УДК 632.95

06.00.00 Сельскохозяйственные науки

НОВЫЕ РЕГУЛЯТОРЫ РОСТА И АНТИДОТЫ ДЛЯ ЭКОЛОГИЗИРОВАННОЙ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ

Дядюченко Людмила Всеволодовна к.х.н., доцент РИНЦ SPIN-код 1135-3336 ludm.dyadiuchenko@yandex.ru

Назаренко Дарья Юрьевна РИНЦ SPIN-код 8278-0942 danazarenko@yandex.ru

Балахов Азамат Альфредович аспирант azamatbalakhov@yandex.ru

Всероссийский научно-исследовательский институт биологической защиты растений,

Краснодар, Россия

Россия

Дмитриева Ирина Геннадиевна к.х.н., доцент РИНЦ SPIN-код 6882-9695 irina.bona.mente@gmail.com Кубанский государственный аграрный университет им. И.Т. Трубилина, Краснодар,

С целью поиска новых перспективных регуляторов роста растений и антидотов нами синтезирована серия N-замещённых нафталин-2сульфониламидов. Синтезированные соединения изучены в качестве потенциальных рострегуляторов экономически значимых культур - озимой пшеницы, сахарной свеклы, подсолнечника, сои, а также гербицидных антидотов для вегетирующих растений подсолнечника. Найдены вещества с высоким ростстимулирующим и антидотным эффектом

Ключевые слова: РЕГУЛЯТОРЫ РОСТА, СУЛЬФОНИЛАМИДЫ, ОЗИМАЯ ПШЕНИЦА, САХАРНАЯ СВЕКЛА, ПОДСОЛНЕЧНИК, СОЯ, ГЕРБИЦИДНЫЕ АНТИДОТЫ, УРОЖАЙНОСТЬ

Doi: 10.21515/1990-4665-133-037

UDC 632.95

Agricultural sciences

NEW GROWTH REGULATORS AND ANTIDOTES FOR ENVIRONMENT-FRIENDLY PLANT PROTECTION

Dyadyuchenko Lyudmila Vsevolodovna Cand. Chem. Sci, associate professor SPIN-code 1135-3336 ludm.dyadiuchenko@yandex.ru

Nazarenko Daria Yurievna SPIN- code 8278-0942 danazarenko@yandex.ru

Balakhov Azamat Alfredovich postgraduate azamatbalakhov@yandex.ru All-Russian Research Institute of Biological Plant Protection, Krasnodar, Russia.

Dmitrieva Irina Gennadievna Cand. Chem. Sci, associate professor SPIN-code 6882-9695 irina.bona.mente@gmail.com Kuban State Agrarian University, Krasnodar, Russia

Searching for new promising plant growth regulators and antidotes, we have synthesized a series of Nsubstituted naphthalene-2-sulfonylamides. Synthesized compounds have been studied as potential growth regulators of economically significant crops - winter wheat, sugar beet, sunflower, soybean, and herbicide antidotes for sunflower growing plants. The substances with high growth stimulating and antidote effect were found

Keywords: GROWTH REGULATORS, SULFONYLAMIDES, WINTER WHEAT, SUGAR BEET, SUNFLOWER, SOYBEAN, HERBICIDE ANTIDOTES, CROP QUALITY

сельскохозяйственных Современное возделывание культур невозможно без применения средств защиты растений. Регуляторы роста находят всё большее применение В современных технологиях производства продукции растениеводства. К ним относятся природные и синтетические органические соединения, которые в малых дозах активно влияют на обмен веществ растений, вызывая стимуляцию или подавление их роста и морфогенеза. Применение физиологически активных веществ для регуляции роста и развития растений обусловлено широким спектром их действия на растения, возможностью направленно регулировать отдельные этапы развития с целью мобилизации потенциальных возможностей растительного организма, а, следовательно, для повышения урожайности и качества выращиваемой продукции [1,2].

