

Для цитирования:

Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Михайлова Н.Н., Мрясова Л.М., Кузнецов В.М., Злотский С.С. Регуляторы роста растений на основе циклических кеталей и их производных. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 1. С. 95–101.

For citation:

Raskil'dina G.Z., Borisova Y.G., Mikhailova N.N., Mryasova L.M., Kuznetsov V.M., Zlotskiy S.S. Plant growth regulators based on cyclic ketals and their derivatives. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 1. P. 95–101.

УДК: 547.057

Г.З. Раскильдина, Ю.Г. Борисова, Н.Н. Михайлова, Л.М. Мрясова, В.М. Кузнецов, С.С. Злотский

Гульнара Зинуровна Раскильдина (✉), Юлианна Геннадьевна Борисова,
Наталья Николаевна Михайлова, Семен Соломонович Злотский

Кафедра общей и аналитической химии, Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Российская Федерация, 450062

E-mail: graskildina444@mail.ru (✉), yulianna_borisova@mail.ru, ximik2008@mail.ru, nocturne@mail.ru

Луиза Минибулатовна Мрясова

Лаборатория исследований гербицидных препаратов, Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений с опытно-экспериментальным производством, ул. Ульяновых, 65, Уфа, Российская Федерация, 450112

E-mail: luizaai29@mail.ru

Вячеслав Маркович Кузнецов

Лаборатория препаративных форм, Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений с опытно-экспериментальным производством, ул. Ульяновых, 65, Уфа, Российская Федерация, 450112

E-mail: luizaai29@mail.ru

РЕГУЛЯТОРЫ РОСТА РАСТЕНИЙ НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТАЛЕЙ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Изучена гербицидная активность ряда замещенных циклических кеталей, их производных и алкенилмалонатов. Результаты скрининга показали, что активность по отношению к пшенице диола с аллилокси-группой близка к эталону. На горохе гербицидная активность кеталей и их производных эффективна только в плане ингибирования массы побега. Алкенилмалонаты показали лучшее ингибирование массы побега пшеницы, чем гороха. Полученные результаты доказывают перспективность создания гербицидных препаратов на основе алкенилмалонатов, замещенных диолов и ацеталей.

Ключевые слова: гербициды, циклические ацетали, диолы, эфиры, алкенилмалонаты, биологическая активность

G.Z. Raskil'dina, Yu.G. Borisova, N.N. Mikhaiylova, L.M. Mryasova, V.M. Kuznetsov, S.S. Zlotskiy

Gul'nara Z. Raskil'dina (✉), Yulianna G. Borisova, Natalia N. Mikhaiylova, Semyon S. Zlotskiy

Department of General and Analytical Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov st., 1, Ufa, 450062, Russia

E-mail: graskildina444@mail.ru (✉), yulianna_borisova@mail.ru, ximik2008@mail.ru, nocturne@mail.ru

Louise M. Mryasova

Laboratory of Herbicidal Preparation Studies, SBI «Research Technological Institute of Herbicides and Plant Growth Regulators with Experimental Production», Ulyanov st., 65, Ufa, 450112, Russia

E-mail: luizaai29@mail.ru

Vyacheslav M. Kuznetsov

Laboratory of Preparative Forms, SBI «Research Technological Institute of Herbicides and Plant Growth Regulators with Experimental Production», Ulyanov st., 65, Ufa, 450112, Russia

