

ОДЕРЖАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ ОРГАНІЧНИХ КИСЛОТ ПІРАЗОЛУ

*Дорохов В.І., к.х.н., доцент,
Павлюк Г.В. к.х.н., доцент*

Постановка проблеми. Застосування регуляторів росту рослин - один із ефективних шляхів розвитку рослинництва. Незважаючи на порівняно високу ціну їх виробництва, економічний ефект від використання рістрегулюючих речовин вищий, ніж від використання добрив і пестицидів, що набуває особливого значення в ринкових умовах. При цьому більшість відомих регуляторів росту малотоксичні і для людини і для рослин і не завдають шкоди навколишньому середовищу, так як використовуються в малих концентраціях [1].

Аналіз останніх досліджень. Швидкий розвиток досліджень в галузі стимуляторів росту рослин розпочався з відкриття стимулюючої дії природного фітогормону – гетероауксину (натрієвої солі індоліл-3-оцтової кислоти). Сьогодні відомі три класи природних фітогормонів: індолілкарбонові кислоти, цитокініни й гібереліни. Природні стимулятори росту рослин є одними із найбільш ефективних біологічно активних речовин. Однак практичне використання ендогенних фітогормонів через їх надзвичайно малий вміст у рослинах, важкість виділення та ідентифікації, робить його не завжди економічно доцільним й можливим, що стимулює широкі наукові дослідження в області пошуку нових активних і доступних екзогенних регуляторів росту [2].

Мета, об'єкт та методика досліджень. Загальновідомою є роль піразолу як базової системи в створенні лікарських препаратів, пестицидів, барвників тощо [3]. Для похідних піразолу характерний широкий спектр біологічних властивостей. Серед них є речовини, які знайшли практичне застосування в сільському господарстві. Це, зокрема, відноситься до 1,2-диметил-3,5-дифенілпіразолінійсульфату (дифензоквет, авенж), який використовується як гербіцид у боротьбі з вівсюгом в посівах зернових злаків. Як гербіцид проти однодольних злакових і широколистяних бур'янів у сої, рапсі та картоплі застосовується N-(2,4-диметилфеніл)-N-(піразоліл-1-метил)хлорацетамід (метазахлор). Етиловий ефір 5-хлоріндазоліл-3-оцтової кислоти (етилхлорат, фінгарон) є ефективним регулятором росту рослин для збільшення врожайності пшениці, картоплі та бобових [4]. Висока фунгіцидна [5-7] та гербіцидна [8,9] дія виявлена для заміщених піразол-4-карбонових кислот.

Результати дослідження. В зв'язку з високою біологічною активністю 4-заміщених похідних піразолу нам видавалось доцільним отримати ряд нових органічних кислот піразолу – нові піразолдикарбонові кислоти (I-VI) з різними за своєю природою ароматичними замісниками в положенні 3 піразольного кільця з метою подальшого дослідження їх біологічних властивостей.

Для отримання 3-карбокси-1-фенілпіразол-4-карбонової кислоти (I) був використаний метод ефективного окислення відповідних альдегідів перманганатом калію у водно-піридиновому середовищі, який дозволяє досягти 75-90%-них виходів цільових сполук (рис.1).

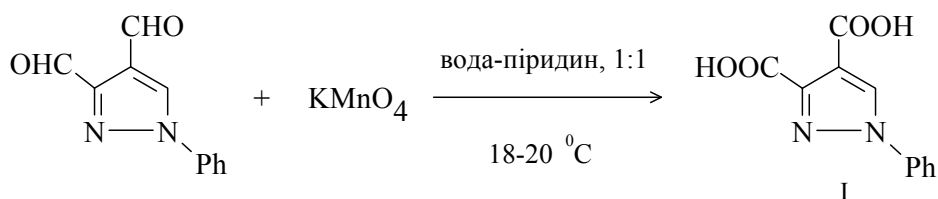


Рис. 1. Схема окиснення 3-форміл-1-фенілпіразол-4-карбальдегіду.

Кислоти (II-VI), які містять 3-арильні замісники були одержані з виходом 60-70% у дві стадії.

На першій стадії вихідні речовини – 3-арил-4-форміл-1-(2-ціаноетил)піразоли, під дією киплячої концентрованої хлоридної кислоти HCl легко гідролізуються до відповідних піразолілпропанових кислот (рис. 2):

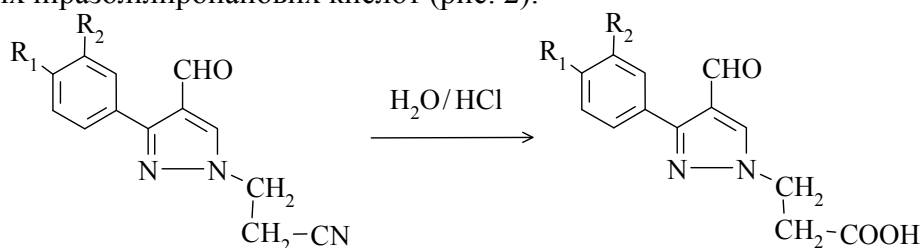


Рис. 2. Схема гідролізу 3-арил-4-форміл-1-(2-ціаноетил) піразолів.

