

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТИМУЛЯЦИИ РОСТА КУКУРУЗЫ, ПОДСОЛНЕЧНИКА И ОЗИМОЙ ПШЕНИЦЫ ПРОИЗВОДНЫМИ СИДНОНИМИНА¹

© 2022 г. **Ю. Я. Спиридонов¹**, И. А. Черепанов², В. А. Абубикеров¹, И. Ю. Спиридонова¹, Н. В. Калганова², Н. Г. Фролова², С. К. Моисеев^{2,*}

¹ Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии
143050 Московская обл., Одинцовский р-н, р.п. Большие Вяземы, ул. Институт, 5, Россия

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

*E-mail: skm@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 17.11.2021 г.

После доработки 10.12.2021 г.

Принята к публикации 15.12.2021 г.

В вегетационных опытах показано, что производные сиднонимина – мезоионного гетероциклического соединения – стимулируют рост кукурузы, подсолнечника и озимой пшеницы. При использовании сиднонимина, содержащих в положении С(4) гидроксид(4-трифторометилфенил)метильный заместитель, для предпосевной обработки семян в дозах 0.5–5 г/т семян масса надземной части растений увеличивалась по сравнению с контролем на 37–53%. Ростстимулирующая активность соединений носит дозозависимый характер и зависит от заместителей в положениях N(3) и N₆ сиднонимина.

Ключевые слова: стимуляторы роста, сиднонимины, кукуруза, подсолнечник, озимая пшеница.

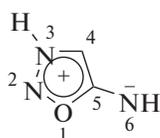
DOI: 10.31857/S0002188122030127

ВВЕДЕНИЕ

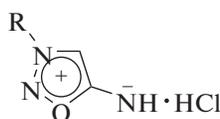
Производные сиднонимина (**1**) представляют собой один из наиболее исследованных классов мезоионных гетероциклов. При этом устойчивыми являются только соединения, замещенные по положению N(3) и одновременно содержащие ацилированное либо протонированное положение N₆ (т.е. группы N⁻-R или NH₂X⁻). Сиднони-

мины проявляют различные виды физиологической активности, а некоторые используют в качестве лекарственных средств [1]. Биологическая активность сиднонимина обусловлена тем, что в процессе их метаболизма генерируются молекулы оксида азота(II) (NO) и супероксид-анион (O₂⁻), которые являются сигнальными молекулами во многих клеточных процессах, протекающих в живых организмах [1–4], в том числе, влияющих на рост растений [4].

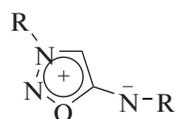
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00972).



1



2: R = алкил



3a, b

a: R = алкил; R' = ацил, тозил

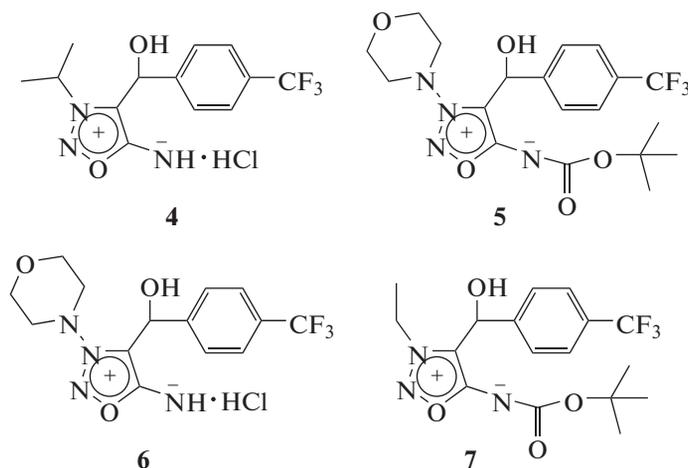
b: R = NR₂⁺; R' = C(O)OCMe₃

Недавно было показано, что сиднонимины действительно способны проявлять свойства

регуляторов роста растений, причем при использовании этих соединений для предпосев-

ной обработки семян соответствующие эффекты (гербицидный, ростстимулирующий) наблюдали в очень малых дозах (1–10 г/т семян) [5, 6]. В частности, в лабораторных опытах на семенах кукурузы производные

сиднонимина **2**, **3**, не содержащие заместителя в положении С(4), проявляли ростстимулирующий эффект в отношении как проростков (до 46%), так и корневой системы (до 71%) [6].