E-mail: luizaai29@mail.ru

PLANT GROWTH REGULATORS BASED ON CYCLIC KETALS AND THEIR DERIVATIVES

Low toxicity of polyfunctional 1,3-dioxocyclicalkanes to soil bacteria allows to consider the compounds of this class as perspective herbicides. In this regard, we studied the herbicidal activity of a series of substituted cyclic ketals, their derivatives and alkenylmalonates. On the basis of commercially available triols the corresponding cyclic ketals were obtained with a yield more than 90%. O-alkylation of alcohol according to the methods led to the corresponding ethers and esters. The glycerol monoethers were obtained quantitatively by acid hydrolysis of ketals. Growth-regulatory activity of the synthesized compounds was determined in vitro on wheat and pea seedlings according to a known procedure (aromatic solvent - nefras A 150/330, surfactant - oxyethylated izononilfenol neonol AF-9-12). Evaluation of herbicidal activity of preparations was carried out in the laboratory. During 3 days length (L, mm) and weight (m, g) seedlings in comparison with the control option was measured. Without herbicide on seedlings the monocotyledonous and dicotyledonous plants are placed in Petri dishes containing water emulsion of active substances with a concentration of 5 mg / l and 10 mg / l for peas and 50 mg / l and 100 mg / l for wheat. As a reference well-known herbicide, Oktapon Extra, was used. The diol with allyloxydiol group showed the best results towards wheat. This compound successfully inhibits the increase in the length and weight of escape and gives close results to the standard. For peas, ketals and derivatives thereof are effective only in terms of inhibition of the shoot masses. Heterocyclic alcohol and glycols are superior to the standard, and a ketal at a concentration of 10 mg / l practically corresponds to it. Alkenylmalonates were more effective in inhibiting the escape weight wheat than peas. In particular, at a concentration of 100mg / l effectiveness of methallyl derivatives of trans-1,3-dichloropropene coincides to the standard. Physical and chemical characteristics of the compounds were proved by NMR and mass spectra. Screening results showed that activity of diol with allyloxy group is close to the ideal attitude to wheat. Ketals and their derivatives show the herbicidal activity only at inhibition of the mass escape of peas. Results of alkenylmalonates were better at inhibition of the mass escape of wheat than peas. The obtained results prove prospectivity of producing of herbicidal drugs based on the alkenylmalonates substituted diols and acetals, as a new generation of herbicides.

Key words: herbicides, cyclic ketals, diols, ethers, alkenylmalonates, biological activity

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в структуре молекул химических средств защиты растений часто присутствуют кислородсодержащие гетероциклические фрагменты [1]. Ранее нами было показано, что ряд циклических ацеталей обладает способностью влиять на развитие одно- и двудольных сельскохозяйственных культур [2, 3]. Низкая токсичность полифункциональных 1,3-диоксациклоалканов по отношению к находящимся в почве бактериям позволяет рассматривать соединения этого класса в качестве перспективных гербицидов [4].

Целью настоящей работы является оценка способности замещенных циклических кеталей и их производных регулировать рост гороха и пшеницы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Хроматографический анализ продуктов реакции выполняли на хроматографе HRGS 5300 Mega Series "Carlo Erba" с пламенно-ионизационным детектором, газ-носитель – гелий, расход 30 мл/мин, колонка длиной 25 м, температура анализа 50-280 °С с программированным нагревом 8 °С/мин., температура детектора 250 °С, температура испарителя 300 °С. Хроматомасс-спектры записывали на приборах «Fisons» (капиллярная кварцевая колонка DB 560 50 м) и «Focus» с масс-спектрометрическим детектором Finigan DSQ II (температура ионного источника 200 °С, температура прямого ввода 50-270 °С, скорость нагрева 10 °С/мин, колонка Thermo TR-5MS 50×2,5·10⁻⁴ м, расход гелия 0,7 мл/мин). Для получения масс-спектров соединений использовали метод ионизации электронным ударом. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре «Bruker AVANCE-300» (¹H 400,13 МГц) в CDCl₃.

Общая методика синтеза циклических кеталей 3-4

Смесь 0,49 моль соответствующего триола (глицерина **1**, либо 1,2,4-бутантриола **2**), 4,3 моль ацетона и 0,22 г *n*-толуолсульфоновой кислоты перемешивали при комнатной температуре в течение 18 ч. Затем добавляли 3 г (безводного) K₂CO₃ и продолжали перемешивать в течение 1 ч. После этого реакционную смесь фильтровали, концентрировали, остаток перегоняли в вакууме.

4-[(окси)метил]-2,2-диметил-1,3-диоксолан (**3**)

Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆, δ, м.д., J/Гц): 1,21 (с, 3H, C^{2'}H₃), 1,30 (с, 3H, C²H₃), 1,52 (с, -OH), 3,22 (м, 1H, C⁶H_a), 3,33 (м, 1H, C⁶H_b), 3,50-3,62 (м, 2H, C⁵H_a, C⁵H_b), 3,82 (м, 1H, C⁴H). Спектр ЯМР ¹³C (C₆D₆, δ, м.д.): 25,42 (C^{2''}), 26,85 (C^{2'}), 63,21

(C⁶), 66,26 (C⁵), 76,76 (C⁴), 109,33 (C²). Масс-спектр *m/z* (I_{отн.}, %): 131 (нет), 117 (45), 101 (22), 85 (2), 72 (12), 57 (20), 43 (100), 41 (15), 30 (10).

