

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

2 (70)

АПРЕЛЬ – ИЮНЬ 2020 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2020

Э. ТУРГУНОВ¹, М. Ф. ФАЙЗУЛЛАЕВА²

¹Национальный университет Узбекистана им. М. Улугбека, Ташкент;

²Кызылординский Университет им. Коркыт Ата, Кызылорда, Республика Казахстан

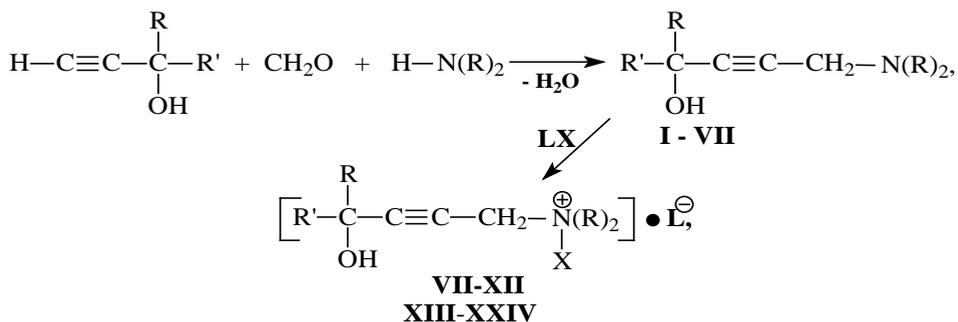
БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ АМИНОСПИРТОВ И ГАЛОИДАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Аннотация. Изучена биологическая активность замещенных аминокепсинулов, аминокетсинулов и некоторых их производных. Выявлено, что ацетиленовые аминокепсинуры и большинство их аммониевых солей обладают биологической активностью и в зависимости от химического строения и доз оказывают различное биологическое воздействие в отношении использованных культур. Авторами для выявления биологической активности исследуемых препаратов использован известный метод-биотестирования на колеоптилях пшеницы.

Ключевые слова: ацетилен, гидрохлориды, ацетиленовые аминокепсинуры, аммониевые соли, пестициды, ингибиторы

В настоящее время различные производные ацетилена и соединения на их основе нашли применение в сельском хозяйстве в качестве пестицидов [1]. Достоинством этих веществ, в частности ацетиленовых аминокепсинуров, является их малая токсичность для теплокровных [2]. В данной работе изучено стимулирующее и ингибирующее действие на растения замещенных аминокепсинулов (I-III) и аминокетсинулов (IV-VI), полученных реакцией Манниха [3-7] из ацетиленовых спиртов и вторичных аминов; синтезированных на их основе различных хлорониевых (VII-XII), бромониевых (XIII-XVIII) солей, а также гидрохлоридов (XIX-XXIV) (см. схему 1).

Для выявления биологической активности исследуемых препаратов использован известный метод - биотестирования на колеоптилях пшеницы [8, 9]. Препараты использованы в виде их водных растворов с концентрацией 1000, 100, 1 мкг/3 мл. Испытания проводили трехкратно. Семена проращивали 36 ч при 25-26° С, а затем измеряли рост колеоптилей. Результаты первичного выявления биологической активности препаратов показаны в таблице 1, из которых видно, что вещества I, III, V и XIII проявили ингибирующую активность, XII и XXII-стимулирующую, VII-XI, XIV-XVIII, XX и XXIII оказались малоактивными. Также показано, что вещества II, IV, VI, XIX, XXI и XXIV в высокой концентрации (1000 мкг/3 мл) действуют как ингибиторы роста, а в низких концентрациях (100, 1 мкг/3 мл) стимулируют рост колеоптилей пшеницы.



I= -R=R'=-CH₃; -N(R)₂= -dimethylamino group.

II= -R=R'=-CH₃; -N(R)₂= -diethylamino group.

III= -R= - CH₃, R'=- C₂H₅; - N(R)₂=- piperidino group.

IV= -R=- CH₃, R'=-C₂H₅; - N(R)₂=- dimethylamino group.

