

سنتز آزمایشگاهی علف کش آمترین

محمد مهدی نیکخواه نیکخوا^۱

تاریخ دریافت: ۸۵/۱۰/۲۶

تاریخ پذیرش: ۸۶/۸/۲۹

چکیده

از واکنش سیانوریک کلرید با ایزوپیل آمین در دمای 10°C - ابتدا ۴ - ایزوپروپیل آمین ۲ و ۶ - دی کلروتریازین حاصل شد. سپس از واکنش این محصول با اتیل آمین، محصول دیگری در دومین مرحله به نام ۲ - اتیل آمین ۴ - ایزوپروپیل آمین ۶ - کلروتریازین بدست آمد. این ماده در آخرین مرحله با سدیم متیل مرکاپتید محصول نهایی مورد نظر یا آمترین تکنیکال را بوجود آورد. آمترین جزء علف کش های فتو سیستیمیک است که از طریق سطح برگهای جوان جذب شده و با انحلال غشاء سلول گیاهی باعث نشت مواد حیاتی گیاه می شود. بدین طریق در عمل فتو سنتز اختلال ایجاد کرده و در نهایت با زرد شدن سریع برگها، گیاه جوان در مدت کوتاهی می میرد.

واژه های کلیدی: علف کش، علف یکساله، تریازین، فتو سیستیمیک، آمترین

مقدمه

از طریق پیوند با پروتئینها، مانع انتقال مواد پر انرژی شده و از فتوسنتز جلوگیری بعمل می آورد. عوارض ناشی از کاربرد این علف کش آنقدر سریع واقع می شود که نمی توان مرگ گیاه جوان را به حساب گرسنگی آن گذاشت (۱).

ساختار کلی تریازینها از یک حلقه شش ضلعی با اتمهای کربن و ازت مزدوج (یکی در میان) شکل یافته و به سه گروه عمده تقسیم می شوند: ۱ - کلروتریازینها مانند سیمازین و آترازین ۲ - تیوتریازینها مانند آمترین و ترمبوترین ۳ - متوکسی تریازینها مانند پرومترون (۳).

آمترین از نظر سازمان بهداشت جهانی (WHO) و سازمان خواروبار و کشاورزی جهانی (FAO) در گروه III مواد خطرناک طبقه بندی شده و جهت مبارزه با علفهای هرز

تریازینها ترکیباتی هستند که در مجاورت نور و کلروفیل، باعث انحلال غشاء سلولهای برگ در گیاهان جوان شده بدین صورت با نشت مواد حیاتی از دیواره سلولی و اختلال در عمل فتوسنتز، گیاه در عرض مدت کوتاهی می میرد (۲).

از این خانواده، بنتازون و آترازین عموماً برای مزارع سویا و ذرت، بروموکسی نیل و متریبوزین برای غلات ریزدانه مانند گندم و آمترین جهت مزارع برنج و نیشکر توصیه می شوند (۶). آمترین در سطح خاک توسط نور تجزیه گردیده اما به آسانی تبخیر نمی شود (۴). درون برگهای جوان علف کش

۱. عضو هیات علمی گروه کشاورزی دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرری

Email : Matin-saman2005@Yahoo.com

* نویسنده مسئول

جدول (۱) مقدار مصرف آمتترین برحسب کیلوگرم در هکتار جهت کنترل علفهای هرز در محصولات مختلف

نوع محصول	مقدار مصرف
موز، بارهنگ	۳/۵۸ - ۸/۹۶
گریپ فروت، پرتقال	۱/۷۹ - ۲/۱۶
ذرت	۰/۶۷ - ۲/۲۴
آناناس	۲/۲۴ - ۸/۹۶
سیب زمینی	۱/۱۲ - ۲/۶۸
نیشکر	۰/۴۴ - ۸/۹۶

سازمان حفظ نباتات، ورود آمتترین به ایران را در سال ۱۳۵۰ به ثبت رسانده است (۳). مصرف کنندگان عمده آمتترین مزارع نیشکر کشت و صنعت کارون و مزارع برنج در شمال کشور هستند. شرکت خدمات حمایتی کشاورزی مسئول واردات و توزیع آمتترین فرموله از شرکت آمریکائی "Syngenta" با نام تجاری گزپاکس "Gesapax" یا "Evik" می باشد، پس در صورت صنعتی شدن سنتز آمتترین تکنیکال در ایران گامی در جهت اشتغال زائی و جلوگیری از خروج ارز همینطور رونق این بخش در کشور می گردد. بحث آماری جهت توجیه اقتصادی تولید آمتترین تکنیکال از نکات ویژه طراحی صنعتی بوده که شرایط عمل را تحت الشعاع قرار می دهد.

