

УДК 661.162

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕРБИЦИДНОЙ АКТИВНОСТИ НОВЫХ ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ 2-ГИДРОКСИФЕНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПРОПАДИОЛА

© Р. Н. Хуснитдинов¹, Р. Р. Зарипов¹, К. Р. Хуснитдинов¹, А. М. Колбин¹,
А. Г. Мустафин^{2*}, И. Б. Абдрахманов²

¹Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

²Уфимский институт химии РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 71.

Email: agmustafin@gmail.com

Исследована гербицидная активность синтезированных дигидроксипропильных производных фенолов, полученных по реакции хлорфенолов с хлористым аллилом с последующей перегруппировкой О-аллилхлорфенолов до орто-производных и окислением полученного соединения перманганатом калия. Установлено, что синтезированные соединения проявляют гербицидную активность на проростках пшеницы.

Ключевые слова: гербицидная активность, синтез, дигидроксипропильные производные хлорфенолов, первичный скрининг, аллил хлористый, препарат «Октапон-экстра».

Известно, что основу действующих веществ большого класса гербицидов составляют производные хлорфенолов [1–4]. В качестве вспомогательных структурных компонентов этого класса соединений в основном используют фрагменты уксусной и пропионовой кислот. Обзор литературных данных показал, что среди этого класса соединений практически отсутствуют производные хлорфенолов со свободной фенольной группой. В связи с этим целью настоящих исследований является синтез новых гидроксиалкильных производных хлорфенолов со свободной фенольной функциональной группой и исследование их гербицидной активности.

Синтез новых гидроксиалкильных производных хлорфенолов со свободной фенольной функциональной группой проводили в лаборатории фармакофорных циклических систем Института органической химии УНЦ РАН, а испытания гербицидных свойств синтезированных соединений осуществляли по стандартной методике первичного гербицидного скрининга.

Гидроксиалкильные производные хлорфенолов со свободной фенольной группой синтезировали из хлорфенолов и с использованием хлористого аллила – полупродукта синтеза глицерина ПО «Каустик». На первой стадии реакцией хлорфенола с хлористым аллилом в растворе изопропилового спирта в щелочной среде получали соответствующий эфир. Далее полученный О-аллилхлорфенол перегруппировали в кислой среде до орто-аллилхлорфенола и окисляли перманганатом калия до хлорзамещенных до 2-гидрокси-фенильных производных пропандиолов.

Исследование гербицидной активности синтезированных соединений проводили по методике первичного скрининга новых продуктов органического синтеза [5].

Для приготовления препаративной формы образцов химических соединений в лаборатории ис-

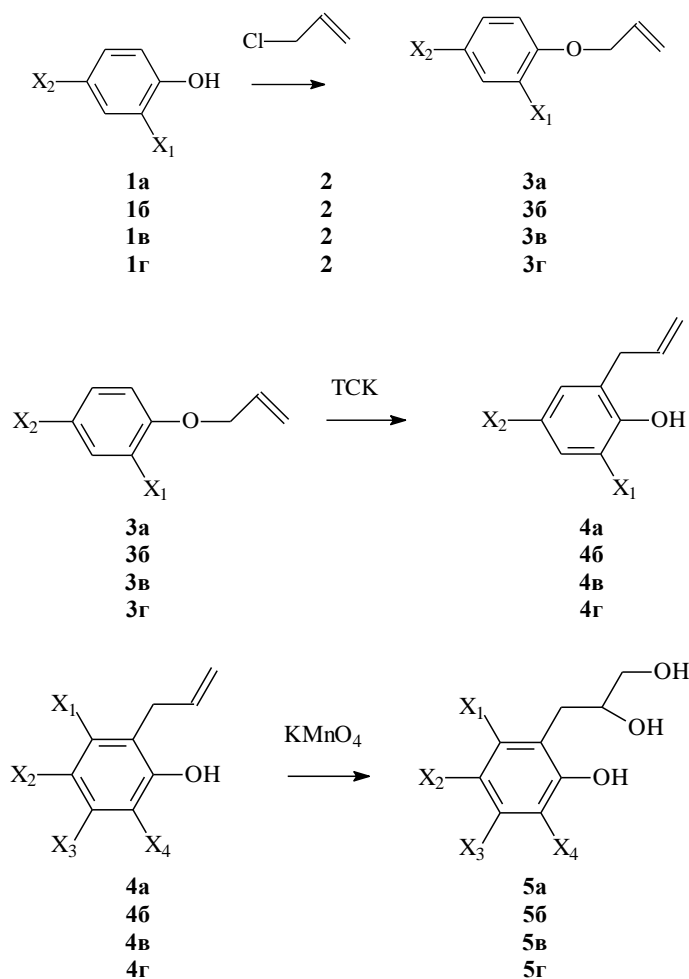
пользовали ароматический растворитель марки нефрас А 150/330, а в качестве поверхностно-активного вещества – оксиэтилированный изонилфенол – неонол АФ 9–12.

