aspergillus التي تستعمل مركبات هذه 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',N' -dimethyl urea<br>Fenuron (Fenidim) |  |
| N-(4-Chlorophenyl) –N',N' -dimethyl urea<br>Monuron (Chlorfenidim) |  |

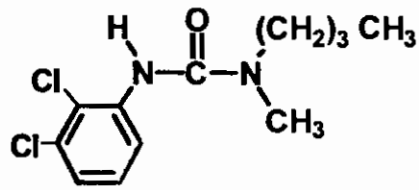
N-(3,4-dichlorophenyl)-N',N'-dimethyl urea

Diuron (Dichlorfenidim)



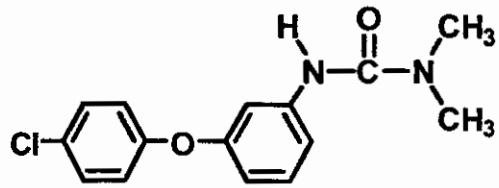
N-(3,4-dichlorophenyl)-N' -butyl- N'-methyl urea

Neburon



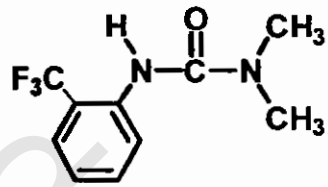
N-4-(4'-Chlorophenoxy) phenyl–N',N' -dimethylurea

Tenoran



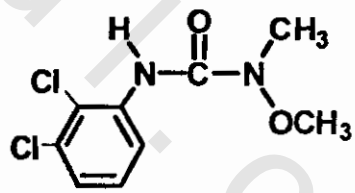
N-(3-Triffuoromethyl phenyl)-N',N' -dimethyl urea

Fluometuron (Cotoran)



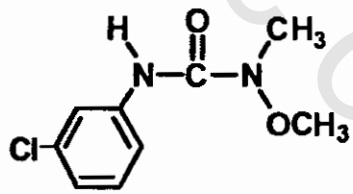
3-(3,4-Dichlorophenyl)-1-methoxy-1-methyl urea

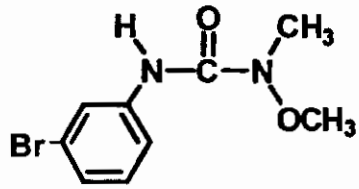
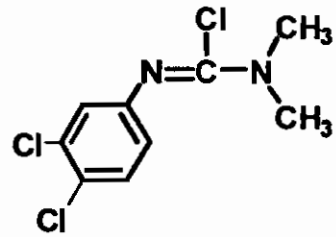
Linuron (Lorex)



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

Monlinuron (Aresin)



| | |
|---|---|
| N-(4-Bromophenyl)-N\-methoxy-N\-methylurea<br>Patoran |  |
| 1-Chloro-N-(3,4-dichlorophenyl)N/,N\-dimethyl formamidine<br>Formamidine |  |

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

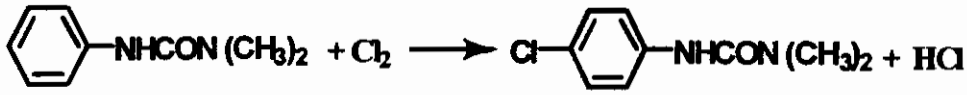
يحضر المركب بالتفاعل التكثيفي بين أريل ايزوسيانات Aryl isocyanate وداي ميثيل أمين.

$$C_6H_5NCO + (CH_3)_2NH \longrightarrow C_6H_5NHCOH(CH_3)_2$$

مادة بيضاء بلورية درجة إنصهارها ١٣٦°م. عالية النقاوة قليلة الذوبان في الماء ولكنها عالية الذوبان في الكحولات والكيتونات 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 للالتهاب، ويؤدي غليان المركب مع القلويات والأحماض المعدنية إلى تحلله وتكون أمينات أو أملاحها.

