

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 414 (2015), 48 – 52

RESEARCH OF GROWTH-REGULATORY ACTIVITY OF OXYPHOSPHONATES TETRAHYDROPYRANIC AND TETRAHYDROTIOPYRANIC SERIES

N. O. Appazov¹, N. A. Ahataev¹, B. Zh. Dzhiembayev²,
G. T. Baramisova¹, G. T. Saparova³, U. S. Tusipova²

¹Korkyt Ata Kyzylorda State University, Kyzylorda, Kazakhstan,

²Kazakh State Women's Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan,

³g Nazarbayev Intellectual School of Chemistry and Biology in Kyzylorda, Kazakhstan.

E-mail: nurasar.82@mail.ru

Keywords: oxyphosphonates, O,S-containing heterocyclic ketones, Abramov reaction, plant hormones, growth-stimulating activity.

Abstract. The search for new regulators of plant structurally related to the natural physiologically active substances have contributed the synthesis of phosphorus compounds based on tetrahydropyranic and tetrahydrotiopyranic series of Abramov reaction conditions. With a yield of 60-84% isolated and characterized α -oxyphosphonates. The compounds obtained were identified by means of modern physical and chemical methods of analysis, such as the PMR, NMR ^{31}P and IR-spectrometry. For confirmation, the intended structure of the synthesized α -oxyphosphonates and range of biologically active substances of heterocyclic series held a series of works on the synthesis of esters of various structures. Some synthetic derivatives of phosphorous us O,S-containing ketones were tested on the growth-stimulating activity. Application of α -oxyfosfonate in preparation for sowing the seeds of cucumbers increases energy of germination and field germination have shown growth-stimulating activity of phase with the formation of the 1-st true leaf. Tests growth-stimulating activity of the samples were conducted on cucumber hybrids «Melen F1», «Kalusga F1» and «Multistar F1». During the tests, it considers the effect of the test substances on the dynamics of germination and growth of plants. As a result, of the primary biological tests O,S-containing hydrogen phosphate found that tetrahydropyranic and tetrahydrotiopyranic oxyphosphonates series have shown moderate growth-stimulating activity.

УДК 547.823.241.07:631.547

ИССЛЕДОВАНИЕ РОСТРЕГУЛИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ ОКСИФОСФОНАТОВ ТЕТРАГИДРОПИРАНОВОГО И ТЕТРАГИДРОТИОПИРАНОВОГО РЯДОВ

N. O. Appazov¹, N. A. Ahataev¹, B. Zh. Dzhiembayev²,
G. T. Baramisova¹, G. T. Saparova³, U. S. Tusipova²

¹Кызылординский государственный университет им. Коркыт Ата, Кызылорда, Казахстан,

²Казахский государственный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан,

³Назарбаев Интеллектуальная школа химико-биологического направления, Кызылорда, Казахстан

Ключевые слова: оксифосфонаты, O,S-содержащие гетероциклические кетоны, реакция Абрамова, фитогормоны, ростстимулирующая активность.

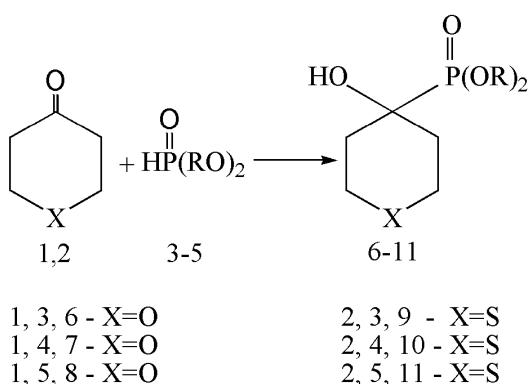
Аннотация. Поиски новых регуляторов растений структурно близких к природным физиологически активным веществам способствовали синтезу фосфорсодержащих соединений на основе кетонов тетра-