5-этил-5-[(окси)метил]-2,2-диметил-1,3-диоксолан (**4**)

Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆, δ, м.д., J/Гц): 0,62 (с., 3H, C⁶H₃), 1,13 (м., 2H, C⁵H₂), 1,25 (с., 3H, C^{2'}H₃), 1,40 (с., 3H, C²H₃), 3,40 (д., 2H, C^{5''}H₂), 3,55 (с., 2H, C⁶H₂), 3,65 (с., 2H, C⁴H₂). Спектр ЯМР ¹³C (C₆D₆, δ, м.д.): 0,86 (C^{6'}), 20,18 (C^{2''}), 23,59 (C^{5'}), 27,03 (C^{2'}), 36,81 (C⁵), 62,15 (C^{5''}), 64,96 (C⁴ + C⁶), 98,01 (C²). Масс-спектр *m/z* (I_{отн.}, %): 131 (нет), 117 (45), 101 (22), 85 (2), 72 (12), 57 (20), 43 (100), 41 (15), 30 (10).

Общая методика синтеза простых эфиров 5, 6

К смеси 0,06 моль 4-оксиметил-2,2-диметил-1,3-диоксолана **3**, 60 мл толуола и 0,22 г межфазного катализатора Катамин-АБ при интенсивном перемешивании при 30 °С (или 100 °С для хлористого бензила) прибавляли 100 г 50%-ного раствора NaOH. Затем, через 2 ч, прикапывали 0,30 моль хлористого аллила или 0,30 моль хлористого бензила и перемешивали в течение 6 ч. По окончании реакции смесь промывали водой, экстрагировали диэтиловым эфиром (3×30 мл), сушили над свежепрокаленным сульфатом магния. После упаривания растворителя остаток перегоняли в вакууме.

4-[(аллилокси)метил]-2,2-диметил-1,3-диоксолан (**5**)

Выход 94%, бесцветная жидкость, T_{кип} = 74 °С (5 мм. рт. ст.). Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆, δ, м.д., J/Гц): 1,28 (с., 3H, C^{2''}H₃), 1,40 (с., 3H, C²H₃), 3,18-3,21 (т., 1H, C⁶H_a, ²J 2,5, ³J 3,9), 3,31-3,35 (т., 1H, C⁶H_b, ²J 2,0, ³J 3,9), 3,63-3,72 (м., 3H, C⁵H_a, C⁸H_a), 3,77-3,82 (м., 1H, C⁵H_b), 4,07-4,13 (т., 1H, C⁴H, ²J 2,4, ³J 4,6), 4,95-4,98 (д., 1H, C¹⁰H_a), 5,11-5,16 (д.д., 1H, C¹⁰H_b), 5,65-5,78 (м., 1H, C⁹H). Спектр ЯМР ¹³C (C₆D₆, δ, м.д.): 26,18 (C^{2''}), 27,04 (C^{2'}), 67,25 (C⁵), 71,41 (C⁶), 72,27 (C⁸), 75,09 (C⁴), 109,22 (C²), 116,22 (C¹⁰), 135,24 (C⁹). Масс-спектр *m/z* (I_{отн.}, %): 172 (нет), 157 (100), 101(81), 73 (9), 55 (16), 43 (45).

4-[(бензилокси)метил]-2,2-диметил-1,3-диоксолан (**6**)

Выход 90%, бесцветная жидкость, T_{кип} = 138 °С (5 мм. рт. ст.). Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆, δ, м.д., J/Гц): 1,28 (с., 3H, C^{2''}H₃), 1,40 (с., 3H, C²H₃), 3,25-3,70 (т., 1H, C⁶H_a, ²J 2,4, ³J 3,9), 3,34-3,39 (т., 1H, C⁶H_b, ²J 2,0, ³J 3,9), 3,64-3,68 (т., 1H, C⁵H_a, ²J 2,5, ³J 3,3), 3,76-3,81 (т., 1H, C⁵H_b, ²J 2,6, ³J 3,2), 4,09-4,14 (м., 1H, C⁴H), 4,26 (с., 2H, C⁷H₂), 7,40-7,50 (м., 5H, Ph-). Спектр ЯМР ¹³C (C₆D₆, δ, м.д.):

25,50 (C^{2'}), 26,54 (C^{2'}), 66,68 (C⁵), 69,15 (C⁶), 73,55 (C⁸), 75,30 (C⁴), 109,53 (C²), 128,07, 128,19, 128,49, 128,81, 129,33, 137,40 (Ph-). Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 222 (нет), 207 (27), 164 (34), 101 (41), 91 (100), 43 (23).