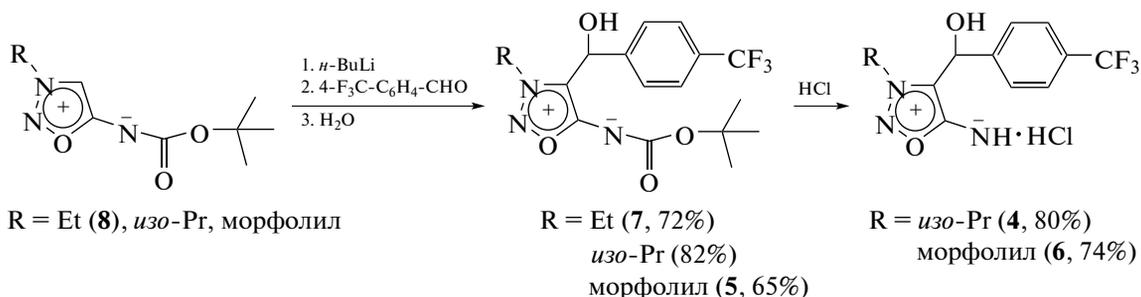
В вегетационных опытах на кукурузе было показано, что производные сиднониминов **4–7**, содержащие в положении С(4) гидроксид(4-трифторометилфенил)метильный заместитель, при использовании для предпосевной обработки семян в дозах 0.5–5 г/т семян стимулировали рост надземной части растений до 45% [7].

В настоящей работе с целью получения данных об эффективности производных сиднонимина в качестве стимуляторов роста различных видов растений в вегетационных опытах проведено

сравнительное изучение ростстимулирующей активности соединений **4–7** на тест-растениях кукурузы, подсолнечника и озимой пшеницы.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Использованные в качестве объектов исследования производные сиднонимина **4–7** были получены в соответствии со схемой методами, описанными в работе [7].



Заместитель в положение С(4) гетероцикла вводили депротонированием производных сиднонимина **8**, содержащих требуемый заместитель R в положении N(3), действием *n*-BuLi с последующей обработкой образующегося при этом 4-литиевого производного 4-трифторометилбензальдегидом и дальнейшим гидролизом реакционной смеси. Поскольку, как уже говорили выше, незамещенные по положению N₆ производные сиднонимина устойчивы только в протонированной

форме (т.е. в виде солей с сильными кислотами), а процесс, изображенный на схеме, включает стадию депротонирования сильным основанием (*n*-BuLi), то в качестве исходных соединений для получения спиртов использовали не соли сиднониминов, а соответствующие N₆-Woc-производные **8** (Woc – *трет*-бутоксикарбонил), метод получения которых описан в работе [8]. Woc-заместитель в соединениях **8** играет роль защитной группы, позволяя предохранить их от разложения в усло-

Таблица 1. Рострегулирующая активность соединений 4–7 на тест-растениях кукурузы сорта Краснодарский 291 АМВ

Соединение	Доза, г/т семян	Надземная масса тест-растений, г						Надземная масса тест-растений, % к контролю
		по повторностям					средние	
4	0.5	4.6	4.0	3.9	3.8	4.1	4.1	136
	1.0	4.0	3.5	3.4	3.6	3.6	3.6	120
	2.5	3.2	4.2	5.3	5.3	5.0	4.6	153
	5.0	4.8	4.5	4.4	4.7	4.2	4.5	151
5	0.5	3.9	3.9	4.1	3.5	4.3	4.0	133
	1.0	3.0	4.4	4.0	3.8	4.7	4.0	133
	2.5	3.3	3.6	3.2	2.8	3.5	3.3	109
	5.0	3.7	4.1	3.4	3.3	3.1	3.5	117
6	0.5	3.6	3.9	4.0	3.8	3.6	3.8	126
	1.0	4.1	4.0	4.6	4.3	3.5	4.1	137
	2.5	3.7	2.1	2.2	4.6	3.2	3.2	105
	5.0	2.1	3.3	2.9	2.8	2.2	2.7	89
7	0.5	3.1	3.3	3.2	3.3	3.6	3.3	110
	1.0	2.7	2.9	2.6	2.7	2.7	2.7	91
	2.5	4.1	3.0	3.0	2.6	2.5	3.0	100
	5.0	3.0	3.9	3.4	2.4	2.3	3.0	100
Контроль (H ₂ O)		3.0	2.4	3.6	2.5	3.0	3.0	100
HCP ₀₅							0.29	

виях реакции депротонирования. В дальнейшем из получающихся спиртов эта защитная группа может быть удалена действием раствора HCl в диоксане с образованием гидрохлоридов. Именно так были получены использованные в работе соли сиднониминов 4 и 6.

Эксперименты по изучению рострегулирующей активности производных сиднонимина 4–7 проводили с использованием в качестве тест-растений кукурузы сорта Краснодарский 291 АМВ, подсолнечника сорта Махаон и озимой пшеницы сорта Московская 56. Соединения 4–7 применяли для предпосевной обработки семян.

