

УДК 541.49:577.15/17:632.954

ГЕРБІЦИДНА ТА РІСТРЕГУЛЮЮЧА АКТИВНІСТЬ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ МЕТАЛОКОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

Хімічним засобам захисту рослин присвячена велика кількість літератури, яка узагальнена в оглядах, монографіях та посібниках, наприклад [1-8].

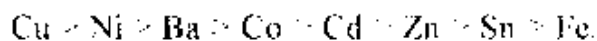
На даний час великого значення як біологічно активні речовини, що збільшують врожайність сільськогосподарських культур, набувають металокомплексні сполуки [2]. Вони включають іони перехідних і неперехідних металів і фізіологічно активні ліганди. Виключне місце серед них займають біокоординаційні сполуки, які мають фунгіцидну, бактерицидну, рістрегулюючу або гербіцидну дію.

Короткий огляд досягнень гербіцидної та рістрегулюючої активності гетероциклічних металокомплексних сполук - мета цієї роботи.

Раніше авторами [9] досліджено вплив мікроелементів на рослини. Встановлено, що кобальт підвищує темпи росту рослин і прискорює розвиток овочевих культур, цукрового буряку, картоплі, злакових, бавовнижу та сприяє покращенню якості сільськогосподарської продукції. При взаємодії міді з фосфором зменщується надходження заліза в рослину. Це приводить до хлорозу [10].

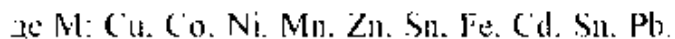
Велике значення має можливість застосування макро- і мікродобрив. Останні часто використовуються у формі комплексних сполук [11].

Застосування комплексуютьовачів сприяє перенесенню мікроелементів через клітинні мембрани. Металокомплекси на основі ДМСО і уротропіну автори [12] використали для вивчення впливу природи металу і концентрації на ріст і розвиток рослин. Встановлено, що інгібуюча активність металокомплексів зменшується в такій послідовності:

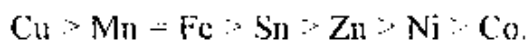


Зменшення концентрації з 0,01% до 0,001% речовини посилює стимулюючу активність.

Для вивчення впливу біометалів на ріст і розвиток однодольних та дводольних рослин пави [13-17] синтезовані та досліджені сульфолановмісні (L) металокомплекси загальної формули ML_2 .



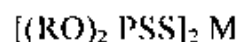
Тест-об'єктом використані проростки крес-салату та пшениці. Встановлено, що більшість синтезованих металокомплексів виявляють інгібуючу дію на рослини, яку можна представити таким рядом металів [13]:



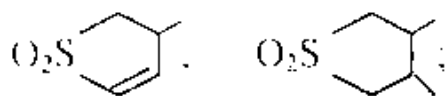
Дослідження сульфолановмісних карбоксилатів, азометинів, дитіокарбамагів показали, що лігандне оточення суттєво впливає на біологічні властивості металокомплексів. Встановлено, що ряд одержаних речовин виявляють фунгіцидну, антивірусну та антибактеріальну дію [14-16]. Досліджена залежність рістрегулюючої активності від природи металу, ліганду, та концентрації металокомплексу [17].

Вивчення біологічних властивостей сульфолановмісних металокомплексів показало, що вони можуть мати практичний інтерес не тільки як регулятори росту рослин, але і як фунгіциди та речовини, що виявляють фармакологічну дію [18-21].

Вивченню біологічної активності органодиніофосфатів металів присвячені роботи [22-24]. Для дослідження рістрегулюючої активності [22] синтезовані металокомплекси загальної формули [23, 24]:

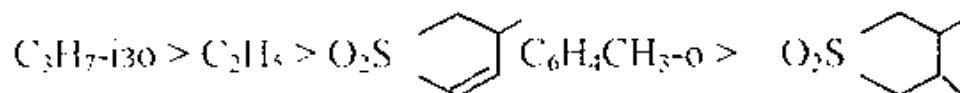


де R: C₂H₅, C₄H₉-ізо, C₆H₁₁-цикло, C₆H₄CH₃-о, C₆H₄C₁₂H₂₅-о.

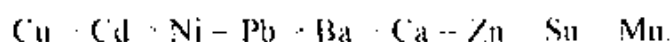


M: Ba, Ca, Cu, Zn, Ni, Co, Cd, Pb, Sn, Mn

Встановлено, що більшість речовин в концентрації 0.01% інгібують ріст рослин. Коренева система більш чутлива до дії препаратів, ніж надземна. Деякі металокомплекси мають вищий інгібуючий ефект ніж відомий регулятор росту - гідратид малеїнової кислоти. За ступенем зменшення інгібуючої активності ліганду на проростки пшениці їх можна розташувати в такий ряд заміників R в лігандах:

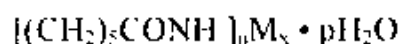


Вплив металу на інгібуючу активність зменшується в ряду:



Виявлена також фунгіцидна активність одержаних металокомплексів [23,24].