Другим направлением увеличения урожайности важным сельскохозяйственных культур является снижение токсичности гербицидов. Для нивелирования токсического действия гербицидов на культурные растения активно используются препараты, стимулирующие их адаптивные возможности – индукторы устойчивости (антидоты). В настоящее время защита от почвенных гербицидов достаточно надежно обеспечена набором коммерческих антидотов, однако зашита вегетирующих растений при поражении их гербицидами является весьма сложной и вопрос этот совершенно не решен [3].

Следует отметить, что в настоящее время среди существующих на рынке средств защиты растений доля отечественных препаратов, к сожалению, весьма мала. Следовательно, среди важнейших задач, стоящих перед современными агрономическими, химическими и экологическими науками приоритетными являются разработка простых и технологичных методов синтеза новых, экологически безопасных органических соединений с целью расширения ассортимента химических средств защиты растений, в частности, регуляторов роста и антидотов.

Целью нашей работы являлся поиск новых перспективных регуляторов роста растений и антидотов в ряду N-замещённых нафталин-2-сульфониламидов. Органические сульфониламиды - важный класс химических соединений, представители которого обладают многочисленными полезными свойствами в разных сферах деятельности

человека, в том числе и в сельском хозяйстве. В их числе обнаружены многочисленные лекарственные препараты [4-5], а также средства защиты растений [6-8].

С целью поиска БАВ нами синтезирован ряд новых N-замещённых нафталин-2-сульфониламидов **1a-j**:

Где **1a** R =этил, $R^1 =$ бензил; **1b** R =метил, $R^1 =$ бензил; **1c** R =метил, $R^1 =$ циклогексил; **1d** R =H, $R^1 =$ 4-метоксибензил; **1e** R =H, $R^1 =$ 2,5-диметоксифенил; **1f** $R, R^1 =$ 2-метил-пиперидил; **1g** R =H, $R^1 =$ циклопропил; **1h** R =H, $R^1 =$ 2-хлорбензил; **1i** R =H, $R^1 =$ тетрагидрофурил-2; **1j** R =аллил, $R^1 =$ циклогексил.

Синтезированные соединения изучены нами качестве рострегуляторов наиболее потенциальных экономически значимых культур для нашего региона – озимой пшеницы, сахарной свеклы, подсолнечника, сои, а также гербицидных антидотов для вегетирующих растений подсолнечника. Подсолнечник является чрезвычайно чувствительной культурой к гербицидам группы 2,4-Д, и, в случаях непреднамеренного попадания гербицида на его посевы, потери могут составлять, в зависимости от дозы, до 100 % [9].

Синтез соединений **Ia-h** осуществляли взаимодействием нафталин-2-сульфонилхлорида с алифатическими и ароматическими аминами. Выход целевых продуктов составил 64 - 85 %. Для всех синтезированных соединений определены физико-химические константы ($T_{\rm пл}$., $T_{\rm кип}$.), их структура подтверждена элементным анализом, а также методами ЯМР ¹Н-спектроскопии и масс-спектрометрии. Индивидуальность соединений установлена с помощью тонкослойной хроматографии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Первичную оценку активности новых соединений осуществляли в лабораторном опыте по величине их рострегулирующего эффекта. Для этого использовали официально рекомендованную методику проращивания семян в «рулонах» по ГОСТ 12044-93.

Вещества, отобранные ПО результатам лабораторного опыта, исследовали в полевых условиях. В опытах на озимой пшенице сорта Калым вегетирующие растения обрабатывали водным раствором испытуемого соединения дважды: в фазу кущения (доза 40 г/га) и в фазу флагового листа (доза 40 г/га). Контроль – растения без обработки, в качестве эталона сравнения был взят препарат Альбит в дозе 40 +40 г/га. Опрыскивание проводили с помощью опрыскивателя ОЭМП-16. Площадь опытной делянки 50 м², повторность 4-х кратная, размещение делянок последовательное. Уборку урожая пшеницы осуществляли в период полного созревания зерна. В период вегетации от кущения до уборки урожая проводили фенологические наблюдения и учеты с целью определения влияния новых регуляторов роста на формирование основных элементов структуры урожая и продуктивность озимой пшеницы.

