УДК 547.314.2’822:633.11’41

СИНТЕЗ 1-МЕТИЛ-4-[3-(НАФТИЛОКСИ)ПРОП-1-ИН-1-ИЛ] ПИПЕРИДИН-4-ОЛОВ И ИХ РОСТРЕГУЛИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ

[1]Жилкибаев О.Т., [2]Курманкулов Н.Б., [1]Шоинбекова С.А.

[1]Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы;
[2]Институт химических наук им. А.Б. Бектурова,
Алматы, e-mail: zhilkibaevoral@mail.ru

Синтез новых потенциальных регуляторов роста растений KN-2 и AB-2 осуществлен в три стадии. Исходные 3-(нафтокси)проп-1-ины получены взаимодействием соответствующего α- или β-нафтола с бромистым пропаргилом. Перемешиванием эквимолярной смеси нафтоксипропина с 1-метилпиперидин-4-оном – в условиях реакций Фаворского – получены 1-метил-4-[3-(нафт-1-илокси)проп-1-ин-1-ил]-пиперидин-4-ол (KN-2) и 1-метил-4-[3-(нафт-1-илокси)проп-1-ин-1-ил]-пиперидин-4-ол (AB-2). Строение синтезированных соединений установили с помощью методов ИК- и ЯМР ^{1}H спектроскопии. Определена рострегулирующая активность синтезированных нафтилоксипропиниловых пиперидолы переведены в водорастворимые соли. Проведены сравнительные испытания AB-2, KN-2, акпинола и природных биолана и эмистима и определен эффект их действия на приживаемость проростков. Проведенные исследования показали, что биологическая активность испытанных соединений во многом зависит от концентрации и наилучшим регулятором роста отмечен KN-2.

Ключевые слова: нафтоксипропины, регуляторы роста растений

SYNTHESIS OF 1-METHYL-4-[3-(NAPHTHOXIL)PROP-1-IN-1-YL]PIPERIDIN-4-OLS AND THEIR GROWHT REGULATER ACTIVITY

[1]Zhilkibayev O.T., [2]Shoinbekova S.A., [1]Kurmankulov N.B.

[1]Kazahsky National University named after al-Farabi, Almaty;
[2]Institute of Chemical Sciences. AB Bekturov,
Almaty, e-mail: Zhilkibaevoral@mail.ru

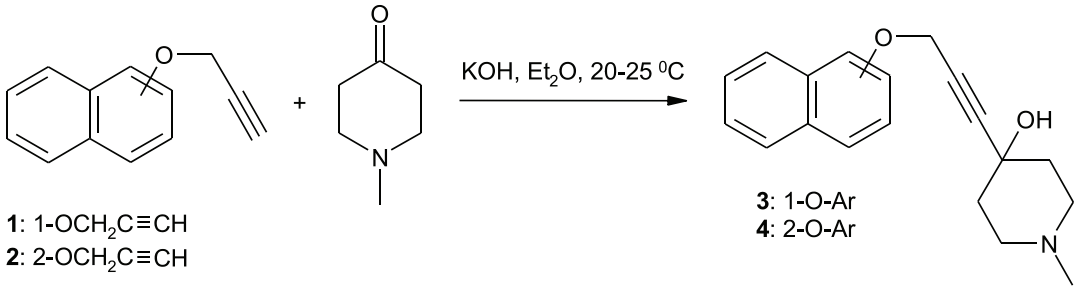
Synthesis of new potential plant growth regulators, KN-2 and AB-2 carried out in three stages. The initial 3 – (naphthoxi) prop-1-ins prepared by reacting the corresponding α-or β-naphthol bromide propargilom. Naphthoxipropyne mixing equimolar mixture with 1-methylpiperidine-4-on – in terms of reactions Favorski – obtained 1-methyl-4-[3 – (naphth-1-yloxy) prop-1-yn-1-yl]-piperidin-4-ol (KN-2) and 1-methyl-4-[3 – (naphth-1-yloxy) prop-1-yn-1-yl]-piperidin-4-ol (AB-2). The structures of the synthesized compounds are found using the methods of IR and 1H NMR spectroscopy. Determined the activity of the synthesized growth regulatory naphthyloxilpropynyl piperidol for this piperidol transferred to the water-soluble salts. Comparative tests of AV-2, RNP-2, akpinola and natural biolan and emistima and determined the effect on the survival rate of seedlings. Studies have shown that the biological activity of tested compounds is largely dependent on the concentration and the best growth regulator is KN-2.

