

УДК 632.95

UDC 632.95

06.00.00 Сельскохозяйственные науки

Agricultural sciences

**АНТИДОТНАЯ АКТИВНОСТЬ
ПРОИЗВОДНЫХ 2-АЛКИЛТИО-
НИКОТИНОНИТРИЛОВ**

**ANTIDOTE ACTIVITY OF 2-
ALKYLTHIONICOTINITRILE DERIVATIVES**

Дмитриева Ирина Геннадиевна
к.х.н., доцент
РИНЦ SPIN-код 6882-9695
irina.bona.mente@gmail.com

Dmitrieva Irina Gennadievna
Cand. Chem. Sci, associate professor
RSCI SPIN-code 6882-9695
irina.bona.mente@gmail.com

Заводнов Вячеслав Сергеевич
к.х.н., доцент
РИНЦ SPIN-код 2448-3231
zavodnov52@mail.ru

Zavodnov Vaycheslav Sergeevich
Cand. Chem. Sci, associate professor
RSCI SPIN-code 2448-3231
zavodnov52@mail.ru

Макарова Наталья Анатольевна
Старший преподаватель
РИНЦ SPIN-код 8364-2019
makarovanatalya@mail.ru
*Кубанский государственный аграрный
университет им. И.Т. Трубилина, Краснодар,
Россия*

Makarova Natalya Anatolievna
Senior lecturer
RSCI SPIN-code: 8364-2019
makarovanatalya@mail.ru
*I.T. Trubilin Kuban State Agrarian University,
Krasnodar, Russia*

Дядюченко Людмила Всеволодовна
к.х.н., доцент
РИНЦ SPIN-код 1135-3336
ludm.dyadiuchenko@yandex.ru
*Всероссийский научно-исследовательский
институт биологической защиты растений,
Краснодар, Россия*

Dyadyuchenko Lyudmila Vsevolodovna
Cand. Chem. Sci, associate professor
RSCI SPIN-code 1135-3336
ludm.dyadiuchenko@yandex.ru
*All-Russian Research Institute of Biological Plant
Protection, Krasnodar, Russia.*

С целью разработки новых гербицидных антидотов для вегетирующих растений подсолнечника синтезирована группа новых химических соединений, относящихся к производным 2-алкилтионикотинитрилов, и изучена их антидотная активность в лабораторном и полевом опыте. Найдены соединения с высоким антидотным эффектом

To develop the novel herbicide antidotes for the sunflower vegetative plants, the group of chemical compounds, belonging to the derivatives of 2-alkylthionicotinonitrile was synthesized and their antidote activity both in the laboratory and field experiments was studied. The compounds with a high antidote effect were found

Ключевые слова: ПОДСОЛНЕЧНИК,
ГЕРБИЦИДЫ, АНТИДОТНАЯ АКТИВНОСТЬ,
СОХРАНЕННЫЙ УРОЖАЙ, СИНТЕЗ,
2-АЛКИЛТИОНИКОТИНОНИТРИЛЫ

Keywords: SUNFLOWER, HERBICIDES,
ANTIDOTE ACTIVITY, SAVED HARVEST,
SYNTHESIS, 2-ALKYLTHIONICOTINITRILE

Doi: 10.21515/1990-4665-132-034

В условиях интенсивного земледелия химическим средствам борьбы с сорной растительностью отводится одно из ведущих мест. Ассортимент гербицидов постоянно пополняется всё более эффективными препаратами

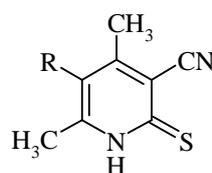
на основе новых действующих веществ или представляющие более современную препаративную форму [1].

Химическая прополка посевов является важным звеном в защите сельскохозяйственных культур от сорных растений, однако, гербициды являются токсичными не только для сорняков. Чувствительные к гербицидам культурные растения зачастую оказываются под угрозой повреждения или уничтожения по ряду причин: передозировка препарата, снос при авиаобработках, непреднамеренное внесение с поливной водой и др. [2].

Из сказанного следует, что разработка средств снижения отрицательного действия гербицидов на культурные растения является задачей весьма актуальной. И если защита растений от почвенных гербицидов достаточно надёжно обеспечена набором коммерческих антидотов [3], то защита вегетирующих растений при поражении их гербицидами является сложной и вопрос этот совершенно не решен. В данном случае речь идёт о спасении урожая, то есть о терапевтическом воздействии на поражённые растения.

