

Член-корреспондент АН СССР Ю. А. ЖДАНОВ, В. И. МИНКИН,
В. А. ПАЛЧКОВ, Г. Н. ШИБАНОВ

ПРИЛОЖЕНИЕ МЕТОДА МО ЛКАО К ИЗУЧЕНИЮ МЕХАНИЗМА ДЕЙСТВИЯ ФЕНОКСИУКСУСНЫХ КИСЛОТ

Для объяснения механизма действия гербицидов типа феноксиуксусных кислот наибольшее внимание привлекает схема двухточечного взаимодействия (¹⁻³) между орто-положением бензольного кольца ауксина и меркаптогруппой цистеина, с одной стороны, и карбоксильной и аминогруппой этих молекул — с другой. Этими же авторами предпринята попытка связать биологическую активность различных соединений с их строением, используя принцип линейности свободных энергий. Была найдена зависимость между скоростью роста растений под влиянием ауксина с константами Гаммета и коэффициентом распределения, являющимся характеристикой липофильно-гидрофильных свойств ростовых веществ (^{4, 5}). Полученные данные имеют хорошее согласие теории и эксперимента, и гербициды типа 2,4-Д при этом не рассматривались.

Резкое различие в активности изомерных арилоксиуксусных кислот пока не получило удовлетворительного объяснения. Применение квантовомеханического метода при изучении различных ауксинов, по-видимому, дало бы возможность подойти к рассмотрению влияния электронного строения гербицидов на их свойства. Впервые анализ связи между активностью таких соединений квантовомеханическим методом провели в 1963 г. Кокордано и Рикард (⁶), которые обнаружили некоторую корреляцию между активностью соединений и суммой индексов свободной валентности в 3 и 6 положении замещенного ароматического ядра. В связи с полученными данными, авторами была предложена схема трехточечного фиксирования ауксина белком субстратом, которая уточняет схему Мюра и Ханша, предполагая образование дополнительной связи Ag—S. Однако выбранные ими параметры для кулоновского и обменного интегралов не являются общепринятыми.

Нами проведен квантовомеханический расчет по методу МО ЛКАО в приближении Хюккеля хлорзамещенных арилоксиуксусных кислот и некоторых их аналогов с параметрами Стрейтвизера (⁷). Чтобы получить более полную картину, взято несколько рядов гербицидов (в рядах соединения помещены по убывающей активности, данные о которой заимствованы в (^{6, 8}). Рассмотрение полученных данных показывает, что в исследуемых рядах между активностью различных соединений и зарядами или индексом свободной валентности F -атомов (в том числе $F_3 + F_6$) не существует никакой связи.

При реакциях как в химии, так и в биологии (⁹) важную роль играет перенос электрона. С этой точки зрения целесообразно рассмотреть возбужденные состояния молекул гербицидов. Нами были рассчитаны катион-радикал, анион-радикал и возбужденное состояние с переходом электрона на нижние несвязывающие орбитали (некоторые данные приведены в табл. 1). Анализ результатов показывает четкую закономерную связь между активностью изучаемых соединений и суммой индексов свободной валентности по пяти атомам (2—6) углерода ароматического кольца (ΣF^-). Рассмотрение выбранного нами показателя суммы свободных валентностей позволяет сделать вывод о зависимости между активностью изучаемых

Некоторые расчетные данные для возбужденных состояний молекул

Структуры	ΣF^-	Э. д.-	Структуры	ΣF^-	Э. д.-
2,4-Дихлорфенол	2,645	2,8424	2,4,5-Трихлорфенол	2,668	3,0479
3,4-Дихлорфенол	2,687	2,8322	2,3,4-Трихлорфенол	2,776	3,0803
2,5-Дихлорфенол	2,829	2,8114	2,3,5-Трихлорфенол	2,796	3,0435
2,3-Дихлорфенол	2,891	2,8081	2,3,6-Трихлорфенол	2,791	2,8893
2-Метил-4-хлорфенол	2,434	3,4517	2,4-Дихлортиофенол	2,746	2,7218
2-Хлор-4-метилфенол	2,805	2,7236	2,4-Дихлоранилин	2,790	2,8472
4-Хлорфенол	2,646	2,6086			
2-Хлорфенол	2,884	2,6050			
3-Хлорфенол	2,908	2,6028			

соединений и стабильностью анион-радикала. Стабильность соединения характеризует также энергия делокализации молекулы (э.д.). Из полученных нами данных следует, что для монохлор-, дихлор- и метилхлорфенолов этот показатель довольно четко коррелирует с активностью изучаемых соединений.

Коулсон (¹⁰) на основе изучения кривых потенциальной энергии галоидпроизводных предположил диссоциативный захват электрона этими соединениями, поскольку время жизни продукта настолько мало, что ион испускает лишний электрон и молекула возвращается в исходное состояние. Используя полученные нами результаты и принимая во внимание изложенное, действие гербицида можно объяснить нарушением молекулой ауксина переноса электронов. Подтверждением этого служат биохимические исследования по влиянию 2,4-Д на рост растения. При изучении действия 2,4-Д на растения и на митохондрии растительных клеток установлено, что ауксин в гербицидных дозах является разобщителем процесса окислительного фосфорилирования (¹¹). Авторы работы (¹²) при этом пришли к выводу, что 2,4-Д ингибирует дыхание, действуя на реакции, включающие перенос электронов и фосфорилирование.

Представление о влиянии других гербицидов на перенос электронов обсуждается давно (¹³). Более того, Бриан показал, что гербицидное действие диквата и параквата объясняется тем, что молекула захватывает электрон, образуя стабилизированный радикал. И именно радикал проявляет фитотоксичность (¹⁴). Если активность гербицидов типа феноксиуксусных кислот действительно связана с переносом электронов, то можно предположить, что местом локализации и действия ауксина является система цитохромов.

Ростовский-на-Дону государственный
университет

Поступило
25 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. M. Muir, C. H. Hansch, A. N. Gollup, *Plant. Physiol.*, **24**, 359 (1949).
² R. M. Muir, C. H. Hansch, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **6**, 157 (1955). ³ R. M. Muir, C. H. Hansch, *Plant Physiol.*, **28**, 218 (1953). ⁴ C. H. Hansch, R. M. Muir, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2817 (1963). ⁵ R. M. Muir, *Plant Physiol.*, **42**, 1519 (1967). ⁶ M. Cocordano, J. Ricard, *Physiol. Veg.*, **1**(2), 129 (1963).
⁷ Э. Стрейтвизер, *Теория молекулярных орбит*, 1965. ⁸ Н. Н. Мельников, *Химия пестицидов*, 1968. ⁹ К. А. Вилевич, О. Ю. Охлобьстин, *Усп. хим.*, **37**, 2162 (1968). ¹⁰ Ч. Коулсон, *Усп. хим.*, **38**, 1133 (1969). ¹¹ Н. И. Якушина, *ДАН*, **161**, 975 (1965). ¹² P. D. Lotliker, L. F. Remert, *Weed Sci.*, **16**, 2, 161 (1968). ¹³ J. van Overbeek, *The Physiology and Biochemistry of Herbicides*, 1964, p. 387. ¹⁴ R. C. Brian, *Chem. and Ind.*, **48**, 1955 (1965).