Методика синтеза сложного эфира 7

К смеси 0,03 моль 4-оксиметил-2,2-диметил-1,3-диоксалана **3** и 0,03 моль пиридина при перемешивании прибавляли 0,034 моль хлорангидрида бензойной кислоты. Реакционную смесь слабо подогревали при постоянном перемешивании в течение 1 ч. Образующаяся маслянистая масса при охлаждении закристаллизовывалась в течение суток. Затем реакционную массу выливали в смесь из 30 г льда и 60 мл 1М HCl и перемешивали до тех пор, пока не образовывалась мелкокристаллическая суспензия. Сырой продукт отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали ледяной водой и перекристаллизовывали из 80%-ного этилового спирта.

(2,2-Диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метилбензоат (**7**)

Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆, δ, м.д., J/Гц): 1,28 (с., 3H, C^{2'}H₃), 1,46 (с., 3H, C^{2'}H₃), 3,70 (д.д., 2H, C⁵H₂), 4,14 (м., 1H, C⁴H), 4,30 (д., 2H, C⁶H₂), 8,15 (м., 5H, Ph-). Спектр ЯМР ¹³C (C₆D₆, δ, м.д.): 25,48 (C^{2'}), 26,29 (C^{2'}), 64,12 (C⁶), 65,88 (C⁵), 74,45 (C⁴), 108,02 (C²), 128,34, 128,56, 128,86, 129,18, 129,57, 133,54 (Ph-), 165,79 (C⁸). Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн}}$, %): M⁺ = 221 (2), 165 (13), 136 (6), 123 (21), 105 (100), 92 (5), 77 (37), 51 (9).

Общая методика синтеза полифункциональных диолов **8, 9**

Смесь 0,028 моль 4-[(аллилокси)метил]-2,2-диметил-1,3-диоксалана **5**, либо 0,028 моль 4-[(бензилокси)метил]-2,2-диметил-1,3-диоксалана **6** и 25 мл 2%-ной серной кислоты при интенсивном перемешивании нагревали в течение 4-6 ч при 60 °С. После охлаждения смесь разбавляли 50 мл воды и экстрагировали диэтиловым эфиром (2×30 мл). Эфирные слои объединяли, промывали 5%-м раствором NaHCO₃ до слабощелочной среды, сушили свежeproкаленным MgSO₄, концентрировали и остаток перегоняли в вакууме.

3-(аллилокси)пропан-1,2-диол (**8**)

Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆, δ, м.д., J/Гц): 3,42-3,53 (м., 2H, C¹H_a, C³H_a), 3,70-3,90 (м., 3H, C³H_b, C²H, C¹H_b), 4,02 (д., 2H, C⁵H₂), 4,35 (с., 2-OH), 5,13 (д.д., 1H, C⁷H_a), 5,23 (д.д., 1H, C⁷H_b), 5,82-5,94 (м., 1H, C⁵H). Спектр ЯМР ¹³C (C₆D₆, δ, м.д.): 64,04 (C¹), 71,07 (C² + C⁵), 72,06 (C³), 116,48 (C⁷), 134,87 (C⁶). Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 132 (нет), 101 (6), 84 (8), 71 (19), 61 (35), 43 (48), 41 (100).

3-(бензилокси)пропан-1,2-диол (**9**)

Спектр ЯМР ¹H (C₆D₆, δ, м.д., J/Гц): 3,27 (с., 2-OH), 3,35-3,62 (м., 3H, C¹H_a, C³H_a, C³H_b), 3,75 (м., 1H, C¹H_b), 4,20 (м., 1H, C²H), 4,31 (м., 2H, C⁵H₂), 7,00-7,21 (м., 5H, Ph-). Спектр ЯМР ¹³C (C₆D₆, δ, м.д.): 63,69 (C¹), 70,89 (C³), 71,52 (C⁵), 72,82 (C²), 127,24, 127,36, 127,66, 128,00, 128,54, 138,09 (Ph-). Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 182 (6), 107 (38), 79 (7), 65 (9), 43 (2).

Методика исследование на гербицидную активность

Для приготовления препаративной формы образцов новых продуктов органического синтеза в лаборатории препаративных форм использовались ароматический растворитель нефрас А 150/330, а в качестве поверхностно-активного вещества – оксиэтилированный изонилфенол-неонол АФ 9-12. Все образцы химических соединений хорошо растворимы в нефрасе и были приготовлены в форме эмульгирующихся концентратов.