На другій стадії (рис.3) отримані піразолілпропанові кислоти окиснювали перманганатом калію у водно-піридиновому середовищі до відповідних піразолдикарбонових кислот (II- VI):

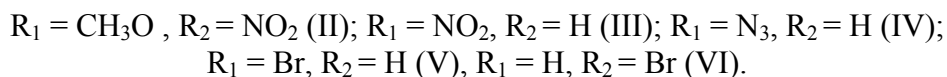
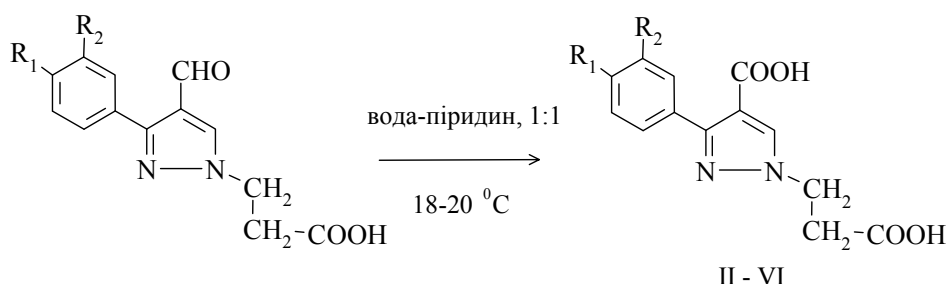


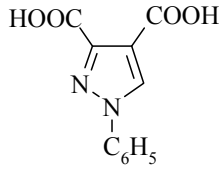
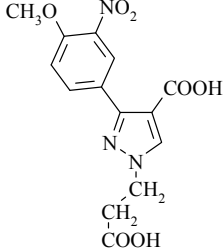
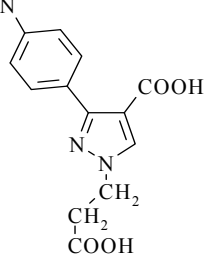
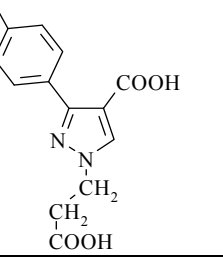
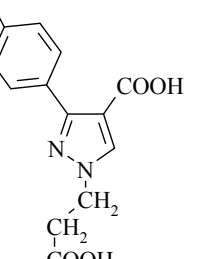
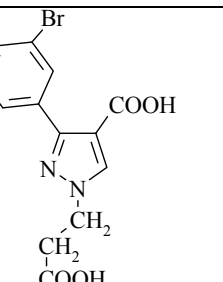
Рис. 3. Схема окиснення 3-(3-арил-4-формілпіразол-1-іл)пропанових кислот.

Індивідуальність синтезованих кислот (I-VI) підтверджена методом тонкошарової хроматографії, склад – результатами елементного аналізу (табл.1), а будова – даними вимірів ІЧ та ПМР-спектрів.

ІЧ-спектри синтезованих сполук записані на спектрофотометрі "UR-20" в таблетках KBr. ПМР-спектри отримані на спектрометрі "Varian-Gemini" (робоча частота 300 МГц) в розчині дейтерованого диметилсульфоксиду. Тонкошарову хроматографію здійснювали на пластинках Silufol в системі розчинників (хлороформ : метанол : оцтова кислота, 100:10:1)

Так, в ІЧ спектрах всіх речовин, записаних в таблетках KBr, в діапазоні 1690-1700 cm^{-1} наявні інтенсивні смуги поглинання груп C=O, а в діапазоні 2550-3100 cm^{-1} – широкі смуги поглинання груп OH карбоксильного фрагмента, що є свідченням їх димерної природи в твердому стані. ПМР-спектри характеризуються мультиплетними сигналами арильних та фенільних замісників відповідно в положеннях 1 та 3 піразольного циклу в типовій для них області 6,5-8,8 м.д., синглетами піразольних $\text{C}^5\text{-H}$ протонів при 8,9-9,1 м.д., а також широкими синглетами протонів карбоксильної групи

Характеристика отриманих кислот

№	Речовина	Брутто-формула	Т _{пл.} , °С	Знайдено, % Вирахувано, %				Вихід, %
				С	Н	Н	Br	
I		C ₁₁ H ₈ O ₄ N ₂	224-225	<u>56,63</u> 56,89	<u>3,25</u> 3,47	<u>12,23</u> 12,07	–	82
II		C ₁₄ H ₁₃ O ₇ N ₃	185-186	<u>50,10</u> 50,15	<u>3,68</u> 3,91	<u>12,47</u> 12,53	–	68
III		C ₁₃ H ₁₁ O ₆ N ₃	197-198	<u>51,10</u> 51,15	<u>3,58</u> 3,63	<u>13,47</u> 13,77	–	66
IV		C ₁₃ H ₁₁ O ₄ N ₅	169 (розкл)	<u>51,67</u> 51,83	<u>3,58</u> 3,68	<u>23,47</u> 23,25	–	58
V		C ₁₃ H ₁₁ O ₄ N ₂ Br	174-175	<u>45,86</u> 46,02	<u>3,18</u> 3,27	<u>8,47</u> 8,26	<u>23,47</u> 23,58	70
VI		C ₁₃ H ₁₁ O ₄ N ₂ Br	169-170	<u>45,95</u> 46,02	<u>3,29</u> 3,27	<u>8,17</u> 8,26	<u>23,37</u> 23,58	65