Результаты и их обсуждение

Результаты испытаний представлены в табл. 1. Анализ результатов испытания показал, что максимальной гербицидной активностью обладают производные 4-хлорфенола и 2,4-дихлорфенола, которые проявили гербицидную активность на уровне эталона – препарата «Октапон-экстра», который является одним из известных в гербологии фитотоксикантов [5]. Минимальную гербицидную активность проявили производные 2-хлорфенола и 2-метил-4-хлорфенола.

Экспериментальная часть

О-(2',3'-дигидроксипроп-1'-ил)-хлорфенолы (3a-г) получали по следующей методике. 0.0061 моля хлорфенола (1a-г) и 0.3 г NaOH (0.075 моля) растворяли в 10 мл изопропилового спирта, затем добавляли 0.54 г (0.007 моля) хлористого аллила (2), поддерживая температуру смеси на уровне 25 °С. После добавления всего реагента перемешивание продолжали в течение 3 часов. Далее реакцию смесь подкисляли раствором HCl до pH = 4 и продолжали перемешивание еще в течение 3 часов. Реакционную смесь разбавляли хлористым метилом, отделяли образующийся NaCl и отгоняли растворитель. Полученные орто-пропенилхлорфенол (4a-г) растворяли в 10 мл смеси ацетон-вода (85:15) и добавляли 1.2 г (0.007 моль) порошка KMnO₄ в течение 30 мин. Перемешивание продолжали еще 3–4 часа. Полученные 3-(н-хлоро-2-гидроксифенил)пропан-1,2-диола (5a-г) выделяли хроматографированием на окиси алюминия (элюент гексан:этилацетат=10:1).



где X¹ = Cl, X² = H 3-(3-хлоро-2-гидроксифенил)пропан-1,2-диол (**5a**);

X¹ = H, X² = Cl 3-(5-хлоро-2-гидроксифенил)пропан-1,2-диол (**5b**);

X¹ = CH₃, X² = Cl 3-(5-хлоро-2-гидрокси-3-метилфенил)пропан-1,2-диол (**5v**);

X¹ = X² = Cl 3-(3,5-дихлоро-2-гидроксифенил)пропан-1,2-диол (**5g**).

3-(3-хлоро-2-гидроксифенил)пропан-1,2-диол (5a). Выход 1.17 г (95,0%) продукта (1). ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3390, 3400 (ОН). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ /м.д.): 2.61 (д, 2H, J = 5.7 гц, H-1^a, H-1^b), 3.25 (м, 1H, H-2'), 3.28 (д, 2H, J = 10.7 гц, H-3^a, H-3^b), 5.61 (с, 1H, Ar-OH), 5.70 (с, 2H, OH), 6.4, 7.1, 7.15 (м, 3H, Ar-H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ /м.д.): 33.50 (C-1'), 72.5 (C-2'); 65.8 (C-3'); 118.55, 120.35, 125.5, 126.3, 128.3, 148.3 (C-аром.).

Найдено (%): С 53,29; Н 5,46; Cl 17.45. C₉H₁₁ClO₃.

Вычислено (%): С 53,33; Н 5,43; Cl 17,53; O 23.70.