Оценку гербицидной активности препаратов проводили в лабораторных условиях на проростках гороха и пшеницы, которые помещали в чашки Петри, содержащие водные эмульсии препаратов с концентрацией действующих веществ 5 мг/л и 10 мг/л для гороха и 50 мг/л и 100 мг/л для пшеницы.

В качестве эталона использовали известный гербицид Октапон Экстра (гербицид на основе малолетучих эфиров 2,4-Д (С8) для борьбы с однолетними и некоторыми многолетними двудольными сорняками в посевах зерновых и других культур) [5].

Чашки Петри выдерживали в термостате в течение 3 сут при температуре 24-25 °С, после чего измеряли длину и определяли вес проростков. Степень ингибирования роста и массы побегов определяли в % по отношению к контролю – варианту без химических препаратов. Повторность опытов – трехкратная.

Общая методика синтеза алкенилмалонатов **10-12**

Смесь 0,06 моль диэтилмалоната, 0,13 моль хлопроизводного, 35 мл ацетонитрила, 0,006 моль межфазного катализатора (ТЭБАХ) и 0,245 моль K₂CO₃ перемешивали при температуре 70 °С в течение 7 ч. Затем выливали в воду, экстрагировали гексаном, сушили над Na₂SO₄. После упаривания растворителя остаток перегоняли в вакууме.

Диэтил-2-аллилмалонат (**10**)

Выход 87%, T_{кип.} = 85 °С (5 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 0,85 м (6H, C⁵H₃, C⁷H₃), 2,60 м (2H, C⁸H_a, C⁸H_b), 3,30 м (1H,

C^2H), 3,90 м (4H, C^4H_a , C^4H_b , C^6H_a , C^6H_b), 4,89 д (1H, $C^{10}H_a$, 2J 1.6, 3J 17.1), 5,00 д.д (1H, $C^{10}H_b$, 3J 10.2), 5,71 м (1H, C^9H). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ , м.д.): 13,89 (C^5H_3 , C^7H_3), 32,21 (C^8H_2), 51,34 (C^2H), 61,08 (C^4H_2 , C^6H_2), 116,42 ($C^{10}H_2$), 137,90 (C^9H), 168,26 ($C^1=O$, $C^3=O$). Масс-спектр m/e , ($I_{отн}$, %): 200 (3), 169 (21), 141 (100), 123 (72), 112 (28), 95 (78), 55 (42), 41 (18).

Диэтил-2-(2-метилпроп-2-ен-1-ил)малонат (**11**)

Выход 82%, $T_{кип.} = 89$ °С (5 мм рт. ст.).

Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д., $J/Гц$): 0,89 м (6H, C^5H_3 , C^7H_3), 1,50 с (3H, $C^{11}H_3$), 2,70 д (2H, C^8H_a , C^8H_b , 3J 7,6), 3,60 т (1H, C^2H), 3,88 м (4H, C^4H_a , C^4H_b , C^6H_a , C^6H_b), 4,74 д (2H, $C^{10}H_a$, $C^{10}H_b$, 3J 19,5). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ , м.д.): 14,35 (C^5H_3 , C^7H_3), 22,56 ($C^{11}H_3$), 37,23 (C^8H_2), 51,21 (C^2H), 61,53 (C^4H_2 , C^6H_2), 112,76 ($C^{10}H_2$), 142,56 (C^9H), 169,25 ($C^1=O$, $C^3=O$). Масс-спектр m/e , ($I_{отн}$, %): 214 (<1) [M] $^+$, 169 (13), 141 (100), 123 (61), 112 (34), 95 (82), 55 (15), 41 (10).

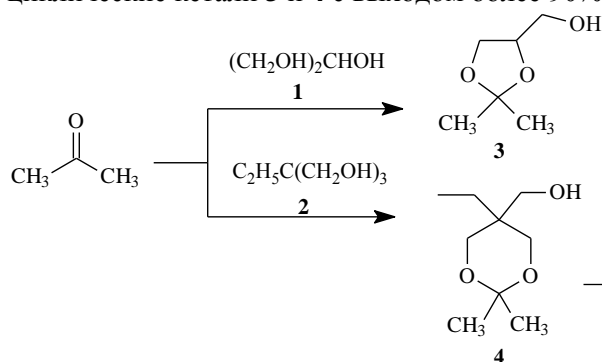
Диэтил-2-[(2E)-3-хлорпроп-2-енил]малонат (**12**)

Выход 70%, $T_{кип.} = 101$ °С (8 мм.рт.ст.).