مواد و روش ها

مرحله (۱)

بر طبق شکل (۱) در یک بالن تقطیر سه دهانه (۲۵۰ میلی لیتری)، ابتدا ۴/۶ گرم سیانوریک کلرید با ۳۰ میلی لیتر استن و ۳۰ میلی لیتر آب مقطر سرد در دمای ۱۰°C- با کمک همزن مکانیکی بمدت ۱۵ دقیقه با سرعت ۵۰ دور در دقیقه مخلوط گردید. حمام برودتی محتوی یخ و نمک $\text{NH}_4 \text{NO}_3$ (۱۰۰ گرم نمک در ۱۰۰ گرم یخ) درجه حرارت مورد نیاز را تأمین نمود. سپس ۱/۴ گرم ایزوپروپیل آمین را که قبلاً با ۱۰ میلی لیتر آب مقطر سرد و ۱۰ میلی لیتر

مزارع نیشکر توصیه گردیده است (۷). نام این ماده بر اساس روش آیوپاک:

N 2-ethyl-N 4-iso propyl-6- methyl tio - 1, 3, 5 - $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_5\text{S}$: trazine - 2, 4 - diamine دارای فرمول بسته

و جرم ملکولی $227/3 \text{ g/mol}$ می باشد. حالت فیزیکی

آمتترین بصورت پودر سفید رنگ است که نقطه ذوب آن C

$87^\circ - 86/3^\circ$ و نقطه جوش آن برابر 337°C می باشد. دانسیته

این ماده در 22°C برابر $1/18$ است. قابلیت انحلال آمتترین

در آب (20°C) ۲۰۰ میلی گرم در لیتر و بیشترین قابلیت

انحلال مربوط به استن (25°C) است که برابر ۶۱۰ گرم در

لیتر است (۹). بدلیل استفاده از آب در کنترل علفهای هرز

باید قبل از سم پاشی و در طی آن به جهت کنترل مطلوب

در اختلاط کامل علف کش و آب عملیات سمپاشی با

همزدن شدید توام باشد و پس از اتمام سم پاشی، صافی ها و

نازل های سمپاش باز شده و بخوبی شستشو داده شود تا

رسوبات باعث انسداد مجاری و کاهش کارایی سم پاش

نگردد (۵). در شرایط عادی این علف کش پایدار است اما

در محیطهای شدیداً اسیدی یا قلیایی و یا در مجاورت با

اشعه ماوراء بنفش به آهستگی تجزیه می گردد. متوسط

غلظت کشنده آن (LD_{50}) برای پستانداران برابر

1110 mgL^{-1} ، پرندگان بیشتر از 23000 mgK^{-1} و برای آبزیان

بیشتر از 25 mgL^{-1} می باشد. شرکتهای تأیید شده توسط

WHO و FAO که آمتترین را به بازار عرضه می دارند

عبارتند از :

Changxing Zhongshan, Crystal, Hegabg Heyou, Atanor, Makhteshim, Agan, Oxon, Rainbow, Sannong, Shandong Qiaochang, Syngenta, Inquiport, Sipcan, Sundat, Bayer Cropscience

جهاد کشاورزی با توجه به توصیه های WHO و FAO،

آمتترین را بر طبق جدول (۱) برای مزارع مختلف بخصوص

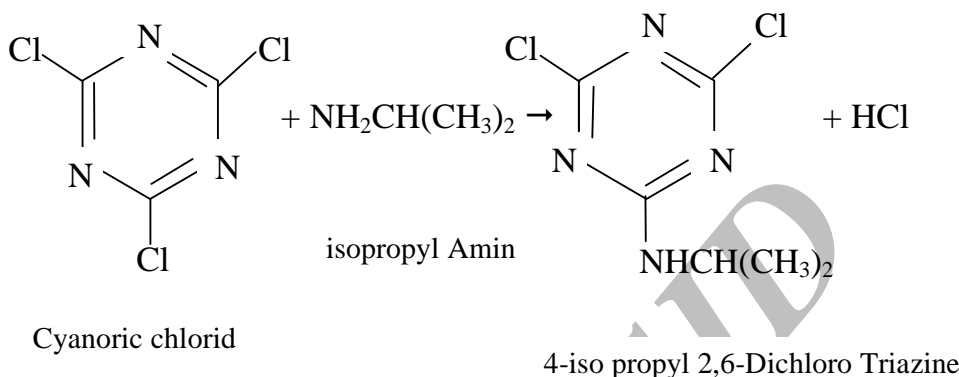
نیشکر توصیه کرده است. بسته به تراکم علفهای هرز در

مزرعه، مقدار مصرف از حداقل به حد اکثر متغیر است.

عمل همزدن ادامه یافت. رسوب سفید رنگ بدست آمده، محصول مرحله اول این سنتز بود (۸).

