

АКТИВАТОРЫ ПРОРАСТАНИЯ СЕМЯН ОЗИМОЙ ПШЕНИЦЫ НА ОСНОВЕ АМИДОВ ПОЛИЗАМЕЩЁННОЙ АМИНОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Тлехусеж М.А.¹, Тюхтенёва З.И.¹, Ненько Н.И.²

¹ФГБОУ ВПО "Кубанский государственный технологический университет", Краснодар, Россия (350072, Краснодар, ул. Московская, 2), e-mail: k-obh@kubstu.ru

²Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский институт садоводства и виноградарства, Краснодар, Россия (350901, Краснодар, ул. 40 лет Победы, 39), e-mail: kubansad@kubannet.ru

Осуществлен синтез замещенных аналогов синтетического фитогормона индолилмасляной (индолилбутановой) кислоты-гидробромидов 3-[N-(3-карбоксыпропилен)бензиламино]-4-гидрокси-N-бензилбутанамидов и 3-[N-(этоксикарбонилметил)бензиламино]-4-гидрокси-4-N-бензилбутанамидов, а также полизамещённой тиомочевины – полученных из 3- бензиламино-4-гидрокси-N-бензилбутанамидов. Синтезированные соединения исследованы на ростстимулирующую активность на семенах озимой пшеницы сорта Дея. Установлено, что испытанные вещества в диапазоне концентраций с массовой долей 0,01–0,0001% проявляют свойства регуляторов роста семян озимой пшеницы. Тиомочевина в интервале концентраций от 0,005 до 0,0001 мас. % ингибирует рост корней и усиливает развитие побега относительно контроля, что позволяет предположить у этого вещества гербицидную активность. Гидробромиды обладают более высокой рострегулирующей активностью, чем полизамещённая тиомочевина, что позволяет рекомендовать их в качестве средств, улучшающих посевные качества семян озимой пшеницы.

Ключевые слова: аминогидроксибутанамиды, регуляторы роста растений, активаторы прорастания, тиомочевина.

ACTIVATORS SEED GERMINATION OF WINTER WHEAT AMIDE OF POLYSUBSTITUTED AMINOBUTYRIC ACID

Tlekhusezh M.A.¹, Tyukhteneva Z.I.¹, Nenko N.I.²

¹Kuban state technological university, Krasnodar, Russia (350072, Krasnodar, street Moscovskaya, 2), e-mail: k-obh@kubstu.ru

²North-Caucasian zonal research institute of horticulture and viticulture, Krasnodar, Russia (350901, Krasnodar, street 40 years of Victori, 39), e-mail: kubansad@kubannet.ru

The synthesis hydrobromide 3-[N-(3-hydroxypropylene) benzylamino]-4-hydroxy-N-benzylbutanamides and 3-[N-(ethoxycarbonylmethyl)benzylamino]-4-hydroxy-N-benzylbutanamides, and thiourea based polysubstituted previously prepared 3-benzylamino-4-hydroxy-N-benzylbutanamides which simulates the structure of a substituted 3-aminobutyric acid analog somewhat structurally synthetic phytohormones - IBA (indolylbutane) acid. The synthesized compounds were studied on growth-stimulating activity on the seeds of winter wheat Deya-variety. It was found that the tested substances in the concentration range with a mass fraction 0,01-0,0001% exhibit the properties of growth regulators of wheat seeds. Thiourea in the concentration range from 0.005 to 0.0001 wt. % Inhibit root growth and shoot development increases compared to control, suggesting that this substance herbicidal activity. Hydrobromide have higher growth-regulatory activity than thiourea polysubstituted that allows to recommend them as a means of improving the quality of sown seeds winter wheat.

Keywords: aminohydroxybutanamides, plant growth regulators, activators of sprouting, thioureas.

В настоящее время одним из важных компонентов современных технологий возделывания сельскохозяйственных культур являются регуляторы роста растений, которые применяются в малых дозах. Они стимулируют рост и развитие растений, а также способствуют увеличению их продуктивности [1]. Зачастую в подобных им по действию препаратах применяется индолилмасляная (индолилбутановая) кислота. Её можно рассматривать как дешёвый синтетический аналог природного фитогормона –

индолилуксусной кислоты (ИУК), но обладающий значительным преимуществом по сравнению с последней [2]. На практике индолилмасляная кислота широко используется для стимулирования процессов корнеобразования.