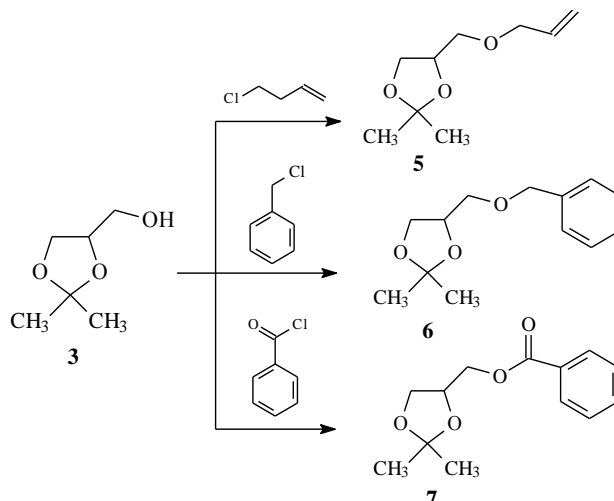
Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д., $J/Гц$): 0,90 (с., 6H, C^5H_3 , C^7H_3), 2,80 (м., 2H C^1H_2), 3,30 (м., 1H, C^2H_1), 4,00 (м., 4H, C^4H_2 , C^6H_2), 5,50 (м., 2H, C^2H_1 , C^3H_1). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ , м.д.): 13,92 (C^5+C^7), 26,66 (C^2), 51,44 (C^2), 61,30 (C^4+C^6), 120,55 (C^3+C^4), 168,43 (C^1+C^3). Масс-спектр m/e , ($I_{отн}$, %): 243M $^+$ (12), 199 (30), 160 (32), 125 (100), 97 (62), 75 (20), 53 (10).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

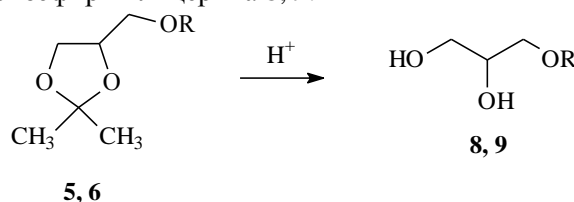
На основе промышленно доступных триолов – глицерина **1** и 1,1,1-триоксиметилпропана **2** по методике [6] были получены соответствующие циклические кетали **3** и **4** с выходом более 90%.



O-алкилирование спирта **3** по методикам [7] привело к соответствующим простым **5**, **6** и сложному **7** эфирам.



Кислотным гидролизом кеталей **5**, **6** по методу [8] были количественно получены простые моноэфиры глицерина **8**, **9**.

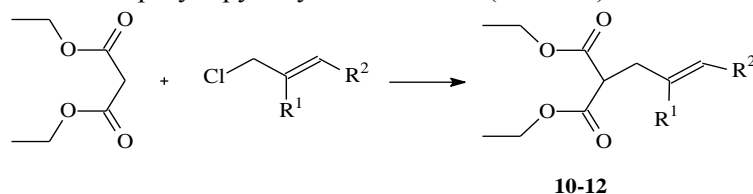


R = C_3H_5 (**5**, **8**), $CH_2C_6H_5$ (**6**, **9**)

Рострегулирующую активность синтезированных соединений **3-9** (таблица) определяли в лабораторных условиях на проростках пшеницы и гороха по известной методике [9].

Для пшеницы лучшие результаты показал диол с аллилокси-группой **8**. Данный реагент успешно ингибирует увеличение длины и массы побега и уступает эталону всего в 1,5 раза. Для гороха кетали и их производные эффективны только в плане ингибирования массы побега. Так, гетероциклический спирт **3** и гликоли **8**, **9** превосходят эталон, а кеталь **5** в концентрации 10 мг/л практически ему соответствует.

Основным способом получения 2-замещенных 1,3-диолов является восстановление соответствующих малонатов [10]. В этой связи мы осуществили синтез алкенилмалонатов **10-12** по известному методу [11] и также оценили их рострегулирующую активность (таблица).