محلول ۲۰٪ سود سوزآور اختلاط یافته بود، به آرامی توسط دکانتور به محتویات فلاسک اضافه گردید، ۱۵ دقیقه دیگر

واکنش ۱

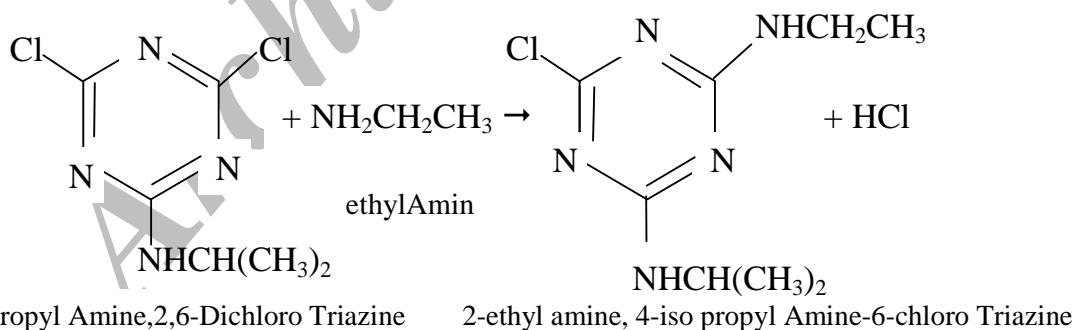


۲ ساعت انجام شد. با تبدیل سیستم تقطیر برگشتی به تقطیر ساده (در دمای C ۶۰) استن از محتویات واکنش جدا گردید. رسوبات سفید رنگ این مرحله پس از صاف کردن چندین بار با آبمقطر سرد شستشو داده شد و جهت حذف رطوبت و بمدت ۲۴ ساعت در داخل نگهداری گردید (۸).

مرحله (۲)

به محصول مرحله قبل در داخل بالن تقطیر ۲/۳ گرم اتیل آمین که مخلوط با ۱۰ میلی لیتر سود سوزآور ۲۰٪ بود، اضافه گردید و پس از جدا کردن سیستم از حمام برودتی با کنترل دما در حدود C ۵۰، عملیات تقطیر برگشتی بمدت

واکنش ۲

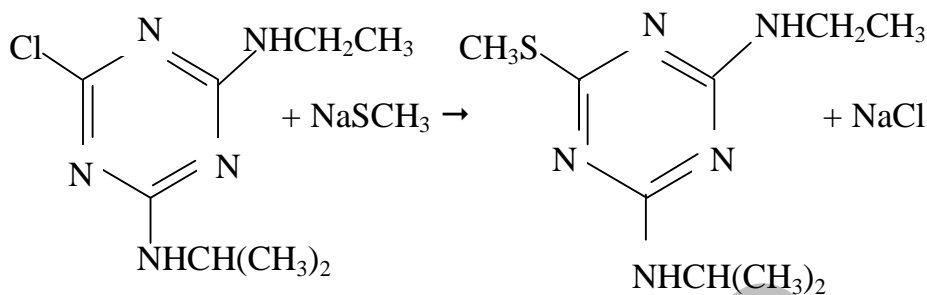


گردید. در حین عمل سرعت همزن ۲۰۰ دور در دقیقه تنظیم گردید. محصول عمل در انتهای این مرحله همان آمترین بود (۱۰).

مرحله (۳)

محصول مرحله ۲ به داخل بالن تقطیر منتقل گردیده و پس از اضافه کردن ۳۰ میلی لیتر سدیم متیل مرکاپتید ۲۰٪ بمدت ۳۰ دقیقه در دمای C ۱۰-، عمل تقطیر برگشتی انجام

واکنش ۳



2-ethyl Amine,4-iso propyl Amine
-6-chloro Triazine

(Ametryn)
2-ethyl Amine-4-iso propyl-6- Methyl tio Triazine

مرحله ۲

۲- اتیل آمین ۴- ایزوپروپیل آمین و ۶ دی کلروتریازین	ایتل آمین	۲- اتیل آمین ۴- ایزوپروپیل آمین ۶- کلروتریازین
207.2g 3.8g	45g 2.3g	215.52g x

عامل محدود کننده در این مرحله ۴- ایزوپروپیل آمین و ۲- اتیل آمین ۶- دی کلروتریازین با ۰/۰۱۸ مول بود. از نظر تئوری مقدار فرآورده حاصل در این مرحله (x) باید ۳/۹ گرم باشد، اما پس از توزین محصول در عمل ۳/۲ گرم حاصل شد لذا راندمان این مرحله ۰/۸۲/۰۵ بود.

مرحله ۳

۲- اتیل آمین، ۴- ایزوپروپیل آمین ۶- کلروتریازین	سدیم متیل مرکاپتید	۲- اتیل آمین ۴- ایزوپروپیل آمین ۶- متیل تیو تریازین
215.52g 3.2g	70g 1.72g	227.3g x

در این مرحله عامل محدود کننده واکنش ۲- اتیل آمین ۴- ایزوپروپیل آمین ۶- کلروتریازین با ۰/۰۱۴۸ مول بود. عملاً ۲/۹ گرم محصول نهایی بدست آمد در حالیکه از نظر تئوری مقدار ۳/۳۷ گرم باید حاصل می شد. بنابراین راندمان این مرحله برابر ۰/۸۶/۰۵ بود.

فرآورده نهایی به کمک آزمون اسپکتروسکوپی و طیف حاصله پس از تزریق به HPLC با آمتترین استاندارد شرکت Syngenta مورد ارزیابی قرار گرفت.