В опытах на растениях сои сорта Селекта обработку проводили водным раствором синтезированных соединений дважды: в фазу 6-7 листьев (доза 40 г/га) и в фазу бутонизации (доза 40 г/га). Эталон сравнения - Карвитол, ВР применяли в рекомендованном для сои количестве 200 мл/га в те же фазы. Площадь опытной делянки 50 м², повторность 4-х кратная, размещение делянок последовательное. Уборку урожая осуществляли в период полного созревания бобов с помощью малогабаритного комбайна Хеге-125. В период от первой обработкой до уборки урожая на опытном участке проводили наблюдения и учеты по основным фазам роста и развития растений сои. Перед уборкой урожая

отбирали модельные снопы для последующей оценки влияния препаратов на формирование основных элементов структуры урожая.

В опытах на растениях подсолнечника сорта ВНИИМК-8883 водные растворы соединений в дозе 40 г/га наносили с помощью опрыскивателя ОЭМП-16 в фазу 2-3 листьев. Раствор гумата натрия (эталон сравнения) использовали в ту же фазу в дозе 250 мл/га. Площадь опытной делянки — 50 м², повторность опытов пятикратная.

В опытах на сахарной свекле использовали сорт Дружба - МС 34. Обработку посевов проводили дважды: в фазу 6-8 листьев и при смыкании в рядках. В экспериментах препараты изучались в двух дозах – 10 и 20 г/га. Площадь опытной делянки 50 м², повторность 4-х кратная, размещение делянок рендомизированное. Для изучения элементов механизма действия соединений, рострегулирующего определяли содержание пигментов в листьях растений, биометрические показатели надземной части и корнеплодов, урожайность и сахаристость.

Рострегулирующую активность исследуемых соединений определяли по увеличению урожая растений, обработанных рострегулятором, в сравнении с контролем (необработанные растения). Статистическую обработку результатов проводили по общепринятой методике [10] с применением компьютерной программы Statistica 12.6.

Качественные показатели зерна определяли на инфракрасном спектрофотометре «Инфрапид 61» (Labor MIM, Венгрия). Аналитическая повторность 3-х кратная.

Для изучения антидотной активности использовали оригинальную методику, разработанную во ВНИИБЗР. В полевых условиях растения подсолнечника в наиболее чувствительной фазе (10-16 листьев) обрабатывали 2,4-Д в дозах, обеспечивающих 40-60 % снижение его урожайности. Через сутки после воздействия гербицидом на растения наносили антидоты в дозе 30 г/га. Площадь опытной делянки 50 м²,

повторность пятикратная. Антидотную активность оценивали по увеличению урожая семян подсолнечника в варианте гербицид + антидот в сравнении с гербицидным эталоном.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам лабораторного опыта были отобраны соединения **1a** и **1b**, которые изучали в полевых условиях на экспериментальном поле ФГБНУ ВНИИБЗР. В полевых экспериментах оба соединения **1a** и **1b** проявили свойства регуляторов роста. Данные таблицы 1, свидетельствуют, что их применение на растениях озимой пшеницы обеспечивало существенное и достоверное повышение урожая зерна по сравнению с контролем. Соединение **1a** увеличивало урожай озимой пшеницы на 5,5 ц/га, а соединение **1b** на 4,7 ц/га, что составляет 9,6 % и 8,2 % соответственно по отношению к контролю [11].

Влияние регуляторов роста на структуру урожая озимой пшеницы выразилось в положительном воздействии на продуктивность кущения и густоту продуктивного стеблестоя по сравнению с контрольным вариантом. По озернённости колоса и массе зерна показатели были близкими между опытными вариантами и контролем. Показатели качества зерна (содержание белка, клейковины) в опытных вариантах были несколько выше, чем в контроле.

Испытания, проведенные на растениях сои, позволили установить, что положительное влияние новых соединений сказалось на формировании основных элементов структуры урожая: продуктивном ветвлении, количестве бобов, количестве и массе зерен, которые были достоверно выше, чем в контроле. Перечисленные факторы обеспечили существенное увеличение урожайности культуры (таблица 1), прибавка урожая составила 12,5—16,3 % к контролю, при этом содержание белка в зерне идентично контрольному варианту [12].