Проведені також систематичні дослідження по вивченню біологічних властивостей металокомплексних сполук на основі капролактаму загальної формули [25,26]:



де M: Cu, Co, Ni, Ba, Zn, Mn, Co, Sn, Fe;

X: 2Cl⁻, SO₄²⁻; n = 1,2,3; p = 0,1,2.

Як тест-об'єкт використані проростки пшениці. Знайдено, що рістрегулююча активність препаратів суттєво залежить від концентрації та природи металу. При концентрації 0.01% інгібуюча активність зменшується в ряду:



При концентрації 0.001% кобальтовий, кадмієвий, барієвий та цинковий комплекси виявляють стимулюючу активність. Досліджена і фунгіцидна дія цих речовин.

Як гербіциди запропоновані [27] похідні α-амінокислот, які ефективні проти багаторічних бур'янів і інгібують розвиток різноманітних видів чагарників. Складовими компонентами цих сполук є іони Na⁺, K⁺, Li⁺, Mg²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺.

Аналогічну дію спричиняє марганцевий комплекс 2-аміно-4-метилфосфіномаєляної кислоти [28].

Авторами [29] одержані координаційні сполуки 4-фенілтіоуреїдосаліцилової кислоти з Na⁺, K⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ та Cd²⁺. Одержані металокомплекси вивчені на гербіцидну та

місяця і більше. Перевагою цих комплексів є легкість транспортування і слабкі координаційні властивості. Вони можуть бути використані також у суміші з іншими гербіцидами (похідними сечовини, триазину, феноксиалканкарбонових кислот тощо) [40]. Комплекси перехідних металів з амідом нікотинової кислоти [41] виявляють рістрегулюючі властивості.

Запатентований [42] кобальтовий металокомплекс на основі гексаметилентетрааміну та диметилсульфоксиду, який проявляє властивості регулятора росту і розвитку потіону. Досліджено також вплив подібних металокомплексів на врожайність рису, томатів, багачевих культур [43] та цукрового буряку [44]. Встановлена і незначна фунгіцидна активність одержаних комплексів металів.

Автори [45] провели порівняння біологічної активності великої кількості комплексів платинових металів з азото-, сірко- та кисневмісними органічними лігандами (аміноспиртами, заміщеними кумарину, піролізону, тіоциклогексану тощо). Це дало змогу виявити малотоксичні сполуки з вираженою антифаговою активністю, дослідити їх протипухлинну дію та вивчити взаємодію з ДНК та її структурними фрагментами: пуриновими і піримідиновими основами і нуклеотидами. Одержані результати важливі для розуміння інгібуючої дії металокомплексів на ДНК. Серед одержаних сполук знайдені також речовини з фунгіцидною та рістрегулюючою активністю.

На основі проведеного аналізу літератури можна зробити висновок, що для синтезу та спрямованого пошуку гербіцидів та рістрегулюючих препаратів мають перспективу саме металокомплексні сполуки перехідних, постперехідних та неперехідних металів з органічними лігандами.

ЛІТЕРАТУРА

1. Груздев Г.С. Химическая защита растений. Москва: Агропромиздат, 1987.- 425 с.
2. Бовыкин Б.А., Карцев В.Г., Омельченко А.М. и др. Бионеорганическая химия защиты растений. Днепропетровск, 1991.- 284 с.
3. Попа Д.П., Кример М.З., Кучкова Л.И. Применение регуляторов роста в растениеводстве. Казань: Штиница, 1981.- 142 с.
4. Калинин Ф.Л. Застосування регуляторів росту в сільському господарстві. Київ: Урожай, 1989.- 165 с.
5. Баскаков Ю.А. Новые гербициды и регуляторы роста растений. // Журн. ВХО Д.И. Менделеева - 1984.- 29 (1).- С. 22.
6. Калинин Ф.Л., Мережинский Ю.Г. Регуляторы роста. Киев: Наукова думка, 1965, - 406 с.
7. Мельников Н.Н., Баскаков Ю.А., Бокарев К.С. Химия гербицидов и стимуляторов роста растений. Москва: Хим лит., 1954.
8. Бондарев Л.Г. Ландшафты, металлы и человек. Москва: Мысль, 1976.
9. Школьник М.Я., Макарова Н.А. Микроэлементы в сельском хозяйстве. Москва-Ленинград: Колос, 1957.
10. Катыльмов М.В. Микроэлементы и микроудобрения. Ленинград-Москва: Колос, 1965.
11. Катыльмов М.В. Микроэлементы и микроудобрения. Москва: Химия, 1965
12. Суховєєв В.В., Прищавко С.О., Пономаренко С.П. та ін. Вивчення впливу мікроелементів на ріст і розвиток проростків пшениці/ Проблеми ботаніки і мікології на порозі третього тисячоліття.- Тези доп. X з'їзду Укр. ботанічного товариства. Полтава, 1997.- С. 251.
13. Сенченко Г.Г., Суховєєв В.В., Ковтун Г.О. Вивчення впливу біометалів на ріст і розвиток рослин./ Проблеми ботаніки і мікології на порозі третього тисячоліття.- Тези доп. X з'їзду Українського ботанічного товариства. Полтава, 1997.- С. 250.
14. Суховєєв В.В., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.О. Вплив природи металу на біологічні властивості сульфолано- та сульфолановмісних металокомплексів // Досягнення сучасної

