

РОСТОВІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ ОРГАНІЧНИХ КИСЛОТ ПІРАЗОЛУ

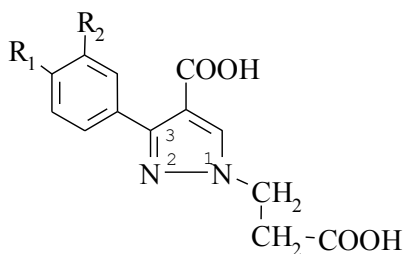
Дорохов В.І., Павлюк Г.В.

Житомирський національний агроекологічний університет,
м.Житомир, Старий бульвар 7, e-mail: VDorokhov@meta.ua

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 [1,2].

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 (етилхлзат, 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.

В зв'язку з високою біологічною активністю 4-заміщених похідних піразолу нам видавалось доцільним провести дослідження ростових властивостей отриманих нами нових органічних кислот піразолу – піразолдикарбонових кислот (I-VI) [10] з різними за своєю природою ароматичними замісниками в положенні 3 піразольного кільця:



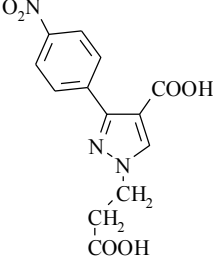
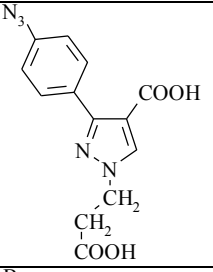
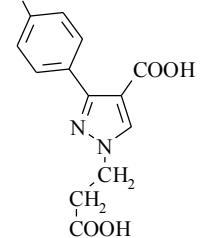
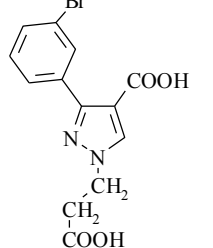
Отримані кислоти представляють собою кристалічні речовини, стійкі при довготривалому зберіганні, практично не розчинні у воді, але вони розчиняються в лужних розчинах у вигляді відповідних солей. Їх індивідуальність підтверджена методом тонкошарової хроматографії, склад – результатами елементного аналізу (табл.1), а будова – даними вимірів ІЧ та ПМР-спектрів.

Так, в ІЧ спектрах всіх речовин, записаних в таблетках КВг, в діапазоні 1690-1700 см^{-1} наявні інтенсивні смуги поглинання груп $\text{C}=\text{O}$, а в діапазоні 2550-3100 см^{-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 при 12,5-12,7 м.д.

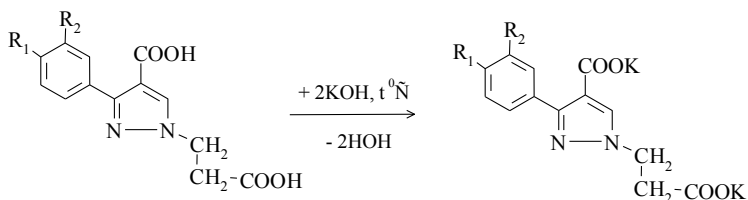
Таблиця 1

Характеристика отриманих кислот

№	Речовина	Брутто-формула	Т _{пл.} , °С	Знайдено, % Виразувано, %				Вихід, %
				С	Н	Н	Br	
I		$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$	224-225 (вода: оцтова кислота, 5:1)	<u>56,63</u> 56,89	<u>3,25</u> 3,47	<u>12,23</u> 12,07	-	82
II		$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{N}_3$	185-186 (оцтова кислота)	<u>50,10</u> 50,15	<u>3,68</u> 3,91	<u>12,47</u> 12,53	-	68

II I		$C_{13}H_{11}O_6N_3$	197- 198 (оцтова кислота)	$\frac{51,10}{51,15}$	$\frac{3,58}{3,63}$	$\frac{13,47}{13,77}$	–	66
IV		$C_{13}H_{11}O_4N_5$	169 (розкл) (оцтова кислота)	$\frac{51,67}{51,83}$	$\frac{3,58}{3,68}$	$\frac{23,47}{23,25}$	–	58
V		$C_{13}H_{11}O_4N_2Br$	174- 175 (оцтова кислота)	$\frac{45,86}{46,02}$	$\frac{3,18}{3,27}$	$\frac{8,47}{8,26}$	$\frac{23,4}{7}$ 23,5 8	70
VI		$C_{13}H_{11}O_4N_2Br$	169- 170 (оцтова кислота)	$\frac{45,95}{46,02}$	$\frac{3,29}{3,27}$	$\frac{8,17}{8,26}$	$\frac{23,3}{7}$ 23,5 8	65