Ранее мы сообщали о потенциальной возможности применения в качестве антидотов некоторых производных изоксазоло[5,4-*b*]пиридинов [4], пиразоло[3,4-*b*]пиридинов [5], замещенных пиридилгидразонов [6,7].

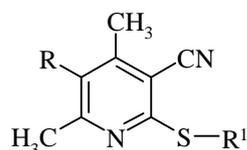
Настоящая публикация посвящена скринингу потенциальных антидотов 2,4-Д для вегетирующих растений подсолнечника в ряду производных 2-алкилтионикотинонитрилов. С этой целью нами была синтезирована серия новых химических соединений путём алкилирования 3-цианопиридин-2(1H)-тионов **I-III**:



I- III:

где **I** R = H, **II** R = Cl, **III** R = CH R = Cl.

Алкилирование осуществляли алкилгалогенидами. В результате получены следующие замещенные 2-алкилтионикотинитрилы **1-10**:

**1-10**

где **1** R = H, R¹ = 2-метилбензил; **2** R = Cl, R¹ = 2-метилбензил; **3** R = CH₃, R¹ = 2-метилбензил; **4** R = H, R¹ = 4-хлорбензил; **5** R = Cl, R¹ = 4-хлорбензил; **6** R = CH₃, R¹ = 4-хлорбензил; **7** R = H, R¹ = бензил; **8** R = Cl, R¹ = бензил; **9** R = CH₃, R¹ = бензил; **10** R = H, R¹ = трифенилметил.

Замещённые никотинитрилы, являясь ближайшими функциональными производными никотиновой кислоты, роль которой в жизнедеятельности животных и растений переоценить трудно, сами являются биологически активными веществами. Они находят применение в качестве лекарственных препаратов, а также средств, используемых в сельском хозяйстве [8,9]. Поэтому мы сочли целесообразным провести поиск антидотов в данном классе соединений.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Первичную оценку антидотной активности проводили на проростках подсолнечника. Для этого проросшие семена подсолнечника с длиной зародышевого корешка 2-4 мм помещали на 1 ч в раствор 2,4-Д в концентрации 10⁻³ % в расчёте получения 40-60 % ингибирования роста гипокотилия. После гербицидного воздействия проростки промывали водой и помещали в растворы испытуемых на антидотную активность веществ в концентрациях 10⁻², 10⁻³, 10⁻⁴ и 10⁻⁵ % (вариант гербицид+антидот). Спустя

1 ч семена промывали водой и дальнейшее проращивание семян проводили в термостате в течение 3 суток при температуре 28 °С.

Семена варианта «гербицид» (эталон сравнения) выдерживали 1 ч в растворе 2,4-Д в концентрации 10^{-3} % и 1 ч в воде. Семена контрольного варианта 2 часа выдерживали в воде. Повторность опыта трехкратная. В каждой повторности использовали по 20 штук семян.

Защитный (антидотный) эффект определяли по увеличению длины гипокотилия и корня в варианте гербицид+антидот относительно названных величин в варианте «гербицид» (эталон). Отобранные в ходе лабораторного опыта активные соединения продолжили исследовать в полевых условиях.

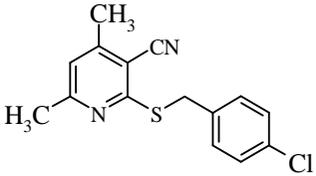
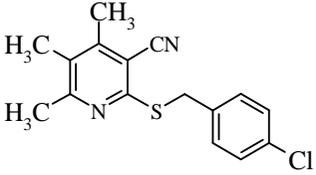
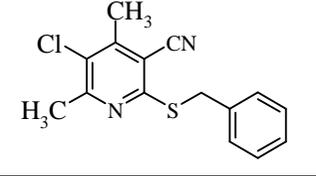
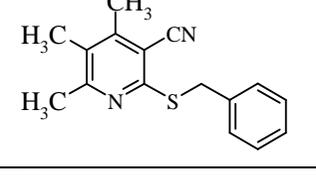
В полевых экспериментах растения подсолнечника в наиболее чувствительной фазе (10-16 листьев) обрабатывали 2,4-Д в дозах, обеспечивающих 40-60 % снижение его урожайности. Через сутки после воздействия гербицидом на растения наносили антидоты в дозе 30 г/га. Площадь опытной делянки 2,8 м², повторность пятикратная. Антидотную активность оценивали по увеличению урожая семян подсолнечника в варианте гербицид + антидот в сравнении с эталоном.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Осуществлён синтез 10 новых соединений - потенциальных антидотов из класса замещённых 2-алкилтионикотинитрилов и исследованы их антидотные свойства в условиях лабораторного и полевого опытов.