$R^1 = H$ (**10**, **12**); CH_3 (**11**)
 $R^2 = H$ (**10**, **11**); Cl (**12**)

Таблица
Гербицидная активность препаратов 3-12
(t = 24-25 °С, эталон «Октапон Экстра»)
Table. The herbicidal activity of preparations 3-12
(t = 24-25 °С, the standard «Oktapon Extra»)

Препарат	Концентрация, мг/л	Длина побега		Масса побега	
		средняя, мм	ингибирование, %	средняя, г	ингибирование, %
		Пшеница			
Контроль (без гербицидов)		101	-	0,20	-
3	50	93	8	0,20	0
	100	83	18	0,16	20
4	50	80	21	0,20	0
	100	72	28	0,17	15
5	50	76	25	0,18	10
	100	65	36	0,17	15
6	50	80,4	21	0,16	20
	100	88,4	13	0,17	15
7	50	93	8	0,17	15
	100	99	2	0,15	25
8	50	94	7	0,17	15
	100	67	33	0,14	30
9	50	93	9	0,21	+ 5
	100	90	11	0,19	5
10	50	67	45	0,13	35
	100	27	78	0,07	65
11	50	96	21	0,17	15
	100	61	50	0,11	45
12	50	93	23	0,20	0
	100	57	53	0,11	45
Этлон	50	47	53	0,13	35
	100	33	65	0,11	45
		Горох			
Контроль		42	-	0,58	-
3	5	34	18	0,60	+3
	10	45	+9	0,53	9
4	5	38	8	0,50	14
	10	34	19	0,48	17

5	5	44	+6	0,62	+7
	10	40	3	0,51	12
6	5	36	14	0,46	21
	10	33	21	0,45	23
7	5	41	2	0,54	7
	10	39	7	0,49	16
8	5	40	5	0,52	10
	10	38	10	0,47	19
9	5	40	4	0,55	5
	10	37	12	0,48	17
10	5	33	21	0,50	14
11	5	33	21	0,52	10
12	5	40	3	0,57	2
Эталон	5	15	63	0,51	12
	10	12	72	0,50	14

Реагенты **10-12** оказались более эффективными при ингибировании массы побега пшеницы, чем гороха. В частности, при концентрации 100 мг/л эффективность действия производных металлхлорида **11** и транс-1,3-дихлорпропена **12** совпадает с эталоном.

ВЫВОДЫ

Полученные данные показывают, что замещенные диолы и алкенилмалонаты представляют интерес в плане создания гербицидов нового поколения.

Работа выполнена в рамках государственного задания при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России в рамках базовой ее части по теме «Разработка и создание инновационных высокоэффективных методов получения гетероаналогов алканов, циклоалканов и синтеза на их основе», а также при финансовой поддержке Минобрнауки России по конкурсу научных проектов мол_а, выполняемых молодыми учеными («Мой первый грант», № проекта 16-33-00474).

ЛИТЕРАТУРА

1. Богатский А.В., Гарковик Н.Л. Успехи химии 1,3-диоксанов. *Усп. химии*. 1968. Т. 37. № 4. С. 581-607. DOI: 10.1070/RC1968v037n04ABEH001633.
2. Борисова Ю.Г., Валиев В.Ф., Михайлова Н.Н., Злотский С.С., Заиков Г.Е., Емелина О.Ю. Замещенные простые эфиры и ацетали, обладающие биологической активностью. *Вестн. Казан. техн. ун-та*. 2014. Т. 17. № 15. С. 166-169.
3. Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З., Казакова А.Н., Злотский С.С. Синтез гем-дихлорциклопропилметилмалонатов. *Журн. общ. химии*. 2015. Т. 85. Вып. 1. С. 156-158. DOI: 10.1134/S1070363215010351.
4. Ганиуллина Э.Р., Вороненко Б.И., Кузнецов В.М., Мазитов Р.М., Злотский С.С., Дехтярь Т.Ф. Гербицидная и биологическая активность гем-дихлорциклопропанов на основе арилаллиловых эфиров. *Баш. хим. журн.* 2008. Т. 15. № 3. С. 53-56.