- фармацеї в медичну практику.- Тези доп. науково-практичної конф.- Харків, 1996. - С. 79.
15. Суховсєв В.В., Сенченко С.Г., Москаленко О.В. Біологічна активність сульфолановмісних комплексів: вплив природи металу та лігандного оточення. // Тези доп. XVII Української конференції з орг. хімії.- Харків, 1995. - Ч.3.- С. 614.
 16. Суховсєв В.В., Сенченко С.Г., Ковтун Г.О. Вивчення впливу природи ліганду на біологічні властивості сульфолано- та сульфолановмісних металокомплексів.// Тези доп. науково-практичної конф. "Досягнення сучасної фармацеї в медичну практику".- Харків, 1996.- С. 78.
 17. Суховсєв В.В., Сенченко С.Г., Ковтун Г.О. Рістрегулююча активність металокомплексних сполук на основі β -похідних 3-тіолан-1,1-диоксиду.// Актуальні питання природознавства.- Ніжин: НДП, 1995.- С. 129-132.
 18. Суховсєв В.В., Сенченко С.Г., Ковтун Г.О. Металокомплексні сполуки на основі сульфолановмісних азометинів та їх практично-корисні властивості. / Тез. доп. XIV Української конференції з неорганічної хімії.- Київ, 1996.- С. 114.
 19. Суховсєв В.В., Сенченко С.Г., Ковтун Г.О. Синтез та вивчення деяких властивостей сульфолановмісних азометинів. / Тез. доп. XIV Української конференції з органічної хімії.- Тернопіль, 1992. - С. 232.
 20. Сенченко С.Г., Суховсєв В.В., Ковтун Г.А. Сульфолансодержащие дитиокарбаматы металлов в качестве химических средств защиты растений. / Тез. докл. науч.-практ. конф. "Перспективы создания экологически безопасных регуляторов роста растений, средств защиты и технологии их применения в производстве сельскохозяйственной продукции".- Киев, 1992. - С. 36.
 21. Сенченко С.Г. Синтез, ангиокислювальні та біологічні властивості комплексів металів з похідними 3-тіолан-1,1-диоксиду. - Дис. канд. хім. наук, БОИХ НАНУ.- Київ, 1993.- 165 с.
 22. Москаленко О.В., Сенченко С.Г., Суховсєв В.В. Синтез і вивчення рістрегулюючої дії органодиніофосфорних кислот та їх солей / Тез доп. XVII Української конф. з орг. хімії.- Харків, 1995.- Ч.3.- С. 560.
 23. Суховсєв В.В., Ковтун Г.О., Москаленко О.В. Синтез та вивчення біологічної активності органодиніофосфатів металів. // Тези доп. науково-практичної конф. "Досягнення сучасної фармацеї в медичну практику".- Харків, 1996.- С. 76.
 24. Суховсєв В.В., Ковтун Г.О., Москаленко О.В. Вивчення біологічної активності органодиніофосфатів металів. // Наукові записки НДП ім. М.В.Гоголя. - Т. XVI. - Вип. 1.- Ніжин, 1996. - С. 31.
 25. Суховсєв В.В., Ковтун Г.О., Прицлавко С.О. Синтез та дослідження біологічної активності сполук на основі капролактаму. // Тези доп. науково-практичної конф. "Досягнення сучасної фармацеї в медичну практику".- Харків, 1996.- С. 77-78.
 26. Прицлавко С.О., Лофицька Л.М., Суховсєв В.В. Синтез та дослідження біологічної активності сполук на основі капролактаму. // Вісник наукового товариства НДП. - Ніжин, 1997. - С. 37.
 27. Такэмацу Тэцуо, Тикаути Сэйто, Тамибана Кунитака и др. 2-Амино-4-метилфосфиномасляная кислота // Заявка 54-92628 Японии. Опубл. 23.07.79.- РЖХим., 1980, 140337.
 28. Такэмацу Тэцуо, Тикаути Сэйто, Тамибана Кунитака и др. 2-Амино-4-метилфосфиномасляная кислота // Заявка 54-92627 Японии. Опубл. 23.07.79.- РЖХим., 1980, 170325.
 29. Vassilev G.N., Karaivanova V.G., Minassian M.L., Petrova A.S. Synthesis and biological activity of some metal coordination compounds of the 4-phenylthioureidosalicylic acid. // Докл. Болг. АН. 1992.-45.- № 10.- С. 95.
 30. А.М.Ленточкин А.М., Сенгеков В.В., Ковриго Н.М. Исследование биологической активности комплексов двухвалентного кобальта и никеля с азот- и серусодержащими