Для испытаний каждого вещества в четырех дозах 0.5, 1.0, 2.5 и 5.0 г/т семян взвешивали по 30 г семян кукурузы, подсолнечника и озимой пшеницы и помещали семена в круглодонные колбы объемом 100 мл. Далее готовили растворы для выбранных доз испытуемого вещества. Для этого брали навеску 10 мг испытуемого соединения, помещали в пробирку и добавляли 10 мл дистиллированной воды или 75%-ного этанола. К аликвотам полученного раствора добавляли H₂O для получения разбавленных растворов, соответствующих дозам. Разбавленные растворы испы-

туемых веществ вносили в колбы с семенами. Для смачивания 30 г семян тест-растений использовали по 2 мл соответствующего раствора. Для контрольных вариантов с необработанными семенами (водный контроль, K_{водн}) 30 г семян тест-растений смачивали 2 мл дистиллированной воды. Содержимое колбы встряхивали вручную до полного поглощения жидкости семенами в течение 15–20 мин. После этого обработанные таким образом семена высыпали в чашки Петри и оставляли на 72 ч при комнатной температуре в открытом виде. Через 72 ч для проведения вегетационных опытов обработанные семена высевали в дерново-подзолистую почву, помещенную в парафинированные бумажные стаканы вместимостью 600 г, по 5 шт./сосуд. Повторность опыта пятикратная.

Выращивание тест-растений осуществляли в контролируемых условиях лаборатории искусственного климата (камеры ФЕТЧ, ФРГ): влажность воздуха в камере – 70%, длительность светового дня 16 ч, ночи – 8 ч, освещенность днем – 20000 лк, температура воздуха днем 25°C, ночью – 16°C, влажность почвы поддерживали на уровне 60% ПВ путем ежедневного полива по массе каж-

Таблица 2. Рострегулирующая активность соединений 4–7 на тест-растениях подсолнечника сорта Махаон

Соединение	Доза, г/т семян	Надземная масса тест-растений, г						Надземная масса тест-растений, % к контролю
		по повторностям					средние	
4	0.5	3.6	4.5	3.9	4.8	3.6	4.1	117
	1.0	4.0	3.6	4.5	3.5	4.0	3.9	112
	2.5	3.6	3.9	4.2	4.0	3.9	3.9	112
	5.0	3.2	3.5	3.1	2.7	2.7	3.0	87
5	0.5	3.3	3.5	3.4	3.5	3.7	3.5	100
	1.0	4.5	4.2	4.3	3.9	4.5	4.3	122
	2.5	3.0	3.1	3.0	3.8	3.2	3.2	92
	5.0	3.1	3.2	3.2	3.5	3.1	3.2	92
6	0.5	4.0	3.3	3.7	3.5	4.0	3.7	106
	1.0	4.0	3.7	3.7	4.1	4.1	3.9	112
	2.5	4.4	4.1	4.0	4.4	4.2	4.2	121
	5.0	4.0	4.0	3.8	3.6	4.0	3.9	111
7	0.5	4.7	4.3	4.6	4.6	4.6	4.6	130
	1.0	4.9	4.8	4.8	5.0	4.8	4.9	139
	2.5	4.6	4.5	4.7	4.7	4.4	4.6	131
	5.0	4.3	4.6	4.2	4.2	4.1	4.3	122
Контроль (H ₂ O)		3.5	3.2	3.5	3.5	3.8	3.5	100
HCP ₀₅							0.32	

дого вегетационного сосуда водопроводной обес-соленной водой. Через 12–17 сут надземную массу тест-растений срезали и взвешивали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химическую формулу производных сиднонимина (как и других, мезоионных соединений) невозможно изобразить с использованием общепринятых валентных схем. Поэтому для этой цели приходится использовать формулу **1** с разделенными зарядами: гетероциклический фрагмент изображают заряженным положительно, а экзоциклический атом азота N_6 при этом несет отрицательный заряд.

В настоящей работе в вегетационных опытах было проведено сравнительное исследование рострегулирующих свойств производных сиднонимина **4–7** на тест-растениях кукурузы, подсолнечника и озимой пшеницы (табл. 1–3). Ранее в вегетационных экспериментах на кукурузе соединения **4–7** показали выраженный ростстимулирующий эффект [7]. В связи с этим представляло интерес получить экспериментальные данные об общности этого эффекта как в отношении различных видов злаковых культур (кукурузы, ози-