Влияние биологически активных веществ на растение на ранних стадиях онтогенеза зависит не только от применяемой концентрации и способа обработки семян, но и от состояния их зародыша, проницаемости покрова семени и других факторов. До сих пор продолжается активный поиск перспективных соединений, превосходящих ИУК по ростостимулирующему действию.

В связи с этим создание и изучение в качестве рострегуляторов новых препаратов ряда функционально замещенной бутановой (масляной) кислоты является актуальной задачей. Исследования, проведенные нами ранее, показали, что подобные вещества проявляют свойства стимулятора роста плодовых и зерновых культур (на озимой пшенице, яровом ячмене и просе) при проведении исследований, как в лабораторных, так и в полевых условиях [3,4].

Цель исследования

Цель работы – получение и изучение в качестве рострегуляторов новых недоступных другим путём соединений ряда функционально замещенной бутановой (масляной) кислоты. Синтез осуществлен на основе полученного ранее 3-N-бензиламино-4-гидрокси-N-бензилбутанамида **1** [5]. Синтезированные вещества моделируют строение синтетического фитогормона – индолилмасляной (индолилбутановой) кислоты и обладают потенциальными свойствами регуляторов роста зерновых культур.

Материал и методы исследования

Получение 3-N-бензиламино-4-гидрокси-N-бензилбутанамида **1** описано нами ранее [5]. Алкилированием аминогруппы соединения **1** α-броммасляной кислотой и этиловым эфиром α-бромуксусной кислоты синтезированы соли: гидробромид 3-[N-(3-карбоксыпропилен)бензиламино]-4-гидрокси-N-бензилбутанамида **2** и гидробромид 3-[N-(этоксикарбонилметил)-бензиламино]-4-гидрокси-4-N-бензилбутанамида **3** соответственно при кипячении в этилацетате. Целевые продукты выделены с выходами 46 и 55 %.

Тиомочевину **4** с выходом 97 % получали в результате взаимодействия вещества **1** с аллилизотиоцианатом в ацетоне при комнатной температуре (схема).

Схема



где R= CH₂C₆H₅; X : -CH(COOH)CH₂CH₃ (**2**), -CH₂COOC₂H₅ (**3**),
-C(=S)NHCH₂CH=CH₂ (**4**)

Получение гидробромида 3-[N-(3-карбоксопропилен)бензиламино]-4-гидрокси-N-бензилбутанамида (2). При легком подогревании растворили 4,42 г 3-бензиламино-4-гидрокси-N-бензилбутанамида (**1**) и 2,48 г α-броммасляной кислоты в 100 см³ этилацетата, кипятили 1 ч и оставили на ночь. Получили вязкий осадок, который растворили в этаноле и переосадили серным эфиром. Выпавший бесцветный осадок отфильтровали и промыли на фильтре серным раствором. Выделили 3,17 г (46 %) указанного соединения.

Получение гидробромида 3-[N-(этоксикарбонилметил)бензиламино]-4-гидрокси-N-бензилбутанамида (3). В круглодонной колбе растворили 6,81 г этилового эфира α-бромуксусной кислоты и 12,15 г 3-бензиламино-4-гидрокси-N-бензилбутанамида (**1**) в 150 см³ смеси этилацетат – хлороформ (1:1), кипятили 2 ч с обратным холодильником и оставляли на ночь. Выпавшие кристаллы отделили фильтрованием и промыли на фильтре этилацетатом и серным эфиром. Получили 10,42 г (55 %) целевого продукта.

Получение N-бензил-3-(3-аллил-1-бензилтиоуреидо)-4-гидроксибутанамида (4). К раствору 5,96 г (0,02 моль) 3-бензиламино-4-гидрокси-N-бензилбутанамида (**1**) в 50 см³ ацетона прибавляли по каплям 1,98 г (1,95 см³, 0,02 моль) аллилизотиоцианата. Реакционную смесь выдерживали 16 часов при комнатной температуре. Выпавший осадок целевого продукта 2.24 отфильтровывали и перекристаллизовывали из бензола. Выход 7,70 г (0,019 моль) (97 % от теоретического).

Характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики замещённых бутанамидов 2 - 4

Соединение	Брутто-формула	Rf *	Т пл., °С	Выход, %	ИК спектр, см ⁻¹ **			
					ν (NH, OH)	δ (NH)	ν (C=O), ν (C=S)	ν (Ar)
2	C ₂₁ H ₂₈ N ₂ O ₄ Br	-	119-120	46	3440, 3175, 2690	2700, 1530	1755, 1710, 1640	3080, 3060, 1571
3	C ₂₂ H ₂₉ N ₂ O ₄ Br		122-123	55	3170	2690	1740, 1660, 1640	3080, 3060, 1580
4	C ₂₂ H ₂₇ N ₃ O ₂ S	0,33	106-107	97	3320, 3440	1530	1650, 1290	3050, 1585, 1600

								%		%
Контроль- вода	0,0	94	2,71	-	2,56	-	1,83	-	1,85	-
Контроль раствор ДМСО	0,01	94	2,58	-4,8	2,44	-4,7	1,75	-4,4	1,81	-2,2
Гибберел- лин	0,001	99	3,43	26,6	2,73	6,6	2,21	26,3	2,08	12,4
Соедине- ние 1	0,005	98	3,28	27,1	3,07	25,8	2,39	36,6	2,92	57,8
Соедине- ние 2	0,01	94	3,11	20,5	2,89	18,4	2/22	26,9	1,93	6,6
	0,005	98	3,12	20,9	3,41	39,7	2,61	49,1	2,01	11,0
	0,001	96	3,71	43,8	3,84	57,4	2,56	46,3	2,51	38,7
	0,0005	98	3,90	51,2	3,87	58,6	2,67	52,5	2,57	42,0
	0,0001	98	3,63	40,7	3,71	52,1	1,90	8,9	2,54	40,3
Соедине- ние 3	0,01	96	3,50	35,7	2,46	-0,8	1,78	1,7	2,30	27,1
	0,005	94	3,38	31,0	2,44	-	2,14	22,3	2,28	25,9
	0,001	96	4,01	55,4	3,87	58,6	2,88	64,6	2,89	59,7
	0,0005	96	3,22	24,8	3,33	36,5	2,09	19,4	2,26	24,9
	0,0001	96	3,44	33,3	2,37	-2,9	2,38	36,0	2,03	12,2
Соедине- ние 4	0,01	98	3,13	21,3	1,89	18,4	2,27	29,7	2,27	25,4
	0,005	96	2,93	13,6	2,20	-9,8	1,91	9,1	1,88	3,9
	0,001	98	2,78	7,8	1,72	-29,5	1,81	3,4	1,65	-8,8
	0,0005	98	2,98	15,5	1,93	-20,9	1,90	8,6	1,68	-7,2
	0,0001	95	2,95	14,3	2,06	-15,6	1,88	7,4	1,71	-5,5
НСР _{0,95}		0,9	0,22		0,39		0,18		0,21	
P _{0,95}		0,9		6,6		13,9		8,5		9,66

Проведённые исследования позволили установить, что испытанные вещества в диапазоне концентраций с массовой долей 0,01-0,0001 % проявляют свойства регуляторов роста, активируя прорастание семян озимой пшеницы.

Соединение **2** в оптимальной ростстимулирующей дозе 0,0005 мас. % увеличивает энергию прорастания семян на 4 %, длину побеговой системы 7-дневных проростков – на 51,2 %, длину корней проростков на 58,6 % и их массу – на 52,6 и 42,0 % соответственно, в сравнении с контролем.

Соединение **3** в оптимальной ростстимулирующей дозе 0,001 мас. % увеличивает энергию прорастания семян на 2 %, длину побеговой системы 7-дневных проростков – на 55,4 %, длину корней проростков на 58,6 % и их массу – на 64,6 и 59,7 % соответственно, в сравнении с контролем.

