

РОСТОВА АКТИВНІСТЬ НОВИХ ПОХІДНИХ ПІРАЗОЛУ

Дорохов В. І., к.х.н., Павлюк Г. В., к.х.н., Федішин Б. М., к.т.н.

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, цитокиніни 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 (етилхлозат, 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 здійснити синтез ряду нових піразолдикарбонових кислот з різними за своєю природою ароматичними замісниками в положенні 3 піразольного кільця (I-VI) з метою подальшого дослідження їх біологічних властивостей.

Для отримання 3-карбоксі-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).

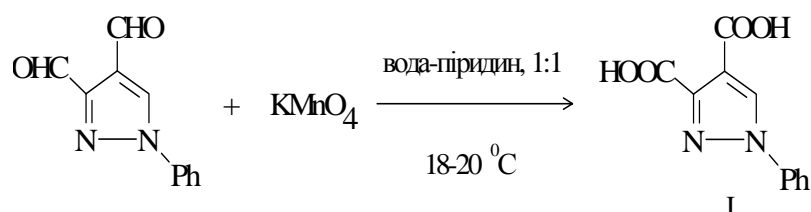


Рис. 1. Схема окиснення 3-форміл-1-фенілпіразол-4-карбальдегіду

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):

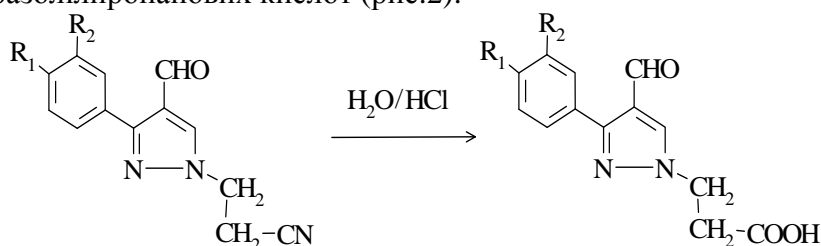
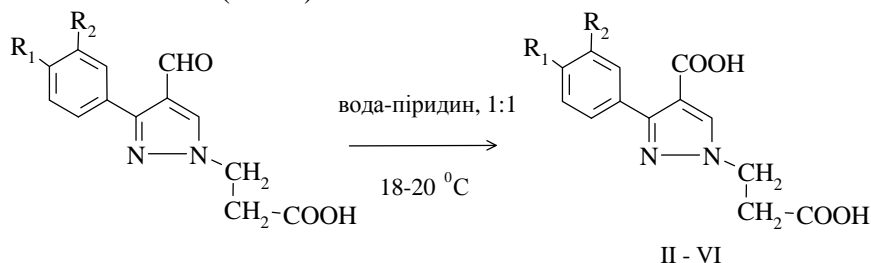


Рис. 2. Схема гідролізу 3-арил-4-форміл-1-(2-ціаноетил)піразолів

При цьому, необхідно відмітити, в умовах проведення реакції не відбувається розрив зв'язку C-N ні β-ціаноетильного, ні β-карбоксіетильного замісників з атомом Нітрогену піразольного кільця.

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



$R_1 = \text{CH}_3\text{O}$, $R_2 = \text{NO}_2$ (II); $R_1 = \text{NO}_2$, $R_2 = \text{H}$ (III); $R_1 = \text{N}_3$, $R_2 = \text{H}$ (IV);
 $R_1 = \text{Br}$, $R_2 = \text{H}$ (V), $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{Br}$ (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, а будова – даними вимірів ІЧ та ПМР-спектрів.

Ростову активність сполук (I-VI) визначали методом скринінгу по відношенню до насіння озимого жита. Як еталон використовували дитіосаліцилову кислоту [3], контроль – дистильована вода. Обробка насіння проводилась водними розчинами калієвих солей отриманих 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.

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.

Встановлено, що всі досліджувані речовини в концентраціях 0.00125% є біологічно активними сполуками й проявляють стимулюючу дію на жито. Обробка зерна розчинами калієвих солей синтезованих кислот вказаної концентрації активізує всі ростові процеси. Особливо наглядно це проявляється на довжині та масі коренів рослин – довжина коренів жита зростає на 32-36% порівняно з контролем і на 25-11% порівняно з еталоном. Найбільш активними виявились сполуки, що містять у положенні 3 піразольного кільця карбоксильну групу –COOH (I), 3-нітрофенільний (III) або 3-азидофенільний замісник (IV) (рис.4):

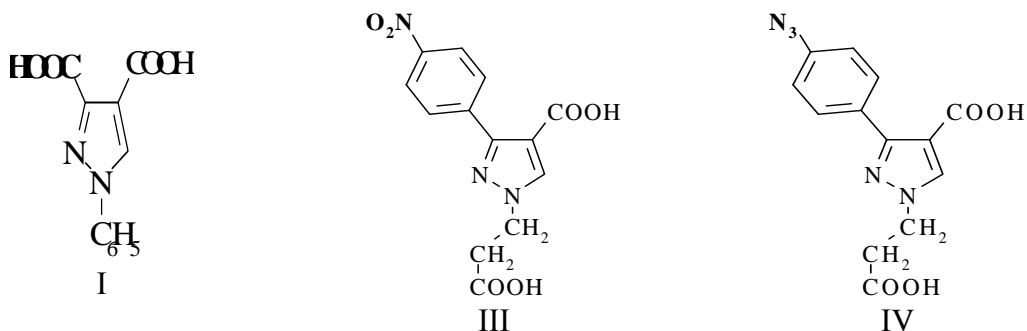


Рис. 4. Структури найбільш активних піразолдикарбонових кислот

Ростову активність на житі піразолдикарбонових кислот (III, IV) наглядно підтверджує проведений нами дослід в лабораторно-польових умовах (рис. 5):

Оброблені протягом 2 годин водними розчинами речовин (I, III, IV) з оптимальною концентрацією 0,00125% зернини жита (100 шт) висаджувались у ґрунт. Контроль – дистильована вода. Через 14 днів рослини відмивались від ґрунту. Найбільшу активність на житі показали піразолдикарбонові кислоти з 3-нітрофенільним та 3-азидофенільним замісниками (речовини III та IV).



Рис. 5. Результати лабораторно-польових досліджень найбільш активних піразолдикарбонових кислот

Висновки. Підвищення врожайності сільськогосподарських культур є важливою проблемою сьогодення. Один із шляхів її вирішення – застосування регуляторів росту рослин. Похідні піразолу є перспективними біоформними об'єктами для виявлення структур з високою біологічною активністю. Розроблена методика синтезу ряду нових піразолдикарбонових кислот, визначена їх висока ростова активність.

Використані джерела інформації

1. Муромцев Г.С. Регуляторы роста растений. М.: Колос. – 1979. – 245 с.
2. Грицаєнко З.М., Пономаренко С.П., Карпенко В.П., Леонтьюк І.Б. Біологічно

активні речовини в рослинництві. К., ЗАТ «НІЧЛАВА». – 2008 – 352с.

3. Вовк М.В., Братенко М.К., Черноус В.О. 4-Функціонально заміщенні піразоли.- Чернівці: Прут. – 2008. – 285с.

4. Мельников Н.Н. Пестициды. – М.: Химия. – 1987. – С. 567-571.

5. Заявка 1-113371, Япония. – Оpubл. 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. – 176088с.

8. Pat. 4419517, Germany. - Publ. 07.12.95.-Chem. Abstr. – 1996. – 124. – 202245у.

9. Пат. 3808896, ФРГ. – Оpubл. 28.09.89. – РЖХим. – 1990. – 160434.