نتایج و بحث

محاسبات استوکیومتری مراحل مختلف سنتز با توجه به داده‌های عملی به قرار زیر بود:

مرحله ۱

۴- ایزوپروپیل آمین و ۲- ایزوپروپیل آمین ۶- دی کلروتریازین	سیانوریک کلراید	ایزوپروپیل آمین
207.2g x	184.4g 4.6g	59.11g 1.4g

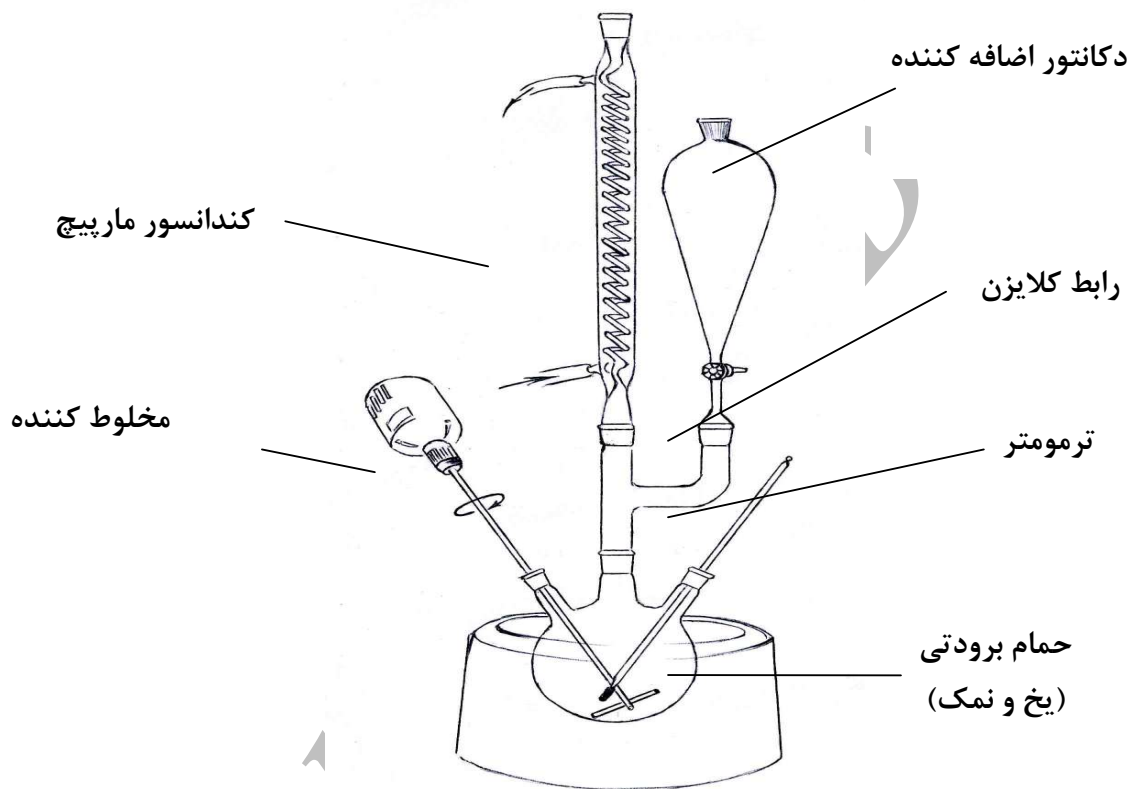
از مقایسه مقادیر مولی ترکیبات واکنش دهنده در این مرحله، ایزوپروپیل آمین بواسطه ۰/۰۲۳۶ مول، محدود کننده بوده پس در محاسبه x این ماده مد نظر قرار گرفت. محاسبه تئوری، مقدار فرآورده حاصل در این مرحله را ۴/۹ گرم بدست داد در حالیکه عملاً پس از توزین محصول، مقدار ۳/۸ گرم بدست آمد، پس راندمان این مرحله برابر ۰/۷۷/۵۵ بود.

حجم تزریق شده به دستگاه ۱۰ میکرو لیتر، ستون کروماتوگرافی ۱۷-۵۷، دتکتور دستگاه FID درجه حرارت ستون 250°C ، درجه حرارت ماده تزریقی 250°C ، درجه حرارت دتکتور 300°C ، گاز حامل نیتروژن خالص، شرایط دمایی ایزوترمال، غلظت نمونه آمترین استاندارد 2000ppm غلظت نمونه آمترین تکنیکال سنتزی 2160ppm بود. نمودار شماره (۵) به آمترین استاندارد اختصاص داشت، زمان عبور این ماده از ستون بترتیب $2/08$ و $12/17$ دقیقه بود اما بر طبق نمودار شماره (۶)، که به آمترین تکنیکال سنتزی اختصاص دارد به زمانهای $1/93$ ، $7/95$ ، $12/16$ حاصل گردید که مقادیر $1/93$ و $12/16$ نزدیک بودن این ماده به آمترین استاندارد را تأیید می‌کرد و زمان $7/95$ به ناخالص‌ها مرتبط بود. لذا جهت خالص سازی آمترین سنتزی از روش تبلور و حلال استن استفاده شد و مجدداً تست HPLC در مورد آمترین تکنیکال سنتزی خالص‌سازی شده تکرار گردید، همانطور که در نمودار شماره (۷) مشاهده میشود، پیک مربوط به زمان عبور $7/95$ حذف گردید و این آزمون صحت ماده سنتزی و تطابق آن را با نوع استاندارد تأیید می‌کند. درصد خلوص ماده استاندارد $98/3\%$ بود و با توجه به زمان عبور، درصد خلوص ماده تکنیکال سنتزی به $95/26\%$ رسید لذا تولید این ماده در ایران امکان پذیر بوده و می‌توان به صنعتی شدن سنتز این ماده با تحقیقات بیشتر امیدوار بود.