V= -R= - CH₃, R'=- C₂H₅; - N(R)₂= - diethylamino group.

VI= -R=-CH₃, R'=- C₂H₅; - N(R)₂= - piperidino group.

VII-XII = L=X= - Cl - dichlor ammonia salts;

XIII-XVIII = L=X= - Br - dibrom ammonia salts;

XIX-XXIV= X= - H, L= - Cl - hydrochlorids.

Таблица 1 – Биологическая активность ацетиленовых аминоспиртов и их четвертичных аммониевых солей

№ соединения	Соединения	Характер биологической активности	Активная доза, мкг/3мл	Литература
1	2	3	4	5
I	1-диметиламино-4-метил-2-пентин-4-ол	Ростингибирующая	1000	6
II	1-диэтиламино-4-метил-2-пентин-4-ол	-:-	1000 100	7,8
III	1-пиперидино-4-метил-2-пентин-4-ол	-:-	1000	10
IV	1-диметиламино-4-метил-2-гексин-4-ол	-:-	100 1000	9
V	1-диэтиламино-4-метил-2-гексин-4-ол	-:-	1000	7,8
VI	1-пиперидино-4-метил-4-гексин-4-ол	-:-	100 1000	10
VII	Дихлорониевая соль 1-диметиламино-4-метил-2-пентин-4-ол	Малоактивная	1000	11
VIII	Дихлорониевая соль 1-диэтиламино-4-метил-2-пентин-4-ол	-:-	1000	11
IX	Дихлорониевая соль 1-диметиламино-4-метил-2-гексин-4-ол	-:-	1000	-
X	Дихлорониевая соль 1-диэтиламино-4-метил-2-гексин-4-ол	-:-	1000	-

Продолжение таблицы 1				
1	2	3	4	5
XI	Дихлорониевая соль 1-пипери-дино-4-метил-2-пентин-4-ол	-:-	1000	11
XII	Дихлорониевая соль 1-пипери-дино-4-метил-4-гексин-4-ол	Ростстимулирующая	1	11
XIII	Дибромониевая соль 1-димети-ламино-4-метил-2-пентин-4-ол	-:-	1000	-
XIV	Дибромониевая соль 1-димети-ламино-4-метил-2-гексин-4-ол	Малоактивная	1000	-
XV	Дибромониевая соль 1-диэтил--амино-4-метил-2-пентин-4-ол	-:-	1000	-
XVI	Дибромониевая соль 1-димети-ламино-4-метил-2-гексин-4-ол	-:-	1000	-
XVII	Дибромониевая соль 1-пипери-дино-4-метил-2-пентин-4-ол	-:-	1000	11
XVIII	Дибромониевая соль 1-пипери-дино-4-метил-4-гексин-4-ол	-:-	1000	11
XIX	Гидрохлорид 1-диметиламино-4-метил-2-пентин-4-ол	Ростстимулирующая	1 1000	11
XX	Гидрохлорид 1-диметиламино-4-метил-2-гексин-4-ол	Малоактивная	1000	-
XXI	Гидрохлорид 1-диэтиламино-4-метил-2-пентин-4-ол	Ростстимулирующая	1 1000	-
XXII	Гидрохлорид 1-диэтиламино-4-метил-2-гексин-4-ол	-:-	1	
XXIII	Гидрохлорид 1-пиперидино-4-метил-2-пентин-4-ол	Малоактивная	1000	11
XXIV	Гидрохлорид 1-пиперидино-4-метил-4-гексин-4-ол	Ростстимулирующая	1 1000	11

Также исследовано влияние 12 выявленных наиболее активных веществ на всхожесть семян и рост различных видов культурных растений: пшеницы сорта Альбидум-43 (*Triticum durum*), сорго Оранжевый-160 (*Sorghumdurra*) и нут-173 (*Cicer dRICTI num*). Опыты проводили обработкой семян пшеницы, нута и сорго в предпосевной и довсходовый (предпосевной) периоды. Как известно [10], в предпосевном периоде существует два способа обработки семян:

- 1) замачивание их в водных растворах используемых соединений
- 2) введение последних в состав дражирующих оболочек.