гидропиранового и тетрагидротиопиранового ряда в условиях реакции Абрамова. С выходами 60-84% выделены и охарактеризованы α -оксифосфонаты. Полученные соединения идентифицированы с помощью современных физико-химических методов анализа, такими как ПМР, ЯМР ^{31}P и ИК-спектрометрии. Для подтверждения предполагаемого строения синтезированных α -оксифосфонатов и расширения круга биологически активных веществ гетероциклического ряда проведен цикл работ по синтезу сложных эфиров различного строения. Некоторые синтезированные нами фосфорсодержащих производных O,S-содержащих кетонов проходили испытания на ростстимулирующую активность. Применение α -оксифосфонатов в подготовке семян огурцов к посеву повышает энергию прорастания и полевую всхожесть и проявили ростстимулирующую активность с фазы формирования 1-го настоящего листа. Испытания ростстимулирующей активности образцов проводились на гибридах огурцов «Мелен F1», «Калунга F1» и «Мультистар F1». В ходе испытаний учитывалось влияние испытуемых веществ на динамику появления всходов и рост растений. В результате первичных биологических испытаний O,S-содержащих гидрофосфонатов установлено, что оксифосфонаты тетрагидропиранового и тетрагидротиопиранового рядов проявляют умеренную ростстимулирующую активность.

Одним из направлений, имеющих высокий инновационный потенциал, является разработка технологий предпосевной обработки семян сельскохозяйственных культур, обеспечивающая повышение урожайности и биологической ценности растений. Применение стимуляторов роста в подготовке семян к посеву повышает энергию прорастания и полевую всхожесть, препятствует распространению посевным материалам болезней и вредителей, создает для появляющихся проростков улучшенное питание, повышает устойчивость к неблагоприятным факторам среды, способствует раннему созреванию и к приросту урожая [1].

Широкие перспективы в этом плане имеют производные α -окси- и α -аминофосфонатов гетероциклического ряда, на основе которых получены новые биологически активные вещества для нужд медицины и сельского хозяйства [2-4]. В Казахстане проводятся систематические исследования в этой области, в результате выявлен ряд эффективных регуляторов роста и развития растений. При разработке новых высокоеффективных регуляторов роста растений установлено, что взаимосвязь «структура-активность» является сложной функцией, которое зависит от многих параметров, структуры, в том числе наличия биофорных групп, их растворимости и комплекса этих и других свойств. Результатом этих исследований явились препараты акринол, фоспинол и гуминовые препараты [4-9].

Карбонильная группа в положении C₄ гетероциклических кетонов (1,2) представляет собой реакционный центр для химических модификаций dialkylfosfитами (3-5) в условиях реакции Абрамова. При взаимодействии тетрагидропиран-4-она (1), тетрагидротиопиран-4-она (2) с диметил- (3), диэтил- (4) и ди-(β -хлорэтил)fosфитами (5) осуществлен синтез новых оксифосфонатов гетероциклического ряда (6-11). В качестве инициатора реакции использованы соответствующие алколяты натрия.



Реакции гетероциклических кетонов (1,2) и dialkylfosfитов (3-5) проводили в среде диэтилового эфира при перемешивании эквимолярных количеств реагентов при комнатной температуре в течение 3-4 ч с добавлением каталитических количеств соответствующего алколята натрия. С выходами 60-84% выделены и охарактеризованы α -оксифосфонаты (6-11), которые представляют

свой белые кристаллические вещества, растворимые в воде и в большинстве органических растворителях.

Установлены некоторые закономерности влияния выхода целевых продуктов от строения заместителей у атома фосфора в фосфорильном фрагменте, в частности, конфигурация и галоидзамещение. Наиболее высокие выходы α -гидроксифосфонатов получены в случае применения в качестве фосфорилирующего агента диэтилфосфита (84%), наименьший выход – ди-(β -хлорэтил)-фосфита (78%). Выход эфиров α -оксифосфоновых кислот (6-11) в ряду гетеросодержащих кетонов (1-2) несколько уменьшается с переходом от O→S (84→60%).

Конденсация диалкилфосфитов (3-5) с гетероциклическими кетонами (1-2) в присутствии алкоголятов натрия, согласно [2-4] протекает по ионному механизму. Состав и строение соединений (6-11) подтверждены данными элементного анализа, ПМР-, ЯМР ^{31}P и ИК-спектрометрии. В спектрах ИК α -оксифосфонатов (6-11) идентифицируются полосы поглощения валентных колебаний гидроксильных групп ($3265\text{-}3280\text{cm}^{-1}$) и идентифицируются интенсивные дублетные полосы P=O и сложноэфирные полосы поглощения –P-O-C групп ($1230\text{-}1260$ и $1020\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$).