نتایج حاصل از اسپکتروسکوپی

نمودار ۱- الف حاصل از آزمون FTIR در مورد نمونه سنتزی آمترین بود که در آزمایشگاه شیمی آلی دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرری بدست آمد، نتیجه با اطلاعات نرم افزاری دستگاه مقایسه شد و در قسمت (ب) همان نمودار، رایانه اسپکتروسکوپ FTIR ساختار شبیه به تریازینها را تأیید نمود. همانطور که مشاهده می‌شود این نمودار، بر پایه واحد جذب (Absorbance unit) روی محور عمودی و عدد موجی ($\text{Wave number cm}^{-1}$) روی محور افقی ترسیم گردیده است در ادامه سنجش با تغییر واحد محور عمودی به درصد عبور (transmittance)، نمودار شماره (۲) برای آمترین استاندارد شرکت syngenta بدست آورده شد، محدوده عبور بین $1526/59\text{ cm}^{-1}$ تا $2971/48\text{ cm}^{-1}$ مختص به این ماده است، نمودار شماره (۳) به آمترین تکنیکال سنتزی اختصاص داشت که در همان محدود، با تقریب بسیار نزدیک، شباهت دو ماده را تأیید نمود. لذا در نمودار شماره (۴) نتایج دو نمونه را با یکدیگر تطابق داده بصورت کاملاً واضح، شباهت قابل مشاهده است تفاوت‌های جزئی این دو نمودار را می‌توان به ناخالصی ماده سنتزی مربوط دانست. در ادامه آزمونهای اسپکتروسکوپی از دستگاه HPLC استفاده گردید، شرایط دستگاه در مورد این سنجش‌ها بقرار زیر بود:

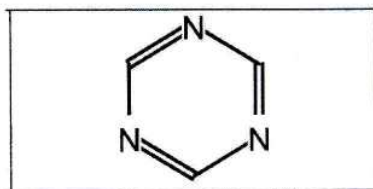
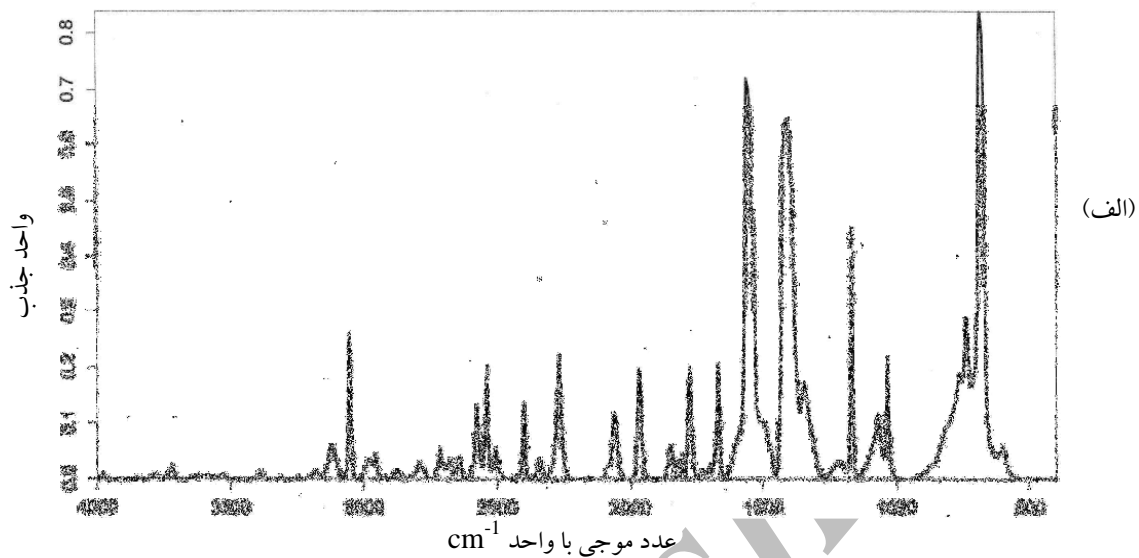
شکل‌ها و نمودارها



شکل (۱)

