

УДК 541.49:577.15/17:632.954

## ГЕРБІЦІДНА ТА РІСТРЕГУЛЮЮЧА АКТИВНІСТЬ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ МЕТАЛОКОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

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

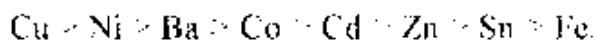
На даний час великого значення як біологічно активні речовини, що збільшують врожайність сільськогосподарських культур, набувають металокомплексні сполуки [2]. Вони включають іони перехідних і неперехідних металів і фізіологічно активні ліганди. Виключне місце серед них займають біокоординаційні сполуки,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

Короткий огляд досягнень гербіцидної та рістрегулюючої активності гетероциклічних металокомплексних сполук - метацеї 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, бавовнику та сприяє покращенню якості сільськогосподарської продукції. При взаємодії міді з фосфором зменшується надходження цаліза в рослину. Це приводить до хлорозу [10].

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

Застосування комплексоутворювачів 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:

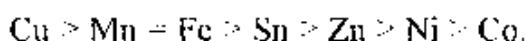


Зменшення концентрації з 0,01% до 0,001% речовини посилює стимулюючу активність.

Для вивчення впливу біометалів на ріст і розвиток однодольних та двудольних рослин пам'ї [13-17] синтезовані та досліджені сульфолановмісні (L) металокомплекси загальної формули  $\text{ML}_2$ ,

де M: Cu, Co, Ni, Mn, Zn, Sn, Fe, Cd, Sn, Pb.

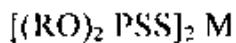
Тест-об'єктом використані проростки крес-салату та ішениці. Встановлено, що більшість синтезованих металокомплексів виявляють інгібуючу дію на рослини, яку можна представити таким рядом металів [13]:



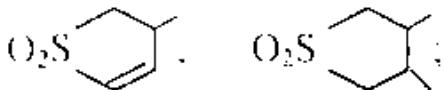
Дослідження сульфолановмісних карбоксилатів, азометинів, дигікарбаматів показали, що лігандне оточення суттєво впливає на біологічні властивості металокомплексів. Встановлено, що ряд одержаних речовин виявляють фунгіцидну, антивірусну та антибактеріальну дію [14-16]. Досліджені залежність рістрегулюючої 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].

Вивченю біологічної активності органодигіофосфатів металів присвячені роботи [22-24]. Для дослідження рістрегулюючої активності [22] синтезовані металокомплекси загальної формулі [23, 24]:

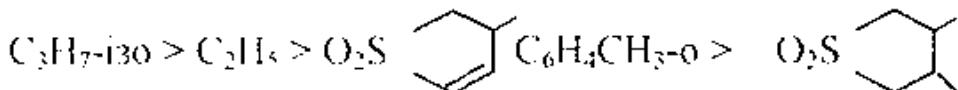


де R: C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-ізо, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-цикл, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-o, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-o,

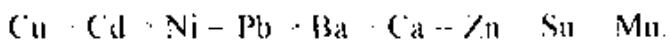


M: Ba, Ca, Cu, Zn, Ni, Co, Cd, Pb, Sn, Mn

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 - гідразид малейнової кислоти. За ступенем зменшення інгібуючої активності ліганду на проростки пшениці їх можна розташувати в такий ряд замісників R в лігандах:

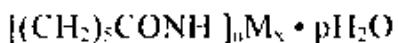


Вплив металу на інгібуючу активність зменшується в ряду:



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

Проведені також систематичні дослідження по вивченю біологічних властивостей металокомплексних сполук на основі катролактаму загальної формулі [25,26]:



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

X: 2Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 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. Досліджені і фунгіцидна дія цих речовин.

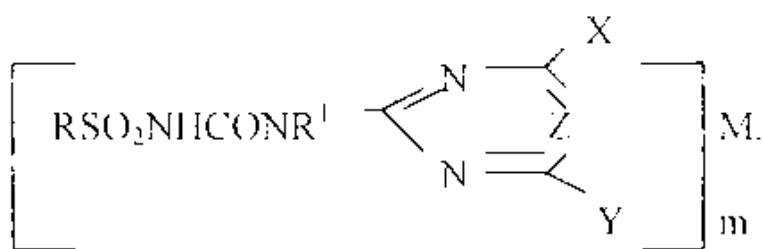
Як гербіциди зацікленовані [27] похідні *a*-амінокислот, які ефективні проти багаторічних бур'янів і інгібують розвиток різноманітних видів чагарників. Складовими компонентами цих сполук є іони Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>.