Keywords: naphthyloxilpropynyl piperidols, plant growth regulators

Проблема получения высоких и стабильных урожаев напрямую зависит от внедрения в сельское хозяйство новых передовых технологий и сортов основных сельскохозяйственных культур. Актуальным по-прежнему остается сбалансированная химизация сельского хозяйства. В условиях мирового продовольственного кризиса спрос на минеральные удобрения растет [1]. Другим важным резервом для повышения урожайности и качества сельскохозяйственной продукции является применение регуляторов роста растений – природных или синтетических низкомолекулярных веществ, инициирующих при малых концентрациях существенные изменения жизнедеятельности растений [2]. В связи с этим нами осуществлен синтез, установлена структура и определена рострегулирующая активность новых нафтилоксипропиниловых пиперидолов.

Синтез новых потенциальных регуляторов роста растений **KN-2 и AB-2** осуществлен в три стадии. На первой стадии получены исходные 3-(нафтокси)проп-1-ины **1**, **2** взаимодействием соответствующего α- или β-нафтола с бромистым пропаргилом в среде ацетона в присутствии поташа. После отгонки ацетона на роторном испарителе и соответствующей обработки остатка получены с высокими выходами соответствующие нафтоксипропины **1** и **2**. Для очистки 1-(проп-2-ин-1-илокси)нафталина **1** достаточным является однократное пропускание сырого продукта через колонку с оксидом алюминия, а 2-(проп-2-ин-1-илокси)нафталин **2** получается с удовлетворительной чистотой при однократной перекристаллизации из гексана.

Полученные нафтоксипропины использованы в синтезе третичных ацетиленовых пиперидолов **3** и **4**. Реакцию проводили по Фаворскому [3] по следующей схеме:



Перемешиванием эквимолярной смеси нафтоксипропина с 1-метилпиперидин-4-оном в течении 8–10 ч и последующей обработкой реакционной смеси получены 1-метил-4-[3-(нафт-1-илокси)проп-1-ин-1-ил]пиперидин-4-ол **3** и 1-метил-4-[3-(нафт-1-илокси)проп-1-ин-1-ил]-пиперидин-4-ол **4** с высокими выходами.

Для проведения испытаний на рострегулирующую активность синтезированные пиперидолы переведены в водорастворимые гидрохлориды **3·HCl** (**KN-2**) и **4·HCl** (**AB-2**).

Строение синтезированных соединений установили с помощью методов ИК- и ЯМР ^{1}H спектроскопии. Первичное установление структур нафтоксипропинов можно сделать на основании ИК-спектров. Наиболее характеристичными полосами поглощения в ИК-спектрах терминальных ацетиленов являются полосы поглощения колебаний ацетиленовой C≡C– и ≡C–H-связей в области 2100 и 3300 см$^{-1}$ [4].

Узкий интенсивный пик при 3292 см$^{-1}$ и пик слабой интенсивности при 2123 см$^{-1}$ указывает на наличие в соединении ≡C–H– и C≡C-групп. Остальные полосы поглощения ν_{max} 3053, 1581, 1508 см$^{-1}$ характерны для ароматических соединений, в данном случае для нафталинового кольца и полоса поглощения при 1099 см$^{-1}$ характеризует наличие простой эфирной связи. ИК-спектр пропина **2** имеет аналогичный вид и характеризуется следующими полосами поглощения ν_{max} (KBr)/см$^{-1}$: 3312, 3064, 1512, 1600, 1120. Следует отметить, что высокая информативность ИК-спектров α- и β-нафтоксипропинов, а именно интенсивный узкий пик при ≈ 3300 см$^{-1}$, позволяет судить о протекании реакции присоединения по карбонильной группе: в третичных ацетиленовых спиртах этот узкий интенсивный пик исчезает и вместо него появляется широкая полоса поглощения, характерная для гидроксильной группы.

Однозначный ответ о структуре соединений **1** и **2** дают данные ЯМР ^{1}H спектров. Наличие сигналов химического сдвига в виде триплета при 2,52 м.д. (1 H, т, J 2,7 Гц, ≡C<u>H</u>) характерного для пропаргильного ацетиленового протона, дублета при 4,76 м.д. (2 H, д, J 2,7 Гц, OC<u>H</u>$_2$C≡) относящегося к протонам оксиметиленовой группы и сигналов протонов нафталинового цикла в области 7,14–7,76 (7 H, м, Ar–<u>H</u>) доказывают структуру пропинов.