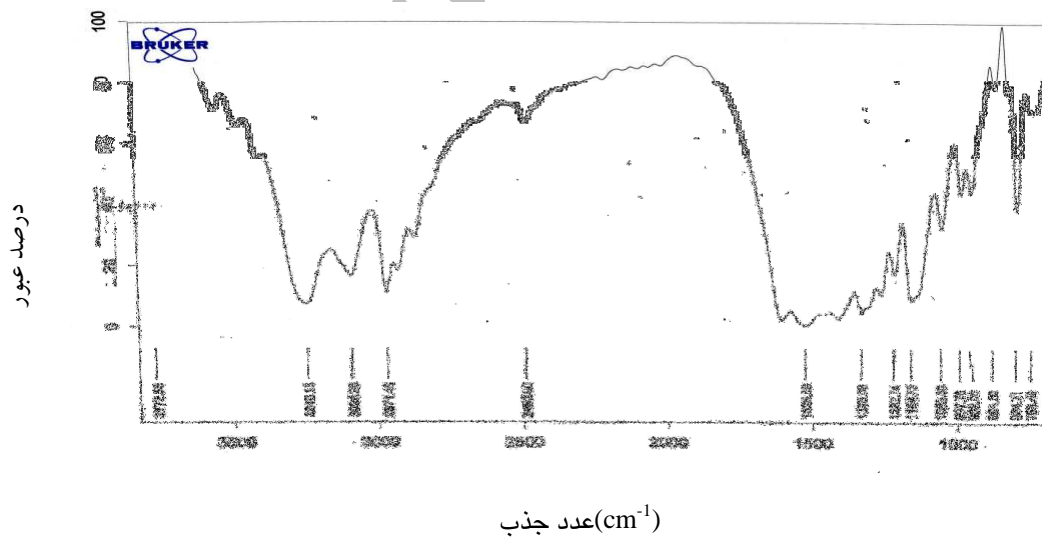
دستگاه آزمایشگاهی سنتز آمتزین تکنیکال

Arci

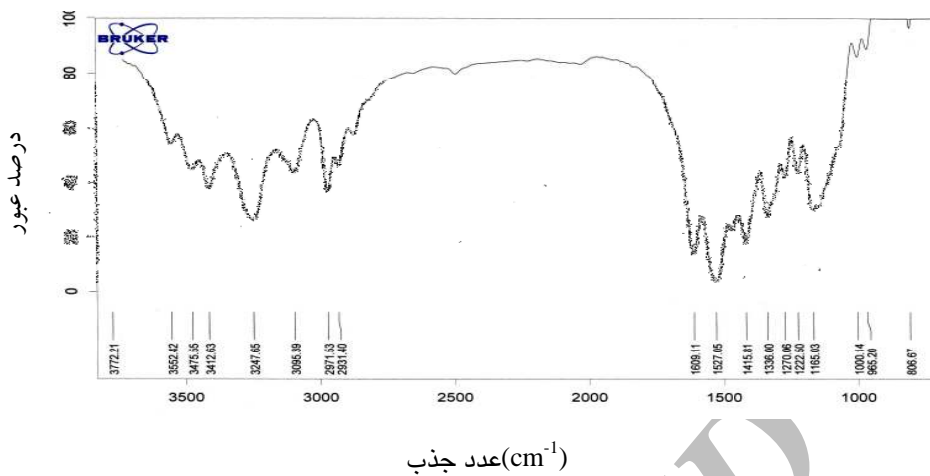


نمودار (۱)

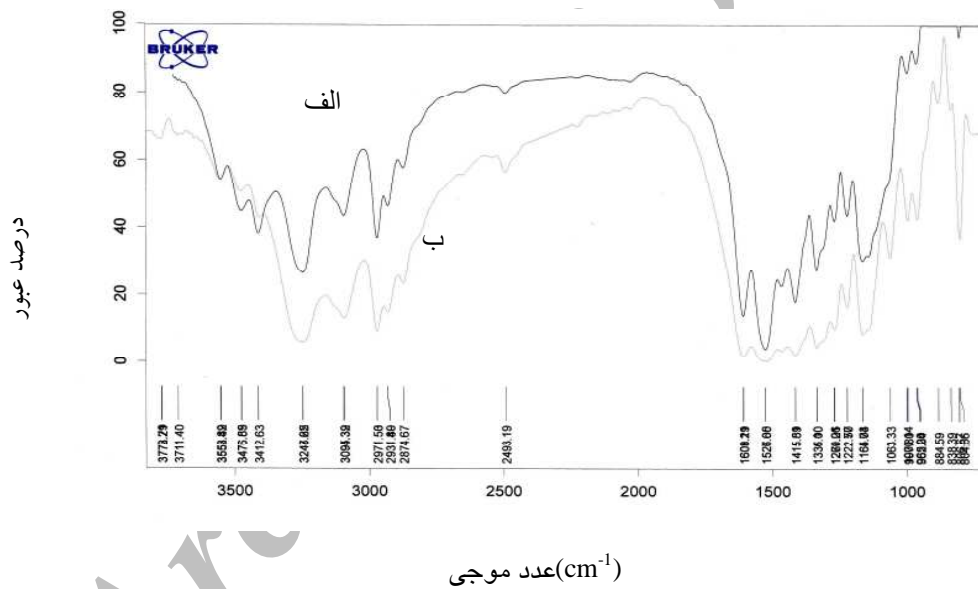
الف: اسپکت FTIR آمترین تکنیکال سنتزی
ب: اعلام شباهت نتیجه اسپکت FTIR با ساختار تریازینها