Таблица 1. Рострегулирующая активность соединений **1a** и **1b** на озимой пшенице сорта Калым и сое сорта Селекта

| Шифр соединения, норма расхода г/га (мл/га) | Урожай- ность зерна, ц/га | Прибавка к контролю | | Содержание в зерне, % | | | | |
|---|---------------------------------|------------------------|------|-----------------------|-----------------|--|--|--|
| | | ц/га | % | белка | клей- ковины | | | |
| опыты на озимой пшенице | | | | | | | | |
| Контроль | 57,2 | - | - | 16,0 | 34,7 | | | |
| 1a 40 + 40 | 62,7 | 5,5 | 9,6 | 16,9 | 35,8 | | | |
| 1b 40 + 40 | 61,9 | 4,7 | 8,2 | 16,6 | 35,4 | | | |
| <u>Альбит</u> 40 + 40 | 61,5 | 4,3 | 7,5 | 15,8 | 34,6 | | | |
| опыты на сое | | | | | | | | |
| <u>Контроль</u> | 32,0 | - | - | 41,6 | - | | | |
| 1a 40 + 40 | 36,0 | 4,0 | 12,5 | 41,4 | - | | | |
| 1b 40 + 40 | 37,2 | 5,2 | 16,3 | 41,3 | - | | | |
| Карвитол, ВР 200 + 200 | 35,1 | 3,1 | 9,7 | 41,0 | - | | | |
| HCP ₀₅ | 1,2 | - | - | - | - | | | |

Опыты на растениях подсолнечника позволили установить, что применение новых соединений способствовало увеличению высоты растений, диаметра шляпки, количества и массы зерен. Как следует из таблицы 2, обработка подсолнечника веществами **1a** и **1b** обеспечила прибавку урожая на 19,3 и 15,3 ц/га, что составляет 19,3 и 15,5 % соответственно [11].

Таблица 2. Рострегулирующая активность соединений **1a** и **1b** на подсолнечнике сорта ВНИИМК-8883

| Шифр соединения, норма расхода г/га (мл/га) | Урожайность, ц/га | Прибавка к контролю | | |
|---|-------------------|---------------------|------|--|
| | | ц/га | % | |
| Контроль | 30,1 | - | - | |
| 1а, 40 г/га | 35,9 | 5,8 | 19,3 | |
| 1b, 40 г/га | 34,7 | 4,6 | 15,3 | |
| Бигус, ВР 250 мл/га | 32,2 | 2,1 | 10,7 | |
| HCP ₀₅ | 2,4 | - | - | |

В опытах на сахарной свекле испытуемые соединения оказали существенное влияние на развитие надземных органов растений. Их применение вызывало увеличение высоты растений, количества и площади листьев в сравнении с контрольным вариантом. Биомасса надземных органов от применения испытуемых соединений увеличилась на 0,92-20,58 г, сухого вещества на 0,77-7,04 г. Следует отметить, что использование соединения 1а в дозе 10 г/га оказалась более эффективным, так как в этом варианте были отмечены самые высокие значения по всем показателям.

Таблица 3. Рострегулирующая активность соединений **1a** и **1b** на сахарной свёкле сорта Дружба МС-34

| Шифр соединения | Доза, г/га, (мл/га) | Урожайность корнепло- дов, т/га | Прибавка к контролю, т/га | Сахарис- тость, % | Сбор сахара, т/га |
|-----------------------|---------------------------|------------------------------------|---------------------------------|----------------------|----------------------|
| Контроль | - | 43,9 | - | 17,2 | 7,5 |
| 1a | 10 + 10 | 50,4 | 6,5 | 18,0 | 9,0 |
| | 20 + 20 | 48,8 | 4,9 | 17,8 | 8,6 |
| 1b | 10 + 10 | 51,2 | 7,3 | 17,4 | 8,9 |
| 10 | 20 + 20 | 45,4 | 1,5 | 17,2 | 7,8 |
| Бигус, ВР (эталон) | 250 + 250 | 47,2 | 3,3 | 17,4 | 7,9 |

 $HCP_{05} = 2.6$

Что касается урожайности, то оба соединения в обеих дозах обеспечили прибавку урожая сахарной свёклы на уровне 11,2-16,6 % по отношению к контролю, что составляет 4,9-7,3 т/га [13]. В то же время оба препарата существенно увеличивали сахаристость корнеплодов (табл. 2).