Использована методика замачивания семян. Предварительно было установлено, что применение производных ацетилена для обработки семян первый метод для исследованных соединений оказался неэффективным и поэтому был применен 2-ой метод обработки семян выше названных растений.

Семена высевали по 16 шт. в четырехугольные сосуды с почвой. После посева почву опрыскивали по 50 мл 1%-ным водным раствором препарата с

пульверизатором в каждом сосуде. Контрольный вариант - опрыскивание водой. Всхожесть семян и рост проростков измеряли через 6, 12 и 30 дней после посева. Полученные результаты приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2 – Действие производных ацетилена на всхожесть семян и рост пшеницы, нута и сорго*

Соединение	Культура	Количество проросших семян, шт.	Длина проростков, см	Длина проростков по сравнению с контролем, %
Контроль	Пшеница	11	61,5	100
	Нут	8	24,2	100
	Сорго	12	76,4	100
I	Пшеница	5	46,3	75,2
	Нут	1	10,0	41,1
	Сорго	9	44,4	58,1
II	Пшеница	15	75,4	122,6
	Нут	3	5,0	20,5
	Сорго	7	34,4	45,0
III	Пшеница	12	63,6	103,4
	Нут	7	26,9	111,1
	Сорго	11	69,4	90,8
IV	Пшеница	14	61,0	99,1
	Нут	3	5,0	20,5
	Сорго	14	35,2	46,1
V	Пшеница	11	28,3	46,1
	Нут	4	9,2	38,0
	Сорго	8	67,1	87,8
VI	Пшеница	11	55,1	90,1
	Нут	2	15,0	61,1
	Сорго	13	81,5	106,7
XII	Пшеница	15	65,8	107,1
	Нут	1	22,2	91,8
	Сорго	12	65,6	85,5
XIII	Пшеница	14	67,7	110,1
	Нут	5	19,9	82,3
	Сорго	9	59,6	78,0
XIX	Пшеница	13	110,0	178,9
	Нут	2	20,0	82,3
	Сорго	8	56,4	75,8
XXI	Пшеница	11	66,3	107,9
	Нут	0	0,0	0,0
	Сорго	5	10,7	14,0
XXII	Пшеница	11	69,3	112,7
	Нут	6	24,0	99,0
	Сорго	9	80,5	105,4
XXIV	Пшеница	10	73,3	119,2
	Нут	5	15,0	61,7
	Сорго	11	72,1	94,4
*Препараты в виде 1%-ного водного раствора.				

Таблица 3 – Биологическая активность исследованных препаратов

Соединение	Пшеница				Нут				Сорго			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
I				-		-		-				-
II	+		+					-				-
III			+				+					-
IV	+					-		-	+			-
V				-		-		-		-		
VI						-		-	+		+	
XII	+					-						
XIII			+					-				-
XIX	+		+			-						
XXI						-						-
XXII			+									
XXIV			+					-				

Примечание:
 1 – повышение всхожести семян; 2 – снижение всхожести семян; 3 – стимулирование роста; 4 – задерживание роста.
 «+» отмечено стимулирующее и «-» задерживающее действие препарата.

Гербицидная активность синтезированных веществ изучена в предпосевной период, так как в период вегетации растений они проявляли слабую активность. Для испытания гербицидной активности выбранных препаратов в предвсходовой период брали семена хлопчатника сорта Ташкент 1 и кукурузы сорта ВИР 338, а также сорных растений таких, как щирица и куриное просо по 16 шт. Семена высевали в почву, которую затем обрабатывали изучаемыми соединениями в дозе 5 кг/га. Спустя 30 дней проводили учет гербицидной активности (% к контролю) и подсчет числа растений, оставшихся неповрежденными в сравнении с контролем. Из приведенных данных (таблица 4).