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

Авторами [29] одержані координатні сполуки 4-фенілтіуреїдосаліцилової кислоти з Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> та Cd<sup>2+</sup>. Одержані металокомплекси вивчені на гербіцидну та

рістрегулюючу активність. Як тест-об'єкти використані проростки пшениці та огірків. Порівняно з N-3,4-дихлорфеніл-N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-диметилсечовиною (ліуроном) мідна сіль характеризується більш високою селективною активністю. Вона виявляє вину цитокінінову активність в *Amaranthus* - біопробі при порівнянні з непуриновим стандартом N,N-дифеїлтіосечовиною.

Авторами [30] дослідженні біологічні властивості комплексів Co<sup>2+</sup> та Ni<sup>2+</sup> з роданином амонію, сечовою, тіосечовою та іх похідними на проростках кукурудзи, ячменю, овсу та гороху, хлорококових водоростях і парамеції. Встановлено, що сечовинні комплекси пригнічують життєдіяльність парамеції та хлорококових водоростей в концентраціях від 0,05 до 2%. Комплекси кобальту спричиняють стимулюючу дію на коренеутворення однодольних та дводольних рослин. Сульфаттіосечовини загальної формул:



де R: Ar; Z: CH, N; X,Y: CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>; m = 1-3;

M: Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> та інші перехідні метали запатентовані [31] як регулятори росту і гербіциди. Похідні азолів виявляють також фунігіциду дію [32].

Авторами [33] запатентовані заміщені тіосемикарбазиди, які можуть бути використані як регулятори росту рослин, що стимулюють ріст бобів, сої та плодів томатів. Молібденовий комплекс з 1-метил-2-меркалтоімідазолом та ацетилтіосемикарбазидом виявляє помірну фізіологічну дію на вегітативність та сперію проростання насіння пшениці та гороху [34].

Якщо до складу металокомплексу входять життєвенно необхідні метали, то токсичність дії зі складу може знижуватись. Так, автори роботи [35] спостерігали послаблення дії гербіциду амітролу (3-аміно-1,2,4-триазолу) на вищі рослини при введенні іонів Mg<sup>2+</sup> чи Fe<sup>2+</sup>. На думку авторів, це може бути пов'язано з утворенням хелатів, які впливають на умови росту рослин. Іони Mg<sup>2+</sup> і Fe<sup>2+</sup> є активаторами ферментативних систем і тому зменшують інгібування амітролом фосфорилази в рослинах.

Введення токсичного металу в металокомплекс може спричинити гальмування росту або загибел рослини. Так, комплекси Cu з бензімідазолом і бензтриазолом загальної формули CuI<sub>4</sub>X<sub>2</sub> (де X - кислотний залишок) по своїй активності перевинувають ліурон і виявляють себе як гербіциди загальної дії. В мінімальних концентраціях препарат стимулює ріст пшениці [36].

Запатентовані [37] регулятори росту рослин загальної формули XCH(R)COR<sup>1</sup> (де X: імідазоліл або 1,2,4-триазоліл-2; R: алкеніл, алкініл, аралкіл, аралкеніл; R<sup>1</sup>: циклоалкіл, алькіл, галоїдалкіл), а також солі та металокомплекси. В концентрації 40/л вони уповільнюють ріст сої, томатів, бавовнику тощо; викликають інтенсифікацію зеленого забарвлення листків, кущіння, а також інгібують анікальні тканини. Авторами [38] синтезовані комплекси міді, цинку кобальту, та арсеніту з бензтриазолом, 5-метилю-та 2-метилтриазолом, що виявляють гербіциду здатність, а деякі з них - і антимікробну. В патенті [39] повідомляється, що подібні металокомплекси в дозі 3-12 кг/га зменшують висоту стебла пшениці, ячменю і ріпаку.