نمودار (۲) اسپکت FTIR در مورد آمترین استاندارد شرکت Syngenta

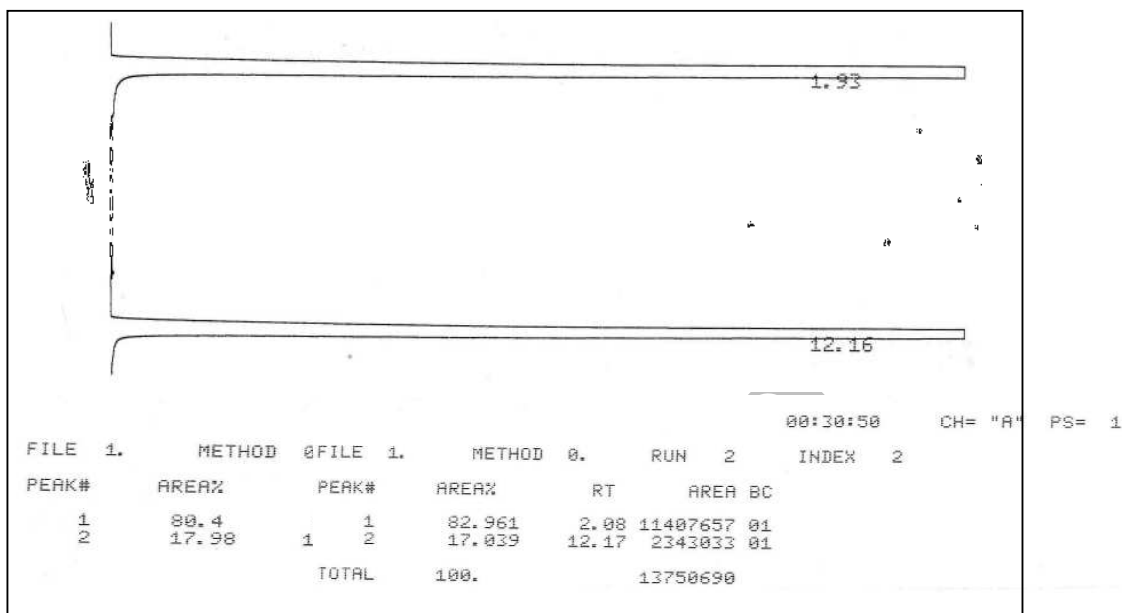


نمودار (۳) اسپکت FTIR در مورد آمترین تکنیکال سنتزی

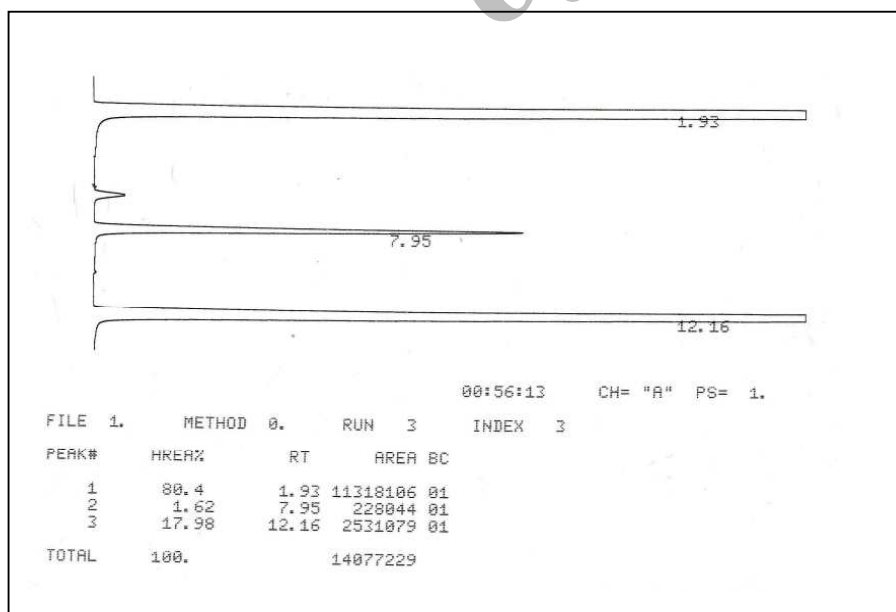


نمودار (۴) الف- اسپکت FTIR آمترین تکنیکال سنتزی

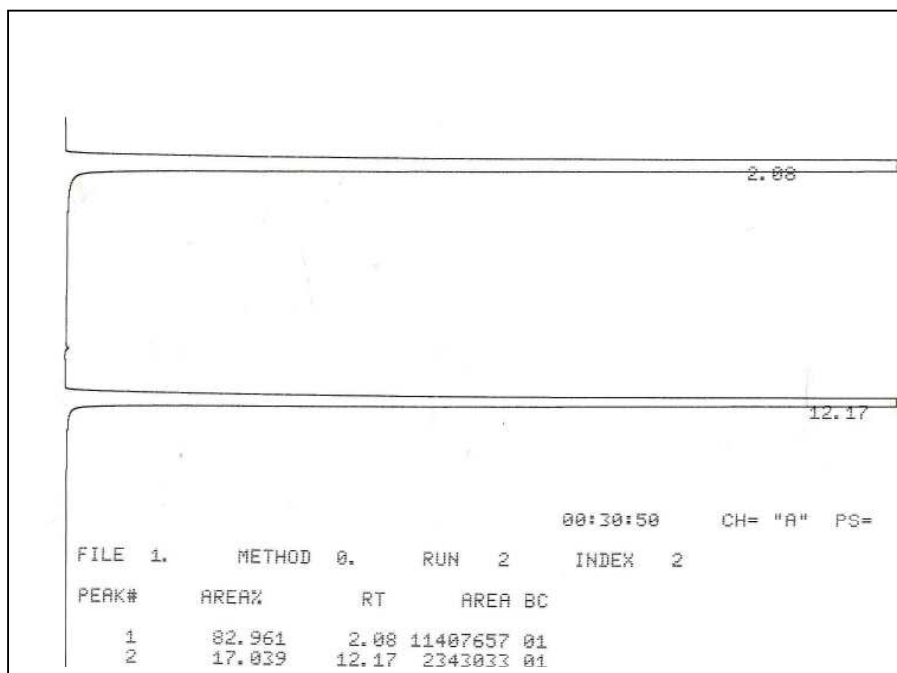
ب- اسپکت FTIR آمترین استاندارد شرکت syngenta



نمودار شماره (۵) اسپکت HPLC آمترین استاندارد شرکت Syngenta



نمودار (۶) اسپکت HPLC آمترین تکنیکال سنتزی ناخالص



نمودار (۷) اسپکت HPCL آمتزین تکنیکال سنتزی خالص

منابع

۱. میرکمالی، ا. ۱۳۷۶، کنترل علف‌های هرز، انتشارات سازمان تحقیقات و آموزش و ترویج کشاورزی، تهران
۲. زند، صارمی، ا. ۱۳۸۲، علف کشها از بیولوژی تا کاربرد، انتشارات سازمان تحقیقات جنگلها و مراتع، تهران
۳. نوروزیان، ا. ۱۳۷۸، فهرست سموم مجاز کشور، انتشارات سازمان حفظ نباتات، تهران
۴. ایران بخش، میرزایی، ا. ۱۳۸۱، تأثیر شرایط آب و هوایی در بهره‌گیری بهینه از آفت‌کش‌ها، انتشارات دانشگاه آزاد اسلامی، گرمسار
۵. درخشانی، ا. ۱۳۸۱، اصول سم‌شناسی کشاورزی (آفت‌کش‌ها). انتشارات فرهنگ جامع، تهران
۶. جسمی، ا. ۱۳۷۷، راهنمای مبارزه با آفات به روشهای شیمیایی و غیر شیمیایی، انتشارات آستان قدس رضوی، مشهد
7. FAO.1975. specifications for plant protection products, AGP:CP/61,FAO,Rome
8. US. Patent : 3558622 – 3326912 – 3326914 – 3156690 – 3202681
9. 3207726 – 2891855 – 3037853 – 3185561 – 3210339