Таблица 4 – Гербицидная активность исследованных препаратов

№ соединения	Препараты	Гибель растений, % к контролю	
		щирица	куриное просо
1	2	3	4
Контроль		0	0
I	5-(диметиламино)-2-метилпентин-3-ол-2	4,2	9,0
II	(S)-6-(диметиламино)-3-метилгекс-4-ин-3-ол	20,2	13,3
III	5-(диэтиламино)-2-метилпент-3-ин-2-ол	8,3	10,2

<i>Продолжение таблицы 4</i>			
1	2	3	4
IV	(S)-6-(диэтиламино)-3-метилгекс-4-ин-3-ол	5,9	2,9
V	4-(пиперидин-1-ил)бут-2-ин-1-ол	51,6	26,0
VI	2-метил-5-(пиперидин-1-ил) пент-3-ин-2-ол	58,3	6,0
VII	(S)-3-метил-6-(пиперидин-1-ил) гекс-4-ин-3-ол	34,2	28,3
VIII	Дихлорониевая соль 5-(диметил-амино)-2-метилпент-3-ин-2-ол	36,8	22,2
IX	Дихлорониевая соль (С)-6-(диметиламино)-3-метилгекс-4-ин-3-ол	17,3	19,5
X	Дихлорониевая соль 5-(диэтиламино)-2-метилпент-3-ин-2-ол	78,5	30,1
XI	Дихлорониевая соль (С)-6-(диэтиламино)-3-метилгекс-4-ин-3-ол	27,8	18,6
XII	Дихлорониевая соль 4-(пиперидин-1-ил) бут-2-ин-1-ол	33,9	20,1
XIII	Дихлорониевая соль 2-метил-5-(пиперидин-1-ил)пент-3-ин-2-ол	22,6	18,0
XIV	Дихлорониевая соль (S)-3-метил-6-(пиперидин-1-ил)гекс-4-ин-3-ол	95,0	7,1
XV	Дибромониевая соль 5-(диметил-амино)-2-метилпент-3-ин-2-ол	27,8	5,6
XVI	Дибромониевая соль(S)-6-(диметиламино)-3-метилгекс-4-ин-3-ол	20,5	15,3
XVII	Дибромониевая соль (S)-6-(диэтиламино)-3-метилгекс-4-ин-3-ол	11,8	13,1
XVIII	Дибромониевая соль 5-(диэтиламино)-2-метилпент-3-ин-2-ол	14,7	12,8
XIX	Дибромониевая соль 4-(пиперидин-1-ил) бут-2-ин-1-ол	16,3	17,9
XX	Дибромониевая соль 2-метил-5-(пиперидин-1-ил)пент-3-ин-2-ол	9,3	11,6
XXI	Гидрохлорид 5-(диметиламино)-2-метилпент-3-ин-2-ол	54,7	39,1
XXII	Гидрохлорид (S)-6-(диметиламино)-3-метилгекс-4-ин-3-ол	23,3	18,8
XXIII	Гидрохлорид 5-(диэтиламино)-2-метилпент-3-ин-2-ол	26,3	21,6
XXIV	Гидрохлорид (S)-6-(диэтиламино)-3-метилгекс-4-ин-3-ол	34,5	18,8
XXV	Гидрохлорид 4-(пиперидин-1-ил) бут-2-ин-1-ол	22,5	29,0
XXVI	Гидрохлорид 2-метил-5-(пиперидин-1-ил)пент-3-ин-2-ол	30,4	9,8
XXVII	Гидрохлорид (S)-3-метил-6-(пиперидин-1-ил)гекс-4-ин-3-ол	14,9	4,0

Видно, что соединения V, VI, X, XIV, XXI проявили значительную гербицидную активность против щирицы (от 51,6 до 95%), вещества VII, VIII, XI, XII, XV, XXIII, XXIV- среднюю (от 26,3 до 36,8%), остальные - слабую (менее 25%). Относительно куриного проса исследованные препараты проявляли слабое гербицидное действие. Вещества VII, V, VI, XXI, X, XIV

соответственно увеличивали сырую зеленую надземную массу кукурузы на 113,8; 116,3; 122,6; 125,6; 127,1 и 140,3%, а соединения XV, XXI, V, VI, X, XIV - увеличивали сырую надземную массу хлопчатника соответственно на 114,2; 119,9; 120,8; 128,6; 130,6 и 134,4%.