REFERENCES

1. Bogatskiy A.V., Garkovik N.L. Progress in the Chemistry of the 1,3-Dioxans. *Usp. khimii*. 1968. V. 37. N 4. P. 581-607 (in Russian). DOI: 10.1070/RC1968v037n04ABEH001633.
2. Borisova Yu.G., Valiev V.F., Mikhailova N.N., Zlotckiy S.S., Zaikov G.E., Emelina O.Y. Substituted ethers and acetals having biological activity. *Vestn. Kazan. Tekhn. Unta*. 2014. V. 17. N 15. P. 166-169 (in Russian).
3. Borisova Yu.G., Raskildina G.Z., Kazakova A.N., Zlotckiy S.S. Synthesis of gem-dichlorocyclopropylmethylmalonates. *Zurn. Obshcheiy Khimii*. 2015. V. 85. N 1. P. 156-158 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070363215010351.
4. Ganiullina E.R., Voronenko B.I., Kuznetsov V.M., Mazitov R.M., Zlotckiy S.S., Dekhtyar T.F. The herbicide and biological activity of gem-dichlorocyclopropanes based on arylallile esters. *Bash. Khim. Zhurn.* 2008. V. 15. N 3. P. 53-56 (in Russian).

5. Тугарова А.В., Казакова А.Н., Камнев А.А., Злотский С.С. Синтез и бактерицидная активность замещенных циклических ацеталей. *Журн. общ. химии*. 2014. Т. 84. № 10. С. 1652-1655. DOI: 10.1134/S1070363214100119.
6. Мунасыпов Д.Н., Злотский С.С. Кислотнокатализируемое расщепление кеталей первично-вторичных и дивторичных гликолей. *Баш. хим. журн.* 2007. Т. 14. № 3. С. 60-63.
7. Раскильдина Г.З., Валиев В.Ф., Султанова Р.М., Злотский С.С. Получение, строение и превращения циклических формалей глицерина. *Изв. Акад. наук. Сер.: Химическая*. 2015. № 9. С. 2095-2099.
8. Раскильдина Г.З., Валиев В.Ф., Султанова Р.М., Злотский С.С. Селективная функционализация первичной гидроксильной группы в триолах. *Журн. прикл. химии*. 2015. Т. 88. Вып. 10. С. 1414-1419.
9. Рахманкулов Д.Л., Базунова Г.Г., Мусавилов Р.С., Клевцова А.П., Киреева М.С., Латыпова Ф.Н. Современные химические средства защиты растений. Т.1. Регуляторы роста и развития растений. Уфа: Реактив. 1999. 196 с.
10. Тимофеева С.А., Гиниятуллина Э.Х., Кузнецов В.М., Удалова Е.А., Шавшукова С.Ю., Злотский С.С. Гербицидная активность ряда замещенных циклических ацеталей. *Баш. хим. журн.* 2011. Т. 18. № 3. С. 71-73.
11. Государственный каталог пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации. М.: Минсельхоз России. 2011. 397 с.
5. Tugarova A.V., Kazakova A.N., Kamnev A.A., Zlotckiy S.S. Synthesis and bactericidal activity of substituted cyclic acetals. *Zurn. Obshcheiy Khimii*. 2014. V. 84. N 10. P. 1652-1655 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070363214100119.
6. Munasypov D.N., Zlotckiy S.S. The acid-catalyzed cleavage of ketals of primary, secondary and two-secondary glycols. *Bash. Khim. Zhurn.* 2007. V. 14. N 3. P. 60-63 (in Russian).
7. Raskildina G.Z., Valiev V.F., Sultanova R.M., Zlotckiy S.S. Preparation, structure and transformation of cyclic formals of glycerol. *Izv. Academ. Nauk. Ser. Khim.* 2015. N 9. P. 2095-2099 (in Russian).
8. Raskildina G.Z., Valiev V.F., Sultanova R.M., Zlotckiy S.S. Selective functionalization of the primary hydroxyl group in triols. *Zhurn. Prikl. Khim.* 2015. V. 88. N 10. P. 1414-1419 (in Russian).
9. Rakhmankulov D.L., Bazunova G.G., Musavirov R.S., Klevtsova A.P., Kireeva M.S., Latypova F.N. Modern chemicals for protection of plants. V. 1. Regulators for growth and development of plants. Ufa: Reaktiv. 1999. 196 p. (in Russian).
10. Timofeeva S.A., Giniyatullina E.K., Kuznetsov V.M., Udalova E.A., Shavshukova S. Yu., Zlotckiy S.S. The herbicidal activity of some substituted cyclic acetals. *Bash. Khim. Zhurn.* 2011. V. 18. N 3. P. 71-73 (in Russian).
11. State catalog of pesticides and agrochemicals permitted for using in the Russian Federation. M.: Ministry of Agriculture of Russia. 2011. 397 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 28.09.2016
Принята к опубликованию 22.12.2016

Received 28.09.2016
Accepted 22.12.2016