В опытах по изучению антидотной активности нами установлено, что применение соединения **1a** уменьшает негативное воздействие 2,4-Д для подсолнечника на 45-47 %, обеспечивая прибавку урожая в сравнении с гербицидным эталоном 5,0 ц/га; соединение **1b** проявляет антидотный эффект на уровне 39-41 %, величина сохраненного урожая при этом составляет 4,2-4,5 ц/га [14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, применение новых синтезированных соединений обеспечило существенное и достоверное повышение урожая зерна озимой пшеницы, подсолнечника, сои и сахарной свеклы по сравнению с контролем, а также высокий защитный эффект растений подсолнечника от фитотоксикантов группы 2,4-Д. Работа защищена 4 патентами РФ.

Мы полагаем, что синтезированные нами соединения при соответствующей технологической и токсикологической доработке могут найти применение в качестве регуляторов роста и антидотов, тем самым расширить спектр отечественных средств защиты растений.

Литература

- 1. Шаповал О.А. Регуляторы роста растений / В.В. Захарычев, В.В. Вакуленко, Л.Д. Прусакова // Защита и карантин растений. 2008. № 12. с. 54-68.
- 2. Вакуленко В.В. Регуляторы роста растений в сельскохозяйственном производстве / в.В. Вакуленко, О.А. Шаповал // Плодородие. 2001. №2. с. 27–29.
- 3. Спиридонов Ю.Я. Антидоты гербицидов / Ю.Я. Спиридонов, П.С. Хохлов, В.Г. Шестаков // Агрохимия. 2009. № 5. с.81-91.
- 4. Hruska K. Sulfonamides in the environment: a review and a case report / K. Hruska, M. Franek // Veterinarni Medicina. 2012. № 1. p. 1-35.
- 5. Dyadyuchenko L.V. Synthesis of several substituted pyridine-3-sulfonyl chlorides, -sulfonic acids and sulfonyl amides / L.V. Dyadyuchenko, I. G. Dmitrieva, D. Yu. Nazarenko., V. D. Strelkov // Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2014. № 9. p.1259-1269.
- 6. Dmitrieva I.G. 3- Cyano-4,6-dimethyl-5-R-pyridine-2-sulfonyl chlorides and N-substituted sulfonylamides based on them / I.G. Dmitrieva, L.V.Dyadyuchenko, V.D.

- Strelkov, E.A. Kaigorodova // Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2009. № 9. p. 1047-1054.
- 7. Заявка № 1-272566 (Яп.). Производное сульфонамида и фунгицид на его основе для сельского хозяйства и садоводства. Хироси О, Юкико М, Сюндзо С, Такуо В. Опубл. 31.10.89.
- 8. Стрелков В.Д. Синтез новых гербицидных антидотов для подсолнечника / В.Д. Стрелков, Л.В. Дядюченко, И.Г. Дмитриева // Краснодар. 2014. 96 с.
- 9. Чкаников Д.И. Гербицидное действие 2,4-Д и других галоидфеноксикислот / Д.И. чкаников, М.С. Соколов // М.: Наука. 1973.
- 10. Доспехов Б. А. Методика полевого опыта с основами статистической обработки результатов исследований / Б.А. Доспехов. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Колос. 1979. 416 с.
- 11. Пат. РФ, № 2611418. Регуляторы роста растений. Дядюченко Л.В., Назаренко Д.Ю., Морозовский В.В. Надыкта В.Д., Ткач Л.Н. Опубл. 22.02.2017 г. Бюлл. № 6.
- 12. Пат. РФ, № 2601816. Способ повышения урожайности сои. Дмитриева И.Г., Дядюченко Л.В., Назаренко Д.Ю. Голубева Н.В. Опубл. 10.11.16. Бюлл. № 31.
- 13. Пат. РФ, № 26111174. Способ повышения урожайности сахарной свеклы. Назаренко Д.Ю., Дядюченко Л.В., Надыкта В.Д. Голубева Н.В., Балахов А.А. Опубл. 13.02.17. Бюлл. № 2.
- 14. Пат. РФ, № 2430915. Антидоты гербицида 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты. Стрелков В.Д., Исакова Л.И., Дядюченко Л.В. и др. Опубл. 10.10.11. Бюлл. № 28.