**٢- مبيد مونيرون Monuron (N-4-chlorophenyl N,N-dimethyl urea)**

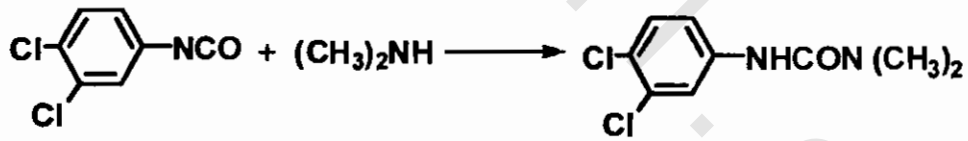
يحضر بالكلورة المباشرة لمركب فينيل داي ميثيل يوريا



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 والبترواليم ايثر والبنزين ولكنه أكثر ذوباناً في الهيدروكربونات الهالوجينية والداي أوكسان. ويؤدي غليان المركب لمدة طويلة مع القلويات والأحماض المعدنية إلى تحلله وتكون الداي ميثيل أمين وأملاحه. كما أن خلط المركب مع Trichloro acetic acid (TCA) يؤدي لتكسر المركب وتكوين ناتجي هدم لهما تأثير أبادي سريع.

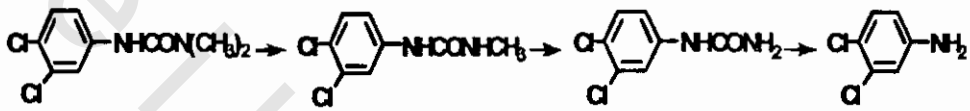
### ٣- مبيد دايرون Diuron (3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethyl (urea

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



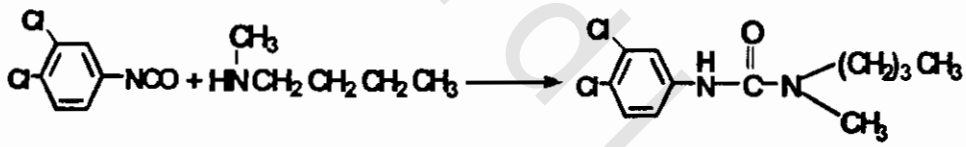
مادة بيضاء بلورية درجة إنصهارها ١٥٨ – ١٥٩°م. عديمة الرائحة غير قابلة للتطاير أو الالتهاب. وتشبه المنيرون في مقاومته للأكسدة والتدهور بفعل الرطوبة ويتدهور تدريجياً على درجة أعلى من درجة الانصهار وهي ( ١٨٠ – ١٩٠°م) وينتج عن ذلك داي ميثيل أمين 3,4-dichloro-phenyl iso-cyanate أقل ذوبان في الماء من المنيرون، 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 الأكسجين في السلسلة الجانبية بالكلور 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 Neburon (1-)-5-(3,4- Dichlorophenyl)**
**(butyl methyl urea**

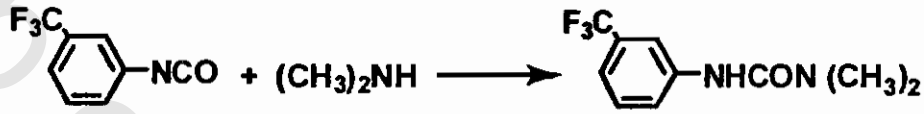
يحضر بالتفاعل بين 3,4-dichlorophenyl isocyanate مع الأمين المقابل.



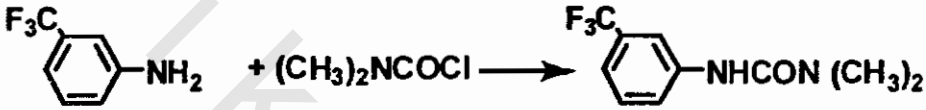
المادة النقية بيضاء بلورية قليلة الذوبان جداً في الماء وتذوب بقلة في الهيدروكربونات الاليفاتية ولكنها أكثر ذوبان في الكحول والكتيون والهيدروكربونات الهالوجينية.

### ٥- مبيد فليوميترون (Fluometuron) N-(3-Triffuoromethyl ) (phenyl)-N',N' -dimethyl urea

يحضر بالتفاعل بين مركب trifluorophenyl isocyanate مع dimethylamine.



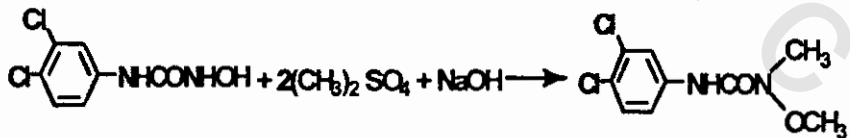

كما يحضر بالتفاعل




مادة بيضاء بلورية درجة إنصهارها ١١٣ – ١٦٤°م. قليلة الذوبان في الماء ويذوب في كحول الايثايل والايزوبروبايل والأسيتون 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 بألكلة 3,4-dichlorophenyl-N-hydroxy urea بمركب dimethyl sulphate.