3-(5-хлоро-2-гидроксифенил)пропан-1,2-диол (5b). Выход 1.19 г (96,0%) продукта (2). ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3390, 3400 (ОН). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ /м.д.): 2.613 (д, 2H, J = 5.6 гц, H-1^a, H-1^b), 3.21 (м, 1H, H-2'), 3.25 (д, 2H, J = 10.8 гц, H-3^a, H-3^b), 4.70 (с, 1H, Ar-OH), 4.77 (с, 2H, OH), 6.6, 6.71, 6.8 (м, 3H, Ar-H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ /м.д.):

33.45 (C-1'), 65.6 (C-3'); 72.3 (C-2'); 116.0, 121.1, 121.5, 126.25, 128.2, 149.3 (C-аром.).

Найдено (%): С 53,30; Н 5,44; Cl 17.47. C₉H₁₁ClO₃.

Вычислено (%): С 53,33; Н 5,43; Cl 17,53; O 23.70.

3-(5-хлоро-2-гидрокси-3-метилфенил)пропан-1,2-диол (5v). Выход 1.23 г (93,0%) продукта (3). ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3391, 3404 (ОН). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ /м.д.): 2.58 (д, 2H, J = 5.75 гц, H-1^a, H-1^b), 3.24 (м, 1H, H-2'), 3.29 (д, 2H, J = 10.5 гц, H-3^a, H-3^b), 2.24 (т, 3H, H-3^a, 3^b, 3^c), 4.85 (с, 1H, Ar-OH), 4.90 (с, 2H, OH), 6.8, 6.91 (м, 3H, Ar-H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ /м.д.): 15.46 (CH₃), 33.80 (C-1'), 63.90 (C-3'); 72.61 (C-2'); 122.3, 123.15, 129.1, 126.3, 129.73, 145.6 (C-аром.).

Найдено (%): С 55.40; Н 6.01; Cl 16.30. C₁₀H₁₃ClO₃.

Вычислено (%): С 55.42; Н 6,00; Cl 16.39; O 22.17.

Таблица 1

Гербицидная активность на проростках пшеницы препаратов на основе дигидроксипропилзамещенных хлорфенолов

Препарат	№	Концентрация ДВ, мг/л	Длина побега, мм	Ингибирование, %	Средняя масса 10 побегов, г	Ингибирование, %
Контроль – без гербицидов			77.3?		9.1	
Октапон		50100	31.1	59.7	3.8	58.2
Эталон			25.9	66.4	2.9	68.1
3-(3-хлоро-2-гидроксифенил) Пропан-1,2-диол	1	50 100	67.3 44.7	12.9 42.2	6.2 4.1	31.9 54.9
3-(5-хлоро-2-гидроксифенил) Пропан-1,2-диол	2	50 100	29.2 21.3	62.0 72.4	3.1 2.1	65.9 76.9
3-(5-хлоро-2-гидрокс-3-метил)фенил) Пропан-1,2-диол	3	50 100	55.8 34.2	26.3 54.8	0.047 0.036	31.9 47.8
3-(3,5-дихлоро-2-гидроксифенил)Пропан-1,2-диол	4	50 100	47.8 32.5	45.1 62.7	0.060 0.040	42.3 61.5
((Прототип – 2,4-Дихлорфенокси-уксусная кислота))	5	50 100	56.0 24.2	35.7 72.2	0.057 0.027	45.2 74.4

3-(3,5-дихлоро-2-гидроксифенил)пропан-1,2-диол(4). Выход 1.33 г (92,0%) продукта (**5r**). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3395, 3409 (ОН). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , $\delta/\text{м.д.}$): 2.50 (д, 2H, $J = 5.7$ гц, H-1^a, H-1^b), 3.20 (м, 1H, H – 2'), 3.29 (д, 2H, $J = 10.5$ гц, H-3^a, H-3^b), 5.62 (с, 1H, Ar- OH), 5.69 (с, 2H, OH), 7.1, 7.35 (м, 2H, Ar-H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , $\delta/\text{м.д.}$): 33.60 (C-1'), 65.6 (C-3'); 72.4 (C-2'); 119.7, 121.5, 124.4, 126.9, 129.83, 146.3 (C-аром).