В спектрах ЯМР ^{31}P соединений (6-11) наблюдаются синглетные сигналы ядер фосфора в области $24,23\text{-}26,41\text{ m.d.}$

Для подтверждения предполагаемого строения синтезированных α -оксифосфонатов (6-11) и расширения круга биологически активных веществ гетероциклического ряда проведен цикл работ по синтезу сложных эфиров различного строения.

Некоторые синтезированные нами фосфорсодержащие производные O,S-содержащих кетонов (6,7,9) проходили испытания на ростстимулирующую активность в тепличном хозяйстве Научного центра «Агробиологические и прикладные исследования» Кызылординского государственного университета им. Коркыт Ата:

1. 4-диметоксифосфорилтетрагидротиопиран-4-ол (9);
2. 4-диэтоксифосфорилтетрагидропиран-4-ол (6);
3. 4-диэтоксифосфорилтетрагидропиран-4-ол (7).

Исследована зависимость рострегулирующей активности α -оксифосфонатов гетероциклического ряда (6,7,9) от их состава и структуры. Испытания ростстимулирующей активности вышеуказанных образцов проводились на гибридах огурцов «Мелен F1», «Калунга F1» и «Мультистар F1».

Работа проводилась в лабораторных и производственных условиях, концентрациями рабочего раствора 0,001 и 0,005% соответствующих α -оксифосфонатов. Схема опыта включала следующие этапы: предпосевная обработка семенного материала вышеуказанными образцами α -оксифосфонатов в соответствующих концентрациях, оценка морфометрических и биометрических показателей растений. Контролем служили варианты, в которых семена гибридов огурцов «Мелен F1», «Калунга F1» и «Мультистар F1», предварительно замачивались в воде (контроль-вода).

В ходе испытаний учитывалось влияние испытуемых веществ (6,7,9) на динамику появления всходов и рост растений. Через 29 дней после посева семян рассада гибридов огурцов была испытана в производственных условиях тепличного хозяйства на грунте. Первые цветы появились на 8-10 день после высадки, а полное цветение наступило на 9-13 день (см. таблицу).

Препараты 4-диметоксифосфорилтетрагидропиран-4-ол (6), и 4-диэтоксифосфорилтетрагидропиран-4-ол (7) проявили ростстимулирующую активность с фазы формирования 1-го настоящего листа.

Препарат 4-диметоксифосфорилтетрагидротиопиран-4-ол (9) не оказал ростстимулирующей активности в испытуемых рабочих концентрациях, фазы роста и развития всех гибридов наступали в те же сроки, что и в контрольном варианте. Препараты 4-диметоксифосфорилтетрагидропиран-4-ол (6) и 4-диэтоксифосфорилтетрагидропиран-4-ол (7) проявляли одинаковую активность и сокращали период до начала цветения гибридов на 2-е суток (5,26%).

Таким образом, в результате первичных биологических испытаний O,S-содержащих гидрофосфонатов (6,7,9) установлено, что оксифосфонаты тетрагидропиранового и тетрагидротиопиранового рядов проявляют умеренную ростстимулирующую активность. Вышеизложенные краткие показатели подтверждают целесообразность разработки новых конкурентноспособных отечественных препаратов для нужд сельского хозяйства на основе фосфорсодержащих произ-

Предварительные результаты фенологических наблюдений влияния соединений (6,7,9)
на рост и развитие гибридов огурцов