$+2CH_3NaSO_4 + 2H_2O$

مادة بيضاء بلورية تنصهر على درجة ٩٣ – ٩٤°م، 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.

### ٥-٢- مركبات الكاربامات Carbamat Compounds

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

### ٥-٢-١- مشتقات حامض الكاربامیك 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 الآريل لحامض الكاربامیك المشتقة من كحولات غير مشبعة تمتاز بنشاط إبادي عالي عنها في حالة الأسترات المقابلة للكحولات المشبعة التي تحتوي على نفس العدد من ذات الكربون بالرغم من تغير النشاط الاختياري لمركباتهما.

٣- تزداد فاعلية مشتقات فينيل حامض الكاربامیك في حالة كرباميت الايزوبروبيل والبيوتيل بصرف النظر عن الاستبدالات الموجودة على الحلقة العطرية، وعموماً فإن أسترات فينيل حامض الكاربامیك تمتاز بصفاتها الإبادية العالية وتتناقص الفاعلية بشدة في بعض مركباتها التي تحتوي على استبدالات مختلفة بمجموعة الآريل مثل أسترات نافثيل حامض الكاربامیك والداي فينيل كاربامیك وبعض أحماض الكربامیك 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 أرثو Ortho وبارا Para يؤدي إلى خفض النشاط الإبادي، وعموماً فإن كل مشتقات الوضع بارا غير فعالة بينما تظهر مشتقات الوضع أرثو نشاط إبادي ضعيف، بينما الاستبدال في الوضع ميتا Meta يؤدي إلى زيادة نشاط المركبات، ولهذا فإن الفاعلية تزيد في الوضع ميتا يليه الوضع أرثو ثم الوضع بارا.

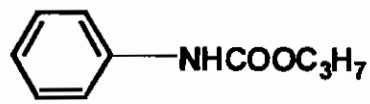
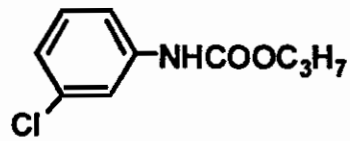
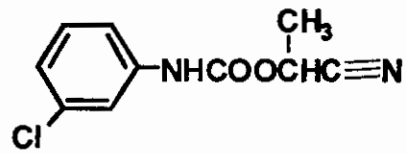
٥- تتوقف الفاعلية على طبيعة المجموعة المستبدلة على الحلقة حيث أن استبدالات الكلور تكسب المركب فاعلية أكثر منها من الميثيل $CH_3$ والنيترو $NO_2$ كما أن الاستبدال بالهالوجين في المجموعة الاليفاتية لمشتقات فينيل وكلورفينيل حامض الكاربامیك يؤثر بدرجات مختلفة على فاعلية المركبات ويمتاز ٢- كلوروأيثيل أستر بأنه أكثر فعالية من أستر الإيثيل للحامض بينما ٢ – كلوروأيثيل أستر حامض N-chlorophenyl Carbamic أقل فاعلية من أستر الإيثيل المقابل،

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

٦- إحلال الأيدروجين المتصل بنيتروجين الأستر لمركبات الكيل حامض الكاربامیك بمجموعات أخرى يؤدي إلى نقص النشاط الإبادي بدرجات تختلف حسب طبيعة الاستبدال، ويستثنى من ذلك إحلال الأيدروجين أو الأيدروكسيد بمجموعة كربوكسيل أو مجموعات حامضية أخرى حيث أن المركبات الحامضية تفقد الكربوكسيل بسهولة بعد تحللها مائياً وتتحول إلى أستر أريل حامض الكاربامیك.

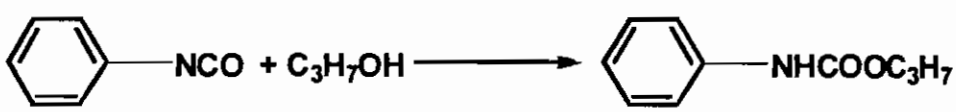
وتستخدم هذه المركبات أساساً قبل الزراعة أو قبل ظهور البادرات على أن ترش أو تخلط في الطبقة السطحية من التربة لمكافحة حشائش الفلقة الواحدة، وهناك ارتباط بين التطاير والقابلية للذوبان في الماء والفاعلية في هذه المركبات فالأسترات عالية التطاير هي الأكثر قابلية للذوبان في الماء وأشدها فاعلية، حيث يؤدي ذلك 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 المسئول عن التخليق الضوئي .