Гербіцидну активність мають також комплекси ряду перехідних металів з діпіридилпевіми солями. В дозі 0,2 кг/га препарати мають активність подібну до активності гербіциду параквату, але вона зберігається, на відміну від останнього, протягом

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

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

Автори [45] провели порівняння біологічної активності великої кількості комплексів платинових металів з азото-, сірко- та кисневмісними органічними лігандами (аміносніртами, 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. Кишинев: Штииница, 1981.- 142 с.
4. Калинін 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. Калинін Ф.Л., Мережинский Ю.Г. Регуляторы роста. Київ: Наукова думка, 1965.- 406 с.
7. Мельников Н.Н., Баскаков Ю.А., Бокарев К.С. Химия гербицидов и стимуляторов роста растений. Москва: Химлит, 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. Каталымов М.В. Микроэлементы и микроудобрения. Ленинград-Москва: Колос, 1965.
11. Каталымов М.В. Микроэлементы и микроудобрения. Москва: Химия, 1965
12. Суховєєв В.В., Припливко 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. Х з'їзду Українського 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. Х 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 сульфоленовмісних металокомплексів // Досягнення сучасної

- фармацеї в медичну практику.- Тези доп. науково-практичної конф.- Харків, 1996. - С. 79.
- 15.Суховєев 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.Суховєев 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.Суховєев В.В., Сенченко С.Г., Ковтун Г.О. Регулююча активність металокомплексних сполук на основі  $\beta$ -похідних З-тіолан-1,1-диоксиду.// Актуальні питання природознавства.- Ніжин: НДПІ, 1995.- С. 129-132.
- 18.Суховєев 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.Суховєев 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 Г.Г., Суховєев В.В., Ковтун Г.А. Сульфолансодержащие дитиокарбаматы металлов в качестве химических средств защиты растений. / Тез. докл. научно-практич. конф. "Перспективы создания экологически безопасных регуляторов роста растений, средств защиты и технологии их применения в производстве сельскохозяйственной продукции".- Киев, 1992. - С. 36.
- 21.Сенченко Г.Г. Синтез, антиокислювальні та біологічні властивості комплексів металів з похідними З-тіолен-1,1-диоксиду. - Дис. канд. хім. наук, ІБОНХ НАНУ.- Київ,1993.- 165 с.
- 22.Москаленко О.В., Сенченко С.Г., Суховєев В.В. Синтез і вивчення рістрегулюючої дії органодитіофосфорних кислот та їх солей / Тези доп. XVII Української конф. з орг. хімії.- Харків, 1995.- Ч.3.- С. 560.
- 23.Суховєев В.В., Ковтун Г.О., Москаленко О.В. Синтез та вивчення біологічної активності органодитіофосфатів металів. // Тези доп. науково-практичної конф. "Досягнення сучасної фармацеї в медичну практику".- Харків, 1996.- С. 76.
- 24.Суховєев В.В., Ковтун Г.О., Москаленко О.В. Вивчення біологічної активності органодитіофосфатів металів. // Наукові записки НДПІ ім. М.В.Гоголя. - Т. XVI . - Вип. 1.- Ніжин, 1996. - С. 31.
- 25.Суховєев В.В., Ковтун Г.О., Приншавко 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.Приншавко С.О., Лофицька Л.М., Суховєев В.В. Синтез та дослідження біологічної активності сполук на основі капролактаму. // Вісник наукового товариства НДПІ. - 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., Сентеков 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. Aozonson 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 preparazion e lattivita di complessi di metalli con leganti organici eteroatomici. // Bell. 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 Великобритания, Publ. 12.05.71, РЖХим., 1971, 2211755.
41. Азизов М.А. О комплексных соединениях некоторых микроэлементов с биоактивными веществами.-Ташкент: Фан, 1969.
42. Иманакулов Б.И., Токтоматов Т., Бердиев А. Тетрадиметилсульфоксигексаметилентетраминбисдихлорид кобальта (II), проявляющий свойства регулятора роста и развития растений табака. А.с. 1415743 СССР, Опубл. 30.06.90. Бюл. изобр., 1990. (24).
43. Сенченко Г.Г., Суховеев В.В., Конерга І.І. та ін. Синтез та дослідження нових регуляторів росту рослин на основі гексаметилентетраміну. // 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-практик. 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., Большикова 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)ДИТОКАРБОНАТОАРИЛІВАННЯ АЛІЛІЗОТІОЦІАНАТУ

Алілізотіоціанат в реакції айонаризовання практично не вивчений [1]. Описана раніше реакція ізотіоціанатоарилівовання [2] веде до утворення 1-феніл-2,3-дизотіоціанатотропану. Відомо, що похідні ізотіоціанатопропанів є фізіологічно активними речовинами і знаходять застосування в медицині як лікувальні препарати [3]. Авторами роботи [2] зокрема встановлено, що продукт ізотіоціанатоарилівовання алілізотіоціанату володіє високою антимікотичною 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 діметиламіном утворюються невідомі раніше N-(1-арил-