10. The Merck index & Encyclopedia of chemicals, Drugs & Biologicals, Thirteenth edition 2006. published by Merck research laboratories division of Merck & Co.Inc. White house station, Nj. Chapter 391.
11. Merrill.A.Ross & Carole. A.Lembi,1998, Appliad weed science purduc university, west Lafayette , Indiana

Experimental Synthesis of Ametryn Herbicide

M. M. Nikkhah Nikkhoo¹

Abstract

By reaction of cyanoric chloride and isopropyl amine under -10°C temperature, 4-isopropil Amin, 2,6-dichlorotriazine was obtained. In the second stage, through the reaction of this product with ethyl amine, the product 2-ethyamine 4-isopropilamine-6-chlorotriazine was resulted. In the last stage by reaction of the product of second stage with sodium methyl mercaptid under -10°C temperature under basic conditions, the powder form of Ametryn Technical was produced. This herbicide is water soluble and absorbed by surface of the young leaf of plants. This compound interferers with photosynthesis by dissolving the cell membrane and diminishing plant's vital materials leading to die the treated plant.

Key words: Herbicide, Annual weeds, Triazine, Photosynthesis, Ametryn.

* Corresponding author Email : Matin-saman2005@Yahoo.com

1. The Fulltime Member of Azad University's Academic Staff, Agriculture Department, Shahr-Rey Unit