جدول (٩): الأسم الكيماوي والتركيب البنائي لمشتقات حامض الكاربامك

| | |
|---|---|
| Isopropyl-N-phenyl carbamate<br>Propham |  |
| Isopropyl-N-(3-chlorophenyl) carbamate<br>Chloropropham (CIPC) |  |
| 4-Methylpropynl-N-(3-chlorophenyl) carbamate<br>(Bi-PC) |  |
| 4-Chlorobutynl-N-(3-chlorophenyl) carbamate<br>Barban (Chlorinal) | |

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

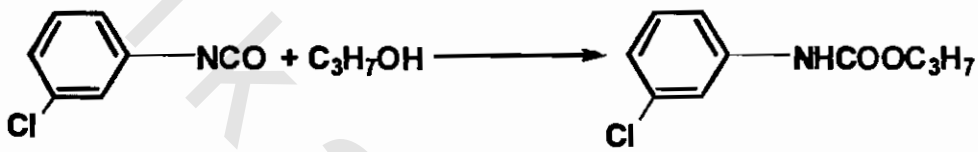
يحضر بالتفاعل بين مركب فينايل ايزوسيانات مع كحول ايزوبروبايل وذلك بإضافة المركب الأول للكحول تدريجياً مع التقليب والتبريد بعد انتهاء التفاعل.



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

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

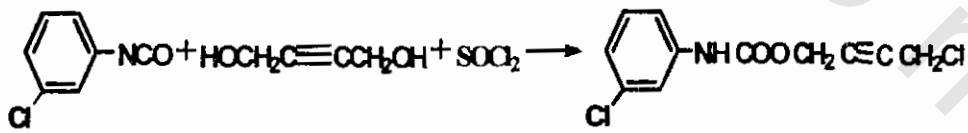
يحضر بالتفاعل بين مركب 3-chlorophenyl isocyanate وكحول الايزوبرباىل.




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

**٣- باربان (Barban) ( 4-chlorobutynl-N-chlorophenyl) (carbamate**

يحضر بالتفاعل بين مركب n- chlorophenyl isocynate مع thionyl chloriode butynodiol في وجود البيردين.



مادة بيضاء بلورية درجة انصهارها ٧٦ – ٧٨°م. قليلة الذوبان في الماء والهيدروكربونات المشبعة ويذوب 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**

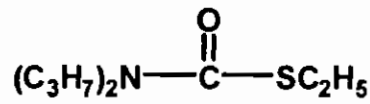
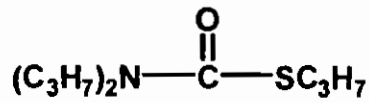
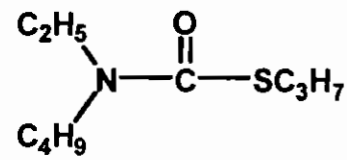
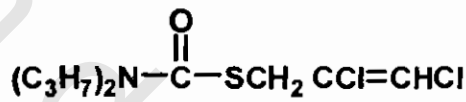
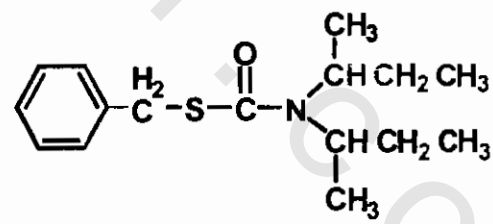
تمتاز أغلب مشتقات حامض الثيوكارباميك (جدول ١٠) بنشاطها الإبادي وقدرتها على اختراق ودخول النبات والانتقال خلال الخشب، وأكثر مركباتها فاعلية عبارة عن S-alkyl N,N-dialkyl thio carbamates، وهي مبيدات إختيارية تستخدم بنجاح لمكافحة الحشائش الحولية وبعض ذات الفلقتين في بعض المحاصيل والخضروات مثل بنجر السكر والفول، 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:

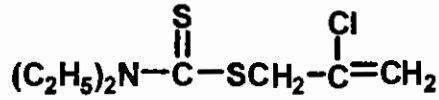
١- تتناقص الفاعلية بزيادة طول مجموعة الالكيل وعموماً فإن أكثر الأملاح فاعلية هي أملاح حامض H-methyl dithio Carbamic.