Найдено (%): C 45,58; H 4,20; Cl 29.90. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_3$.

Вычислено (%): C 45,37; H 4,20; Cl 29,83; O 20.16.

Методика определения гербицидной активности препаратов

Оценку гербицидной активности проводили в лабораторных условиях на проростках пшеницы, которые помещали в чашки Петри, содержащие водные эмульсии препаратов с концентрацией действующих веществ 50 мг/л и 100/л для пшеницы. В каче-

стве эталона в работе использовали известный гербицид «Октапон-экстра», который зарегистрирован и включен в список пестицидов, разрешенных для применения на территории Российской Федерации [5]. Чашки Петри с проростками выдерживали в термостате в течение 3-х суток при температуре 24–25 °С, после чего измеряли длину и определяли вес проростков. Степень ингибирования роста и массы побегов определяли в процентах по отношению к контролю – варианту без гербицидов. Повторность опытов – трехкратная.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мельников Н. Н. Химия и технология пестицидов. М.: Химия, 1974. 768 с.
2. The Pesticide Manual. Incorporating The Agrochemicals Handbook. TENTH EDITION. UK. Crop Protection Publications, 1994. 1341 p.
3. Ладонин В. Ф., Чесалин Г. А., Алиев А. М. Справочник по гербицидам. М.: Россельхозиздат, 1977. 192 с.
4. Захаренко В. А. Гербициды. М.: Агропромиздат, 1990. 240 с.
5. Кузнецов В. М. Химико-технологические основы разработки и совершенствования гербицидных препаративных форм. М.: Химия, 2006. 270 с.

Поступила в редакцию 20.10.2016 г.

STUDY OF HERBICIDAL ACTIVITY OF NEW HYDROXYPHENYL DERIVATIVES OF PROPANEDIOL

© R. N. Khusnitdinov¹, R. R. Zaripov¹, K. R. Khusnitdinov¹, A. M. Kolbin¹,
A. G. Mustafin^{2*}, I. B. Abdrakhmanov²

¹*Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

²*Ufa Institute of Chemistry, RAS
71 Ortyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

**Email: agmustafin@gmail.com*

The herbicidal activity of synthesized dihydroxypropyl derivatives of chlorophenols that were received by reaction of chlorphenols with chlorallyles with the following regrouping of O-allylechlorphenols to orthoderivatives and oxidation of the received compounds of potassium permanganate was studied. It was confirmed that synthesized compounds show herbicidal activity on the seedling of wheat. The analyses of the results revealed that derivatives of 4-chlorfenol and 2,4 dichlorphenol have the maximum of the herbicidal activity, they showed the herbicidal activity on the highest standard of the preparation "Octapon-extra". The derivatives of 2-chlorfenol and 2-methyl-4-chlorfenol showed the lowest herbicidal activity.

Keywords: herbicidal activity, synthesis, dihydroxypropyl derivatives of chlorophenols, primary screening, allyl chloride, Octapon-extra.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Mel'nikov N. N. *Khimiya i tekhnologiya pestitsidov* [Chemistry and technology of pesticides]. Moscow: Khimiya, 1974.
2. *The Pesticide Manual. Incorporating The Agrochemicals Handbook*. TENTH EDITION. UK. Crop Protection Publications, 1994.
3. Ladonin V. F., Chesalin G. A., Aliev A. M. *Spravochnik po gerbitsidam* [Handbook on herbicides]. Moscow: Rossel'khozizdat, 1977.
4. Zakharenko V. A. *Gerbitsidy* [Herbicides]. Moscow: Agropromizdat, 1990.
5. Kuznetsov V. M. *Khimiko-tekhnologicheskie osnovy razrabotki i sovershenstvovaniya gerbitsidnykh preparativnykh form* [Chemical-technological bases for development and improvement of the herbicidal formulations]. Moscow: Khimiya, 2006.

Received 20.10.2016.