В лабораторном опыте на проростках подсолнечника выявлено, что соединения **4**, **6**, **8** и **9** проявляют антидотный эффект в одной, двух или трёх концентрациях на уровне 19 – 44 % (табл. 1).

Таблица 1. Антидотная активность производных 2-алкилтионикотинитрилов по отношению к 2,4-Д на проростках подсолнечника (лабораторный опыт).

Шифр соединения	Формула	Конт-роль	Гербицид (эталон)		Гербицид + антидот в концентрации, %							
			А	А	С	10 ⁻²		10 ⁻³		10 ⁻⁴		10 ⁻⁵
4		$\frac{145}{82}$	$\frac{79}{59}$	$\frac{46}{38}$	$\frac{95}{61}$	$\frac{120*}{103}$	$\frac{104}{65}$	$\frac{132*}{110}$	$\frac{94}{50}$	$\frac{119*}{100}$	$\frac{76}{56}$	$\frac{96}{95}$
6		$\frac{110}{65}$	$\frac{44}{40}$	$\frac{60}{38}$	$\frac{39}{40}$	$\frac{89}{100}$	$\frac{43}{48}$	$\frac{98}{120*}$	$\frac{54}{41}$	$\frac{123*}{103}$	$\frac{57}{45}$	$\frac{130*}{113}$
8		$\frac{115}{77}$	$\frac{32}{36}$	$\frac{72}{53}$	$\frac{46}{44}$	$\frac{144*}{122*}$	$\frac{44}{38}$	$\frac{138*}{106}$	$\frac{33}{47}$	$\frac{103}{124*}$	$\frac{40}{41}$	$\frac{125*}{114}$
9		$\frac{143}{74}$	$\frac{69}{51}$	$\frac{52}{31}$	$\frac{83}{56}$	$\frac{120*}{110}$	$\frac{86}{62}$	$\frac{125*}{122*}$	$\frac{66}{58}$	$\frac{96}{114}$	$\frac{70}{58}$	$\frac{101}{114}$

Примечания: А - средняя длина корня/гипокотыля, мм

В - процент к эталону

С - подавление роста корня/гипокотыля под действием гербицида, %

*Различия достоверны при P = 0,90

Перечисленные соединения были испытаны в полевом мелкоделяночном опыте (табл. 2). Полученные данные свидетельствуют о том, что вещества **4, 6, 8** обладают высокой антидотной активностью, они повышают урожайность подсолнечника в сравнении с эталоном на 31 - 44 % соответственно. Соединение **9** в полевых условиях защитных свойств не проявило.

Таблица 2. Антидотная активность алкилтионикотинонитрилов в дозе 30 г/га по отношению к 2,4-Д на растениях подсолнечника

Антидот	Доза антидота, г/га	Варианты опыта				
		2,4-Д (гербицид)	2,4-Д + антидот			
			урожайность, ц/га	урожайность, ц/га	антидотная активность	
					ц/га	%
Соединение 4	30	14,9	21,5	6,6	44,3	
Соединение 6	30	14,9	20,5	5,6	37,6	
Соединение 8	30	14,9	19,6	4,7	31,5	
Соединение 9	30	14,9	17,1	2,2	14,7	
Контроль	-	33,6	-	-	-	

*Различия между вариантами достоверны при $P = 0,90$

Таким образом, проведённое исследование позволило выявить вещества, способные снижать потери урожайности подсолнечника от воздействия гербицида в чрезвычайных ситуациях и заслуживающие в дальнейшем более детального изучения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-44-230215 р_а и администрации Краснодарского Края.

Литература

1. Чкаников Д.И. Гербицидное действие 2,4-Д и других галоидфеноксикислот / Д.И. Чкаников, М.С. Соколов // М.:Наука, 1973.
2. Питина М.Р. Современный уровень и перспективные направления защиты сельскохозяйственных культур от нежелательных последствий применения гербицидов