٢- استبدال ذرة أيدروجين الثانية المرتبطة بنيتروجين الالكيل أو الآريل 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.

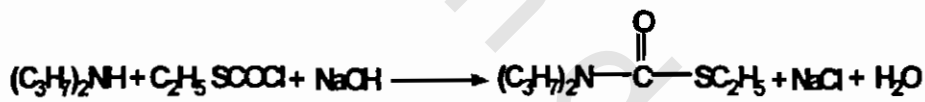
جدول (١٠): الأسم الكيماوي والتركيب البنائي لمركبات الثيوكاربامات والداي ثيوكاربامات

| | |
|---|---|
| S-Ethyl-N,N-di-n-propyl thiocarbamate<br>Eptam (EPTC) |  |
| S-n-Propyl-N,N-di-n-propylthio- carbamate<br>Vernam |  |
| S-propyl-N-ethyl-N-butylthio- carbamate<br>Tillam |  |
| S-2,3-dichloroallyl-N,N-diiso-propylthio carbamate<br>Avadex (Diallate) |  |
| S-Benzyl N,N- Di- Sec - Butylthio carbamate<br>Drepamon |  |

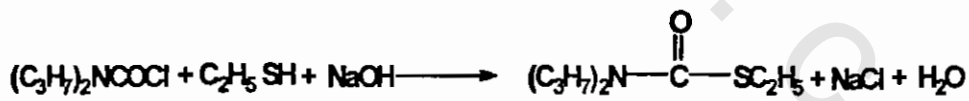
| | |
|---|---|
| Sodium-N-methyldithio-carbamate<br>Vapam (SMDC) | |
| 2-Chloroallyl diethyl dithio carbamate<br>Vegadex (CDEC) |  |

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

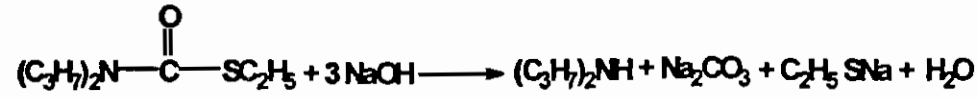
يحضر بالتفاعل بين مركب $(C_3H_7)_2NH$ و thiocarbamates في وجود حامض الأيدروكلوريك.



أو يحضر بالتفاعل بين داي بروبيل كاربامويل كلوريد $(C_3H_7)_2NCOCl$ مع Sodium ethyl mercaptides



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



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

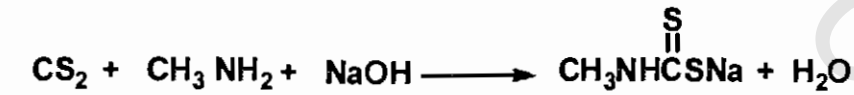
**٢- مبيد دريبامون (Drepamon) (S-Benzyl N,N- Di- Sec- Butyl ) (thiocarbamate**

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،أ 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) Sodium-N-methyldithdithio-) (SMDC) (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 الميثايل

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

$$CH_3NHC(=S)SNa \longrightarrow CH_3NCS + NaSH$$

### 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 ـ ٥٠ مرة ويفضل أستخدامها عن كلورات البوتاسيوم والتي يتم تحضيرها بنفس الطريقة وذلك بكلورة الأيدروكسيد القلوي مع الكلورين المعدني.

$$6\,NaOH + 3\,Cl_2 \longrightarrow 5\,NaCl + NaClO_3 + 3H_2O$$

ولشدة ذوبانها في الماء فإنه يتم غسيلها 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 Ammonium sulfamate (AMS) (Ammate) $(NH_4SO_3NH_2)$

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.

$$SO_3 + NH_3 \longrightarrow HSO_3NH_2$$

$$HSO_3NH_2 + NH_3 \longrightarrow NH_4SO_3NH_2$$

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.

$$NH_4SO_3NH_2 + H_2O \longrightarrow (NH_4)_2 SO_4$$

### ٣- سينااميد الكالسيوم Calsium cyanamide (CaCN)

مركب أبيض اللون تحتوي 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.

$$Ca(CN)_2 \longrightarrow H_2CN_2 \longrightarrow (NH_2)_2CO \longrightarrow NH_3 \longrightarrow NO_2 \longrightarrow NO_3$$