Исходя из вышеуказанного, следует отметить:

1. Предпосевная обработка растворами указанных выше препаратов в зависимости от их химического строения и дозы оказывает различное воздействие на рост бобовых (нут) и злаковых (пшеница, сорго) растений.

2. При предпосевной обработке семян изученные препараты в зависимости от их химического строения и дозы проявляли различную гербицидную активность относительно однолетних двудольных (щирца) и однолетних злаковых (куриное просо) сорняков.

3. Наличие в молекуле группировки $-C\equiv C-C(OH)$ в сочетании с третичной или четвертичной аминогруппой обуславливает появление активности у изученных производных ацетилена.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Заявка: 2001120265/04, 23.07.2001. A01N31/04, C07C33/042. Регулятор роста растений / Шелкунов С. А., Малышев О.А. Номер и год публикации бюллетеня: 21-2004.

[2] Патент Россия, № 2155759. 2000 г. Аминоспирты ацетиленового ряда, обладающие выраженными М-холинолитическими свойствами и слабо угнетающие центральную нервную систему / Либман Н.М., Зацепин Э.П., Пашкевич Б.П.

[3] Азербайев И. Н. и др. // Вестн. АН КазССР. – 1964. – № 4. – С. 60.

[4] Швехгеймер Г.А. Новый путь синтеза диэтиламинотетильных производных замещенных пропаргиловых спиртов // Изв. АН СССР. ОХН. – 1957. – № 10. – С. 1265-1266.

[5] Либман Н.М., Кузнецов С.Г. Аминоспирты ацетиленового ряда. I. Получение 1,1-дизамещенных 4-диалкиламинобутин-2-олов-1 // ЖОХ. – 1960. – Вып. 30, № 4. – С. 1197-1202.

[6] Азербайев И.Н., Маканов У., Касымханова Р.Ф., Антонов В.Н., Омарова Т.А. Сложноэфирные производные ацетиленовых аминокарбинолов // Изв. АН КазССР. Сер. хим. – 1969. – № 5. – С. 82-85.

[7] Курбанов Ф.К., Кучкаров А.Б., Курбанов С.Ш. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1974. – Т. 17, вып. 10. – С. 1584.

[8] Бояркин М.Я. // Докл. АН СССР. – 1948. – № 9(59). – С. 1651.

[9] Кефели В.И. и др. // В кн.: Методы определения фитогормонов, ингибиторов роста, дефолиантов и гербицидов. – М.: Наука, 1973. – С. 7.

[10] Тургунов Э. Исследование процессов синтеза и свойств ацетиленовых гетероциклических аминопроизводных и продуктов на их основе: Дис. ... к.х.н. – Ташкент, 1990. – 210 с.

[11] Тургунов Э., Юлдашев А., Садиков М.К. Четвертичные аммониевые соли ацетиленовых аминов // Доклады АН РУз. – 2010. – № 2. – С. 64-67.

[12] Turgunov E., Suleymanova G.G., Sobirova D.K., Hudoyberdieva Z., Kolyadin V.G., Faizullaeva M. Herbicide activity of acetylenic aminoalcohols and their ammonium bases // European Sciences review. Scientific journal. – 2016. – № 3-4 (March-April). – P. 317-320.

REFERENCES

[1] Application: 2001120265/04, 07.23.2001. A01N31 / 04, C07C33 / 042. Plant growth regulator / Schelkunov S. A., Malyshev O.A. Bulletin number and year of publication: 21-2004.

[2] Patent Russia, No. 2155759. 2000. Acetylene-type amino alcohols with pronounced M-anticholinergic properties and weakly inhibit the central nervous system / Libman N.M., Zatsepin E.P., Pashkevich B.P.