Ростову активність сполук (I-VI) визначали методом скрінінгу по відношенню до насіння сільськогосподарських культур. Як контроль використовували дистильовану воду. Обробка насіння проводилась водними розчинами калієвих солей отриманих кислот:



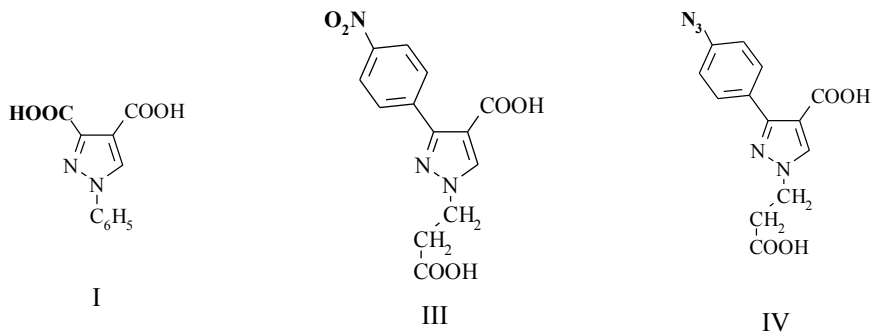
Розчини з різними концентраціями готували методом розведення вихідних 0,1% розчинів калієвих солей відповідних кислот в межах від 0,01% до 0,0005%. Приготували розчини з концентраціями: 0,01%, 0,005%, 0,0025%, 0,00125%, 0,001%, 0,0005%.

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

Оброблені водними розчинами зернини (20 шт.) декантували й викладавали 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.

Встановлено, що всі досліджувані речовини в концентраціях 0.00125% є біологічно активними сполуками й проявляють стимулюючу дію на жито. Оптимальний час замочування зернин – 2 години. Обробка зерна розчинами калієвих солей синтезованих кислот вказаної концентрації активізує всі ростові процеси. Особливо наглядно це проявляється на довжині та масі коренів рослин. Найбільш активними є сполуки I, III і IV, що містять у положенні 3 піразольного кільця карбоксильну групу –COOH, 3-нітрофенільний або 3-азидофенільний замісники :



При обробці водними розчинами калієвих солей даних речовин довжина коренів жита зростає на 32-36% порівняно з контролем. Заміна нітро- або азидогрупи

на атом броду (сполуки V,VI) або метоксильну групу (сполука II) супроводжується деяким зменшенням ростової активності піразолдикарбонових.

Ростову активність на житі піразолдикарбонових кислот III і IV наглядно підтверджує проведений нами в лабораторно-польових умовах дослід.

Оброблені протягом 2 годин водними розчинами речовин I, III і IV з оптимальною концентрацією 0,00125% зернини жита (100 шт) висаджувались у ґрунт. Контроль – дистильована вода. Через 14 днів рослини відмивались від ґрунту.

Таким чином, отримані нами результати ростової активності синтезованих піразолдикарбонових можуть бути вагомою підставою для подальшого їх дослідження на інших сортах жита, пшениці та інших зернових культур на ростову активність як в лабораторних, так і в польових умовах.

Література

1. Муромцев Г.С. Регуляторы роста растений. – М.: Колос. – 1979 – 245 с.
2. Грицаєнко З.М., Пономаренко С.П., Карпенко В.П., Леонтюк І.Б. Біологічно активні речовини в рослинництві. – К., ЗАТ «НІЧЛАВА». – 2008 – 352с.
3. Вовк М.В., Братенко М.К., Черноус В.О. 4-Функціонально заміщені піразоли. – Чернівці: Прут. – 2008 – 285с.
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. – 176088с.
8. Pat. 4419517, Germany. - Publ. 07.12.95. – Chem. Abstr. – 1996 – 124. – 202245у.
9. Пат. 3808896, ФРГ. – Опубл. 28.09.89. – РЖХим. – 1990 – 160434
10. Дорохов В.І., Павлюк Г.В., Федішин Б.М. Синтез нових біологічно активних піразолдикарбонових кислот. // Збірка матеріалів конференції «Житомирські хімічні читання 2012». – Житомир: ЖДУ. – 2012 – С.35-38.