Ростову активність сполук (I-VI) визначали методом скринінгу по відношенню до насіння сільськогосподарських культур. Як контроль використовували дистильовану

воду. Обробка насіння проводилась водними розчинами калієвих солей отриманих кислот (рис. 4):

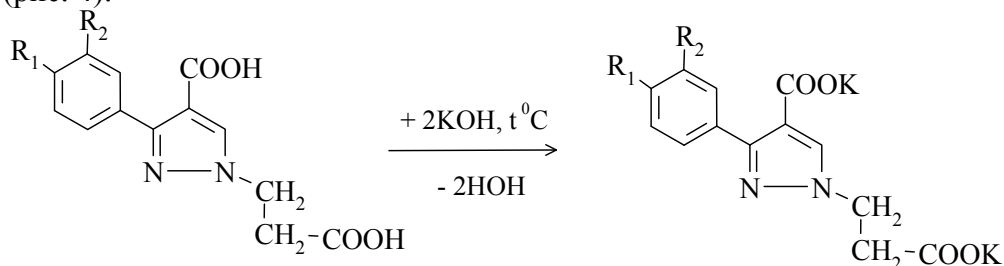


Рис.4. Схема утворення калієвих солей піразолдикарбонових кислот.

Розчини з різними концентраціями готували методом розведення вихідних 0,1% розчинів калієвих солей відповідних кислот в межах від 0,01% до 0,0005%. Приготували розчини з концентраціями: 0,01%, 0,005%, 0,0025%, 0,00125%, 0,001%, 0,0005%.

Час замочування змінювали в межах від 20 хвилин до 4 годин, всього п'ять повторностей – 20хв., 40хв, 1год., 2 год., 4 години.

Оброблені водними розчинами зернини (20 шт.) декантували й викладували в чашки Петрі на змочений 5 мл дистильованої води фільтрувальний папір. Кожен день зернини в чашках Петрі додатково зволожувались додаванням 1 мл дистильованої води. Енергія проростання визначалась кількістю насіння, що проросло в термін, визначений державним стандартом (3-5 днів при заданому температурному режимі). Схожість – кількість насіння, що проросло на 7 день.

Вимірювання довжини стебел і коренів проводили на 7-8 день від дня замочування, всього провели для кожної досліджуваної речовини 4 повторності по 20 зернин у кожній.

Висновки. Підвищення врожайності сільськогосподарських культур є важливою проблемою сьогодення. Один із шляхів її вирішення – застосування регуляторів росту рослин. Похідні піразолу є перспективними біофорними об'єктами для виявлення структур з високою біологічною активністю. Розроблена методика одержання ряду нових органічних кислот піразолу – піразолдикарбонових кислот, визначена їх висока ростова активність. Встановлено, що всі досліджувані речовини (I–VI) в концентраціях від 0,00125% до 0,0025% є біологічно активними сполуками й проявляють стимулюючу дію. Обробка протягом 2 годин насіння різних сільськогосподарських культур розчинами калієвих солей синтезованих кислот вказаних концентрацій активізує всі ростові процеси. Особливо наглядно це проявляється на довжині та масі коренів рослин.

Джерела використаної інформації

1. Муромцев Г.С. Регуляторы роста растений / Г.С. Муромцев. – М.: Колос. – 1979. – 245 с.
2. Біологічно активні речовини в рослинництві / Грицаєнко З.М [та ін.]. – К., ЗАТ «НІЧЛАВА». – 2008 – 352 с.
3. Вовк М.В., Братенко М.К., Черноус В.О. 4-Функционально замещенні піразоли.- Чернівці: Прут. – 2008. – 285 с.
4. Мельников Н.Н. Пестициды. – М.: Химия. – 1987. – С. 567-571.
5. Заявка 1-113371, Япония. – Опубл. 02.05.89. РЖХим. – 1990. – 60648.
6. Pat. 0722404, Japan. – Publ. 02.08.95. – Chem. Abstr. – 1996. – 124. – 87005f.
7. Pat. 9529162, Japan. – Publ. 02.11.95. – Chem. Abstr. – 1996. – 124. – 176088c.
8. Pat. 4419517, Germany. - Publ. 07.12.95.-Chem. Abstr. – 1996. – 124. – 202245y.
9. Пат. 3808896, ФРГ. – Опубл. 28.09.89. – РЖХим. – 1990. – 160434.