Гибрид	Обработано	Развитие растения							
		Первые всходы, суток	Полные всходы, суток	1-ый лист, суток	2-ый лист, суток	3-ий лист, суток	4-ый лист, суток	Высадка в субстрат, суток	
Мелен F1	контроль	2	4	8	13	18	22	29	37
	9 – 0,001%	2	4	8	13	18	22	29	37
	9 – 0,005%	2	4	8	13	18	22	29	37
	6 – 0,001%	2	4	8	12	17	20	29	35
	6 – 0,005%	2	4	8	12	17	20	29	35
	7 – 0,001%	2	4	8	12	17	20	29	35
	7 – 0,005%	2	4	8	12	17	20	29	35
Калунга F1	контроль	3	5	10	14	20	23	29	39
	9 – 0,001%	3	5	10	14	20	23	29	39
	9 – 0,005%	3	5	10	14	20	23	29	39
	6 – 0,001%	3	5	9	13	18	21	29	37
	6 – 0,005%	3	5	9	13	18	21	29	37
	7 – 0,001%	3	5	9	13	18	21	29	37
	7 – 0,005%	3	5	9	13	18	21	29	37
Мультистар F1	контроль	3	5	9	14	19	22	29	38
	9 – 0,001%	3	5	9	14	19	22	29	38
	9 – 0,005%	3	5	9	14	19	22	29	38
	6 – 0,001%	3	5	8	13	18	21	29	36
	6 – 0,005%	3	5	8	13	18	21	29	36
	7 – 0,001%	3	5	8	13	18	21	29	36
	7 – 0,005%	3	5	8	13	18	21	29	36

водных кетонов гетероциклического ряда. Приведенные результаты исследований коррелируются с дальнейшим ростом и развитием культур, что свидетельствует о целесообразности проведения дальнейших исследований по применения новых соединений в качестве регуляторов роста растений.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мельников Н.Н. Пестициды в окружающей среде // Успехи химии. – 1992. – Т.61. - №10. – С. 1932-1961.
- [2] Черкасов Р.А., Галкин В.И., Галкина И.В., Гарифзянов А.Р., Собанов А.А. Аминофос-фонаты: механизмы образования, реакционная способность и аналитические свойства // Бутлеровские сообщения. – 2005. – Т.6. – С.30-36.
- [3] Нифантьев Э.Е. Химия гидрофосфорильных соединений. – М: Наука, 1983. – 263 с.
- [4] Джембаев Б.Ж. α -окси и α -аминофосфонаты шестичленных (N, O, S, Se) гетероциклов. – Алматы: Комплекс, 2003. – 234 с.
- [5] Туканова С.К., Джембаев Б.Ж., Бутин Б.М. Регуляторы роста растений в ряду окси- и аминофосфонатов гетероциклического ряда // Тезисы докладов научно-практ. конф. «Технология возделывания, переработка лекарственного сырья и производство для медицины и сельского хозяйства». – Алматы: РНИ Бастиау, 1997. – С. 118.
- [6] Барамысова Г.Т., Артамонов А.Ф., Джембаев Б.Ж., Жуманова Г.С., Тлеубаева А.А. Разработка новых отечественных фитогормонов на основе природного и синтетического сырья Казахстана // Химический журнал Казахстана. – 2010. – №4. – С.166-174.
- [7] Барамысова Г.Т., Тлеубаева А.А., Джембаев Б.Ж. Разработка новых регуляторов роста овощных и технических культур индольного ряда // Мат. Междунар. научно-практ. конф. «Актуальные вопросы и тенденции развития биологии, химии, физики». – Новосибирск: НП «Сибирская ассоциация консультантов». – 2012. – С. 53-61.
- [8] Барамысова Г.Т., Джембаев Б.Ж., Кожамжарова Л.С. Фиторегуляторы развития растений на основе природного и синтетического сырья Казахстана // Мат. IX научно-практ. конф. «Българите изследвания-2013». – София: «БялГрад-БГ» ООД, 2013. – Т.23. – С. 27-37.