References

- 1. Shapoval O.A. Regulyatoryi rosta rasteniy / V.V. Zaharyichev, V.V. Vakulenko, L.D. Prusakova // Zaschita i karantin rasteniy. 2008. № 12. s. 54-68.
- 2. Vakulenko V.V. Regulyatoryi rosta rasteniy v selskohozyaystvennom proizvodstve / v.V. Vakulenko, O.A. Shapoval // Plodorodie. 2001. № 2. s. 27–29.
- 3. Spiridonov Yu.Ya. Antidotyi gerbitsidov / Yu.Ya. Spiridonov, P.S. Hohlov, V.G. Shestakov // Agrohimiya. 2009. № 5. s.81-91.
- 4. Hruska K. Sulfonamides in the environment: a review and a case report / K. Hruska, M. Franek // Veterinarni Medicina. 2012. № 1. p. 1-35.
- 5. Dyadyuchenko L.V. Synthesis of several substituted pyridine-3-sulfonyl chlorides, -sulfonic acids and sulfonyl amides / L.V. Dyadyuchenko, I. G. Dmitrieva, D. Yu. Nazarenko., V. D. Strelkov // Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2014. № 9. p.1259-1269.
- 6. Dmitrieva I.G. 3- Cyano-4,6-dimethyl-5-R-pyridine-2-sulfonyl chlorides and N-substituted sulfonylamides based on them / I.G. Dmitrieva, L.V.Dyadyuchenko, V.D. Strelkov, E.A. Kaigorodova // Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2009. № 9. p. 1047-1054.
- 7. Zayavka № 1-272566 (Yap.). Proizvodnoe sulfonamida i fungitsid na ego osnove dlya selskogo hozyaystva i sadovodstva. Hirosi O, Yukiko M, Syundzo S, Takuo V. Opubl. 31.10.89.
- 8. Strelkov V.D. Sintez novyih gerbitsidnyih antidotov dlya podsolnechnika / V.D. Strelkov, L.V. Dyadyuchenko, I.G. Dmitrieva // Krasnodar. 2014. 96 s.
- 9. Chkanikov D.I. Gerbitsidnoe deystvie 2,4-D i drugih galoidfenoksikislot / D.I. chkanikov, M.S. Sokolov // M.: Nauka. 1973.
- 10. Dospehov B.A. Metodika polevogo opyta s osnovami statisticheskoy obrabotki rezultatov issledovaniy / B.A. Dospehov. 4-e izd. , pererab. i dop. M: Kolos/ 1979. 416 s.
- 11. Pat. RF, № 2611418. Regulyatoryi rosta rasteniy. Dyadyuchenko L.V., Nazarenko D.Yu., Morozovskiy V.V. Nadyikta V.D., Tkach L.N. Opubl. 22.02.2017 g. Byull. № 6.

- 12. Pat. RF, № 2601816. Sposob povyisheniya urozhaynosti soi. Dmitrieva I.G., Dyadyuchenko L.V., Nazarenko D.Yu. Golubeva N.V. Opubl. 10.11.16. Byull. № 31.
- 13. Pat. RF, № 26111174. Sposob povyisheniya urozhaynosti saharnoy sveklyi. Nazarenko D.Yu., Dyadyuchenko L.V., Nadyikta V.D. Golubeva N.V., Balahov A.A. Opubl. 13.02.17. Byull. № 2.
- 14. Pat. RF, № 2430915. Antidotyi gerbitsida 2,4-dihlorfenoksiuksusnoy kislotyi. Strelkov V.D., Isakova L.I., Dyadyuchenko L.V. i dr. Opubl. 10.10.11. Byull. № 28.