- [3] Azerbaev I.N. et al. // Vestn. Academy of Sciences of the Kazakh SSR. 1964. No. 4. P. 60.
- [4] Schwechheimer G.A. A new way of synthesis of diethylaminomethyl derivatives of substituted propargyl alcohols // Izv. USSR Academy of Sciences. OKN. 1957. No. 10. P. 1265-1266.
- [5] Liebman N.M., Kuznetsov S.G. Amino alcohols-acetylene feed. I. Preparation of 1,1-disubstituted 4-dialkylaminobutyn-2-yn-1 // Zhokh. 1960. Vol. 30, No. 4. P. 1197-1202.
- [6] Azerbaev I.N., Makanov U., Kasymkhanova R.F., Antonov V.N., Omarova T.A. Ester derivatives of acetylene aminocarbinols // Izv. AN KazSSR Ser. Chem. 1969. No. 5. P. 82-85.
- [7] Kurbanov F.K., Kuchkarov A.B., Kurbanov S.Sh. // Izv. universities. Chemistry and Chem. technology. 1974. Vol. 17, No. 10. P. 1584.
- [8] Boyarkin M.Ya. // Dokl. USSR Academy of Sciences. 1948. No. 9(59). P. 1651.
- [9] Kefeli V.I. et al. In the book: Methods for the determination of phytohormones, growth inhibitors, defoliants and herbicides. M.: Nauka, 1973. P. 7.
- [10] Turgunov E. Research of synthesis processes and properties of acetylene heterocyclic amino derivatives and products based on them: Dis. ... k.kh.s. Tashkent, 1990. 210 p.
- [11] Turgunov E., Yuldashev A., Sadikov M.K. Quaternary ammonium salts of acetylene amines // Reports of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan. 2010. No. 2. P. 64-67.
- [12] Turgunov E., Suleymanova G.G., Sobirova D.K., Hudoyberdieva Z., Kolyadin V.G., Faizullaeva M. Herbicide activity of acetylenic aminoalcohols and their ammonium bases // European Sciences review. Scientific journal. 2016. № 3–4 (March–April). P. 317-320.

Резюме

Э. Тургунов, М. Ф. Файзуллаева

КЕЙБІР АЦЕТИЛЕН АМИНОСПИРТТЕРІ ЖӘНЕ ГАЛОИДТЫ АММОНИЙ ТҮЗДАРЫ МЕН ОЛАРДЫҢ НЕГІЗДЕРІНІҢ БИОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІЛІГІ

Аминопентинолдардың, аминоксинолдардың және олардың кейбір туындыларының биологиялық белсенділігі зерттелді. Ацетиленді амин спирттері мен олардың көптеген аммонийлі тұздарының биологиялық белсенділігі жоғары екендігі және химиялық құрылымы мен мөлшеріне байланысты қолданылатын өсімдіктерге байланысты әр түрлі биологиялық әсерлерге ие екендігі анықталды.

Зерттелетін препараттардың биологиялық белсенділігін анықтау үшін авторлар бидай колеоптилінде биотестілеудің белгілі әдісін пайдаланды

Түйін сөздер: ацетилен, гидрохлоридтер, ацетилен аминоспирттері, аммоний тұздары, пестицидтер, ингибиторлар.

Summary

E. Turgunov, M.F. Faizullayeva

BIOLOGICAL ACTIVITY OF SOME ACETYLENE AMINO-ALCOHOLS AND HALOIDAMMONIUM SALTS ON THEIR BASIS

The biological activity of substituted aminopentinols, aminohexinols and some of their derivatives was studied. It was found that acetylene amino alcohols and most of their ammonium salts have biological activity and, depending on the chemical structure and doses, have different biological effects with respect to the cultures used.

The authors used a well-known method-biotesting on wheat coleoptiles-to detect the biological activity of the studied drugs

Key words: acetylene, hydrochlorides, acetylene amino alcohols, ammonium salts, pesticides, inhibitors.