- лигандами. // Тез. докл. XVII Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. - Минск, 1990. - Ч.4. - С. 629.
31. Pat. 4599412 USA, Publ. 08.07.86, РЖХим., 1987, 50450.
32. Pat. 655103 Швейцария, Publ. 27.03.86, РЖХим., 1986, 240431.
33. Pat. 4462821 USA, Publ. 31.07.84, РЖХим., 1985, 120480.
34. Азизкулова О.А., Аминдтанов А.А., Салимов Н.С. Синтез и исследование координационных соединений молибдена (V) с N- и S-содержащими органическими лигандами. // Тез. докл. рег. совещ. по хим. реактивам. - Ташкент, 1990. - Т.2. - С. 104.
35. Lozonson S. // J. Protozool. 1960. - 7 (2) - P. 289.
36. Vassilev G.N. // Докл. Болг. АН. 1982. - 35 (12) - С. 1717.
37. Pat. 1555576 Великобритания, Publ. 14.11.79, РЖХим., 1980, 130379.
38. Caramozza R., Cereti Mazza M.T., De cicco L. Studio sulla preparazione e l'attività di complessi di metalli con leganti organici eteroatomici. // Boll. Soc. ital. biol. ser., 1990. - V. 66. - N8. - P. 717-724.
39. Заявка 2739352 ФРГ. Опубл. 15.03.79, РЖХим., 1980, 150330.
40. Pat. 1231394 Великобритании, Publ. 12.05.71, РЖХим., 1971, 221755.
41. Азизов М.А. О комплексных соединениях некоторых микроэлементов с биоактивными веществами. - Ташкент: Фап, 1969.
42. Имапакунов Б.И., Токтоматов Т., Бердиев А. Тетрадиметилсульфоксигексаметилтетраминбисдихлорид кобальта (II), проявляющий свойства регулятора роста и развития растений табака. А.с. 1415743 СССР, Опубл. 30.06.90. Биол. изобр., 1990. (24).
43. Сенченко Г.Г., Суховеев В.В., Коцера П. та ін. Синтез та дослідження нових регуляторів росту рослин на основі гексаметилтетраміну. // Тез доп. XVII Української конференції з органічної хімії. - Харків, 1995. - Ч.3. - С. 559.
44. Суховеев В.В., Борейко В.К., Ковтун Г.А. и др. Синтез и рострегулирующая активность металлокомплексов на основе уротропина. // Тез. докл. научно-практ. конф. "Перспективы создания экологически безопасных регуляторов роста растений и технологии их применения в производстве сельскохозяйственной продукции. - Киев, 1992. - С. 17.
45. Шебалдова А.Д., Рыженко Л.М., Большинскова Т.А. и др. Биологически активные комплексы платиновых металлов с N-, O- и S-содержащими лигандами. // Тез. докл. регионального совещания по химическим реактивам. - Ташкент, 1990. - Т.2. - С. 50.

Є.Я. Кудрик, П.М. Горбовий, Б.Д. Грищук

УДК 547.53:311.37

О-БУТИЛ(ВО-БУТИЛ)ДИТИОКАРБОНАТОАРИЛОВАННЯ АЛІЛІЗОТІОЦАНАТУ

Алілізотіоціанат в реакції аніонарилового практично не вивчений [1]. Описана раніше реакція ізотіоціанатоарилового [2] веде до утворення 1-феніл-2,3-дизотіоціанатопропану. Відомо, що похідні ізотіоціанатопренатів є фізіологічно активними речовинами і знаходять застосування в медицині як лікувальні препарати [3]. Авторами роботи [2] зокрема встановлено, що продукт ізотіоціанатоарилового алілізотіоціанату володіє високою антимікробною активністю у відношенні до дріжджевих мікроорганізмів, що свідчить про перспективу його похідних як основ для створення ефективних антимікробних препаратів широкого спектру дії. Крім того, наявність ізотіоціанатної групи робить можливим широке використання похідних ізотіоціанатопропанів як синтонів у синтезі тіосечовин різноманітної будови [4]. Один з напрямків був реалізований нами в роботі [5], де було показано, що при взаємодії 1-арил-2-ізотіоціанато-3-бутенів з аміаком, метиламіном і диетиламіном утворюються невідомі раніше N-(1-арил-