Тиомочевина **4** в оптимальной ростстимулирующей дозе 0,01 мас. % увеличивает энергию прорастания семян на 4 %, длину побеговой системы 7-дневных проростков – на 21,3 %, длину корней проростков на 18,4 % и их массу – на 29,7 и 25,4 % соответственно, в сравнении с контролем. В то же время для соединения **4** в меньших концентрациях в интервале от 0,005 до 0,0001 мас. % можно предположить гербицидную активность, что

подтверждается ингибированием роста корней и более активным ростом побега относительно контроля.

Следовательно, гидробромиды **2** и **3** обладают высокой рострегулирующей активностью, что позволяет рекомендовать их в качестве средств, улучшающих посевные качества семян озимой пшеницы сорта Дея [7,8].

Выводы

Таким образом, нами предложены простые методы получения новых соединений: гидробромида 3-[N-(3-карбоксивпропилен)бензиламино]-4-гидрокси-N-бензилбутанамида (**2**), гидробромида 3-[N-(этоксикарбонилметилден)бензиламино]-4-гидрокси-N-бензилбутанамида (**3**) и N-бензил-3-(3-аллил-1-бензилтиоуреидо)-4-гидроксибутанамида (**4**), которые проявили свойства регуляторов роста на семенах озимой пшеницы. Соли **2** и **3** оказались эффективными активаторами прорастания семян пшеницы и могут найти применение в практике сельского хозяйства для улучшения посевных качеств семян пшеницы и повышения жизнеспособности всходов. С учетом того, что эти вещества устойчивы на воздухе, хорошо растворимы в воде и легко синтезируются, возможно использование их в качестве стимуляторов роста озимой пшеницы в случае успешного проведения полевых испытаний.

Список литературы

1. Кулаева О.Н., Кузнецов В.В. Новейшие достижения и перспективы изучения механизма действия фитогормонов и их участия в сигнальных системах целого растения // Вестник РФФИ. – 2004. – № 2. – С. 12-26.
2. Романов Г.А., Медведев С.С. Ауксины и цитокинины в развитии растений. Последние достижения в исследовании фитогормонов // Физиология растений. – 2006. – Т.53, № 2. – С.309-319.
3. Тюхтенева З.И., Хвостова И.В., Бадовская Л.А. Влияние солей 3-бензиламино-N-бензилбутанамида на прорастание семян у плодовых культур и развитие проростков // Агрехимия. – 2002. – № 6. – С. 72-75.
4. Тюхтенева З.И., Челлар Н.С., Бадовская Л.А. Изучение рострегулирующей активности солей 3-бензиламино- N-бензилбутанамида на зерновых культурах // Агрехимия. – 2006. – № 9. – С. 42-45.
5. Тлехусеж М.А., Тюхтенёва З.И., Бадовская Л.А. Исследование в ряду замещённых бутан- и бутенолидов. XI. Реакция 2-бутенолида с аминами и синтез на основе её продуктов новых замещённых 1,3-оксазолидинов // Журн. орган. химии. – 1996. – Т.32, № 7. – С.1070-1075.

6. Тюхтенёва З.И., Бадовская Л.А., Тлехусеж М.А., Ненько Н.И. Активатор прорастания семян озимой пшеницы, повышающий устойчивость проростков к водному стрессу // Патент России № 2373709.2009. Бюл. № 33.

7. Тюхтенёва З.И., Бадовская Л.А., Ненько Н.И. Гидробромид 3-[N-(3-карбоксивопропилен)бензиламино]-4-гидрокси-N-бензилбутанамида, проявляющий стимулирующую рост активность на семенах пшеницы // Патент России № 2374222.2009. Бюл. № 33.

8. Тюхтенёва З.И., Бадовская Л.А., Ненько Н.И. Гидробромид 3-[N-(этоксикарбонилметилден)бензиламино]-4-гидрокси-N-бензилбутанамида, проявляющий противомикробную активность и свойства стимулятора прорастания семян пшеницы // Патент России № 2374223.2009. Бюл. № 33.

Рецензенты:

Волгин В.В., д.с.-х.н., доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории селекции гибридного подсолнечника отдела подсолнечника ФГБНУ ВНИИМК, г. Краснодар;

Рувинский О.Е., д.х.н., профессор кафедры химии, метрологии и стандартизации, ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет», г. Краснодар.