Строение пиперидолов **3** и **4** также доказано с помощью данных спектров ИК- и ЯМР ^{1}H. Данные по значениям химических сдвигов протонов сведены в таблицу. Наиболее важными для установления протекания реакции Фаворского в спектрах ЯМР ^{1}H является отсутствие сигнала терминального ацетиленового протона и синглет оксиметиленовых протонов.

Значения химических сдвигов протонов пиперидолов **3** и **4**

Соединение	<u>H</u> при C^2 и C^6		<u>H</u> при C^3 и C^5		OC<u>H</u>$_2$	N-C<u>H</u>$_3$	Ar-<u>H</u>
3	2,37	2,37	1,81	1,81	4,80	2,07	6,83–7,67
4	2,54	2,24	1,86	1,81	4,83	2,13	7,14–7,77

В самой слабопольной области спектра резонируют протоны нафталинового радикала при 7,14–7,77 м.д. в виде мультиплетов, синглет при 4,83 м.д. относится к оксиметиленовым протонам, протоны пиперидинового цикла резонируют при 1,81–2,54 м.д. в виде неразрешенных мультиплетов и синглет при 2,13 м.д. характеризует наличие метильных протонов при атоме азота. Протон гидроксильной группы резонирует при 2,80 м.д. в виде характерного для гидроксильных протонов уширенного синглета.

В целях повышения приживаемости проростков растений регенерантов картофеля в качестве стимулятора роста использовали синтетические **AB-2**, **KN-2**, акпинол и природные биолан и эмистим [5]. Прове-

дены сравнительные испытания и определен эффект их действия на приживаемость проростков в пластиковых стаканчиках с почвосмесью. Контролем служили не обработанные микрочеренки, а в качестве сравнения брали янтарную кислоту, которая используется для обработки с целью повышения приживаемости растений.

Показано, что наиболее высокая приживаемость проростков картофеля отмечена при обработке эмистимом (100%), **KN-2** (100%) и биоланом (92%). Пробирочные растения в количестве 1400 штук были высажены в теплицу. Вес клубней линий, обработанных препаратами был выше, чем у контрольных вариантов. Изучение средних показателей урожайности перспективных линий и стандартного сорта «Аксор» показало, что линии и сорта, обработанные стимуляторами показали прибавку урожая. При этом наилучшие результаты получены при использовании препаратов **AB-2**, **KN-2**, биолан и эмистим.

Таким образом, при получении безвирусных растений-регенерантов картофеля были испытаны различные препараты биостимуляторов роста растений. Показано, что препараты **AB-2**, **KN-2**, биолан и эмистим показали высокую эффективность при переносе пробирочных растений в условия грунта, оказали положительный эффект на их приживаемость, повлияли на морфологические показатели (высота растений, стебле-, листообразование и количество междоузлий), что коррелировало с формированием подземной части растений-клубней. Показано эффективное влияние данных биостимуляторов роста на показатели урожайности.

Проведенные лабораторные исследования показали, что биологическая активность испытанных соединений во многом зависит от концентрации. Наилучшим регулятором роста отмечен **KN-2** в концентрации 10 мг/л. Апробированные на фасоли регуляторы роста в оптимальной концентрации могут быть использованы в полевых условиях.

Таким образом, осуществлен синтез, установлено строение методами ИК- и ЯМР-спектроскопии и показана высокая рострегулирующая активность новых нафтоксипропиниловых пиперидолов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев В. Катализаторы химического кластера // Казахстанская правда. – 10.10.2008.

2. Пономаренко С.П. Регуляторы роста растений. – Киев, 2003. – 319 с.

3. Ержанов К.Б., Курманкулов Н.Б., Жилкибаев О.Т., Клоконос Н.П., Сотникова В.В. Гидрохлорид 1-метил-4-гидрокси-4-(3-(2-нафтокси)проп-1-инил)пиперидина обладающий росторегулирующей активностью // Предпатент РК № 16430. – 2005. – Бюл. № 11.

4. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. – М.: МГУ, 1979. – 240 с.

5. http://www.agrobiotech.com.ua/ru/ (дата обращения: 30.03.2011).