- / М.Р. Питина, Н.Л. Познанская, В.К. Промоненков, Н.И. Швецов-Шиловский // *Агрохимия*. 1986. № 4. С. 107-136.
3. Спиридонов Ю.Я. Антидоты гербицидов / Ю.Я. Спиридонов, П.С. Хохлов, В.Г. Шестаков // *Агрохимия*. 2009. № 5. С. 81-91.
4. Дядюченко Л.В. Синтез замещённых изоксазоло[5,4-*b*]пиридинов и их антидотная активность / Л.В. Дядюченко, И.Г. Дмитриева, В.С. Заводнов, Н.А. Макарова // *Научный журнал КубГАУ*. 2016. №122(08). С. 461-470. Электронный ресурс <http://ej.kubagro.ru/2016/08/pdf/34.pdf>.
5. Дмитриева И.Г. Поиск антидотов 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты для растений подсолнечника в ряду производных пиразолопиридинов / И.Г. Дмитриева, Л.В. Дядюченко, П.В. Сидак, Ю.С. Попова // *Наука Кубани*. 2017. № 2. С. 26-33.
6. Дядюченко Л.В. Антидотная и рострегулирующая активность N1-арил-N2-(замещённый никотинитрил)гидразонов / Л.В. Дядюченко, И.Г. Дмитриева, Д.Ю. Назаренко, В.Д. Стрелков // *Агрохимия*. 2014. № 7. С. 33-37.
7. Стрелков В.Д. Антидоты гербицида 2,4-Д на подсолнечнике / В.Д. Стрелков, Л.И. Исакова, Л.В. Дядюченко., Т.И., Д.Ю. Назаренко // *Защита и карантин растений*. 2011. № 5. с. 29-31.
8. Деянов А.Б. Синтез, свойства и биологическая активность 2-амино [алкиламино] –5-карбэтокси-6-метил-никотинитрилов / А.Б. Деянов, Р.Х. Ниязов, Ф.Я. Назметдинов // *Хим.-фарм. ж.* 1991. Т. 25. №10. С. 31-33.
9. Peseke K. Darstellung von substituiererten Nicotinonitrilen / K. Peseke, M. Michalik, U. Schönhusen // *J. prakt. Chem.* 1986. V. 328. № 6. P. 856-866.

References

1. SHkanikov D.I. Gerbicidnoe dejstvie 2,4-D i drugih galoidfenoksisikislot / D.I. SHkanikov, M.S. Sokolov // *М.:Наука*, 1973.
2. Pitina M.R. Sovremennyj uroven' i perspektivnye napravleniya zashchity sel'skohozyajstvennyh kul'tur ot nezhelatel'nyh posledstvij primeneniya gerbicidov / M.R. Pitina, N.L. Poznanskaya, V.K. Promonenkov, N.I. SHvecov-SHilovskij // *Agrohimiya*. 1986. № 4. S. 107-136.
3. Spiridonov YU.YA. Antidoty gerbicidov / YU.YA. Spiridonov, P.S. Hohlov, V.G. SHestakov // *Agrohimiya*. 2009. № 5. S. 81-91.
4. Dyadyuchenko L.V. Sintez zameshchyonnyh izoksazolo[5,4-*b*]piridinov i ih antidotnaya aktivnost' / L.V. Dyadyuchenko, I.G. Dmitrieva, V.S. Zavodnov, N.A. Makarova // *Nauchnyj zhurnal KubGAU*. 2016. №122(08). S. 461-470. Elektronnyiy resurs <http://ej.kubagro.ru/2016/08/pdf/34.pdf>.
5. Dmitrieva I.G. Poisk antidotov 2,4-dihlorfenoksiuksusnoj kisloty dlya rastenij podsolnechnika v ryadu proizvodnyh pirazolopiridinov / I.G. Dmitrieva, L.V. Dyadyuchenko, P.V. Sidak, YU.S. Popova // *Nauka Kubani*. 2017. № 2. S. 26-33.
6. Dyadyuchenko L.V. Antidotnaya i rostreguliruyushchaya aktivnost' N1-aril-N2-(zameshchyonnyj nikotinonitril)gidrazonov / L.V. Dyadyuchenko, I.G. Dmitrieva, D.YU. Nazarenko, V.D. Strelkov // *Agrohimiya*. 2014. № 7. S. 33-37.
7. Strelkov V.D. Antidoty gerbicida 2,4-D na podsolnechnike / V.D. Strelkov, L.I. Isakova, L.V. Dyadyuchenko., T.I., D.YU. Nazarenko // *Zashchita i karantin rastenij*. 2011. № 5. s. 29-31.
8. Deyanov A.B. Sintez, svojstva i biologicheskaya aktivnost' 2-amino [alkilamino] –5-karbehtoksi-6-metil-nikotinonitrilov / A.B. Deyanov, R.H. Niyazov, F.YA. Nazmetdinov // *Him.-farm. zh.* 1991. Т. 25. №10. S. 31-33.
- 9 Peseke K. Darstellung von substituiererten Nicotinonitrilen / K. Peseke, M. Michalik, U. Schönhusen // *J. prakt. Chem.* 1986. V. 328. № 6. P. 856-866.