REFERENCES

- [1] Mel'nikov N.N. *Uspehi himii*, **1992**, V.61, 10, 1932-1961 (in Russ).
- [2] Cherkasov R.A., Galkin V.I., Galkina I.V., Garifzhanov A.R., Sobanov A.A. *Butlerovskie soobshchenija*, **2005**, V.6, 30-36 (in Russ).
- [3] Nifant'ev Ye.E. *Moscow: Nauka*, **1983**. 263 s.
- [4] Dzhiembaev B.Zh. *Almaty: Kompleks*, **2003**. 234 s (in Russ).
- [5] Tukanova S.K., Dzhiembaev B.Zh., Butin B.M. *Tezisy dokladov nauchno-prakt. konf. «Tehnologija vozdelivanija, pererabotka lekarstvennogo syr'ja i proizvodstvo dlja mediciny i sel'skogo hozjajstva»*. Almaty: RNI Bastau, **1997**, 118 (in Russ).
- [6] Baramysova G.T., Artamonov A.F., Dzhiembaev B.Zh., Zhumanova G.S., Tleubaeva A.A. *Himicheskij zhurnal Kazahstana*, **2010**, 4, 166-174 (in Russ).
- [7] Baramysova G.T., Tleubaeva A.A., Dzhiembaev B.Zh. *Mat. Mezhd. Zaochn. nauchno-prakt. konf. «Aktual'nye voprosy i tendencii razvitiya biologii, himii, fiziki»*. Novosibirsk: NP «Sibirskaja assotsiacija konsul'tantov», **2012**, 53-61 (in Russ).
- [8] Baramysova G.T., Dzhiembaev B.Zh., Kozhamzharova L.S. *Mat. IX nauchno-prakt. konf. «Bdeshhite izsledovanija-2013»*. Sofija: «BjalGrad-BG» OOD, **2013**, V.23, 27-37 (in Russ).

**ТЕТРАГИДРОПИРАН ЖӘНЕ ТЕТРАГИДРОТИОПИРАН ҚАТАРЫНДАҒЫ
ОКСИФОСФОНАТТАРДЫҢ ӨСІМДІК ӨСҮІН РЕТТЕГІШТІК ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ**

**Н. О. Аппазов¹, Н. А. Ахатаев¹, Б. Ж. Джембаев²,
Г. Т. Барамысова¹, Г. Т. Сапарова³, Ұ. С. Тусипова²**

¹Корқыт Ата атындағы Қызылорда мемлекеттік университеті, Қызылорда, Қазақстан,

²Қазақ мемлекеттік қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан,

³Қызылорда қаласындағы химия-биология бағытындағы Назарбаев Зияткерлік мектебі,
Қызылорда, Қазақстан

Тірек сөздер: оксифосфонаттар, O,S-құрамды гетероцикльды кетондар, Абрамов реакциясы, фитогормондар, өсу реттегіш белсенделілік.

Аннотация. Табиғи физиологиялық белсенді қосылыстарға құрылышы жағынан ұқсас жаңа өсімдік өсуін реттегіштерді іздестіру, Абрамов реакциясы жағдайында тетрагидропиран және тетрагидротиопиран қатарындағы кетондар негізінде фосфорқұрамды заттар синтездеуге жол ашты. 60-84% шығыммен С выходами α -оксифосфонаттар алынды және сипатталды. Алынған қосылыстар ПМР, ЯМР, ^{31}P және ИК-спектрометрия тәрізді заманауи физика-химиялық талдау әдістерімен идентификацияланды. Синтезделген α -оксифосфонаттардың болжамдалған құрылышын дәлелдеу және гетероцикльды қатардағы биологиялық белсенді заттар қатарын көңеңту үшін әртүрлі құрылышты қурдеді. Эфирлер синтезі бойынша бірқатар жұмыстар жүргізілді. Біздін синтездеген кейір O,S-құрамды кетондардың фосфорқұрамды туындылары өсімдік өсуін реттегіштік белсенделілігіне сынактан өтті. α -оксифосфонаттардың кияр тұқымдарын егуге дайындағанда, өсу энергиясы мен өсіп кетуін жоғарылатып, 1-ші жапырақ шыққаннан бастап өсу реттегіштік белсенделілік көрсетті. Улгілердің өсімдіктердің өсу реттегіштігіне сынактар киярдың «Мелен F1», «Калунга F1» және «Мультистар F1» гибридтеріне жүргізілді. Сынақ кезінде зерттелген заттардың ескіндердің пайда болу динамикасы мен өсімдік өсуіне әсері ескерілді. O,S-құрамды гидрофосфонаттарға біріншілік биологиялық сынак нәтижесінде тетрагидропиран және тетрагидротиопиран қатарындағы оксифосфонаттар орташа өсу реттегіштік белсенделілік көрсететіндігі анықталды.

Поступила 03.12.2015г.