мой пшеницы), так и в отношении культур, относящихся к другим семействам (в данном случае – подсолнечника как представителя двудольных). Исследованные соединения представляли собой как соли (гидрохлориды) производных сиднонимина, не замещенные по положению N_6 (соединения **4, 6**), так и N_6 -Вос-производные (соединения **5, 7**). Все 4 соединения имели в положении С(4) гетероцикла одинаковый гидроксид(4-трифторометилфенил)метильный заместитель. Соли сиднониминов хорошо растворимы в воде, N_6 -Вос-производные более липофильны, что может привести к различному характеру распределения вещества в растении. Кроме этого, можно ожидать, что защитная Вос-группа должна легко удаляться из молекулы производного сиднонимина в процессе метаболизма, генерируя свой N_6 -незамещенный аналог. Другими словами, присутствие Вос-группы должно влиять на транспорт производного сиднонимина в растении и, соответственно, может влиять на его рострегулирующую активность. Для выявления такого эффекта в круг испытуемых соединений были введены сиднонимин **5** и **6**, отличающиеся только тем, что в молекуле **5** присутствует N_6 -Вос-группа, которой нет в соединении **6**. Основным же

Таблица 3. Рострегулирующая активность соединений 4–7 на тест-растениях озимой пшеницы сорта Московская 56

Соединение	Доза, г/т семян	Надземная масса тест-растений, г						Надземная масса тест-растений, % к контролю
		по повторностям					средние	
4	0.5	1.3	1.3	1.3	1.3	1.6	1.36	119
	1.0	1.4	1.3	1.8	1.3	1.4	1.44	126
	2.5	1.6	1.6	1.5	1.6	1.5	1.56	137
	5.0	1.6	1.5	1.6	1.5	1.6	1.56	137
5	0.5	1.2	1.3	1.4	1.3	1.5	1.34	118
	1.0	1.6	1.3	1.5	1.6	1.3	1.46	128
	2.5	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	105
	5.0	1.1	0.9	1.3	1.0	1.1	1.08	95
6	0.5	1.4	1.2	0.9	1.3	1.2	1.20	105
	1.0	1.2	1.2	1.1	1.3	1.1	1.18	104
	2.5	1.3	1.1	1.0	1.2	1.3	1.18	104
	5.0	1.0	0.9	0.9	1.1	1.1	1.00	88
7	0.5	1.2	1.1	0.9	1.1	1.1	1.08	95
	1.0	1.1	1.0	1.2	1.1	1.4	1.16	102
	2.5	1.1	1.2	1.3	1.3	1.0	1.18	104
	5.0	1.1	1.0	1.0	1.0	0.9	1.00	88
Контроль (H ₂ O)		1.0	1.2	1.2	1.3	1.0	1.14	100
HCP ₀₅							0.21	

структурным отличием исследованных соединений 4–7 являлись различные заместители в положении N(3) молекул. В результате проведенных испытаний были выявлены следующие эффекты.

Кукуруза. Соединения 4–6 подтвердили свой ростстимулирующий эффект в отношении кукурузы, который был выявлен ранее [7]; наиболее активным оказалось соединение 4 (стимуляция роста до 53%) (табл. 1). Соединение 7 оказалось неактивным. Достоверных различий в активности N₆-незамещенного производного 6 и N₆-Вос-замещенного соединения 5 выявлено не было. Соединение 4 более выраженную стимуляцию роста кукурузы проявляло при более высоких дозах (2.5 и 5.0 г/т семян), в то время как производные 5 и 6 были более активными в низких дозах 0.5 и 1.0 г/семян.

Подсолнечник. Соединения 4–7 проявили ростстимулирующую активность в отношении подсолнечника (табл. 2). Более выраженный эффект (до 39%) показало соединение 7, соединения 4–6 в отдельных дозах стимулировали рост подсолнечника примерно до 20%. Максимальная стимуляция роста, проявленная соединениями 5 и 6, была одинаковой (21–22%), однако N₆-неза-

мещенное производное 6 стимулировало рост подсолнечника в более широком диапазоне доз, чем N₆-Вос-замещенное соединение 5.

Озимая пшеница. Ростстимулирующую активность в отношении озимой пшеницы проявили только соединения 4 (до 37% в дозах 2.5 и 5.0 г/т семян) и 5 (до 28% в дозе 1.0 г/т семян) (табл. 3). Соединения 6 и 7 оказались неактивными. В случае озимой пшеницы проявилась существенная разница в активности между соединениями 5 и 6: в отличие от N₆-Вос-замещенного производного 5, N₆-незамещенное соединение 6 не показало никакой тенденции к стимуляции роста.

С точки зрения химического строения существенное влияние на активность производных сиднонимина оказывает заместитель в положении N(3). Наличие защитной Вос-группы в положении N₆ может оказывать значительное влияние на активность соединения, однако предсказать характер этого влияния в настоящее время не представляется возможным.

Рострегулирующая активность производных сиднонимина имела выраженную зависимость от видовой принадлежности растений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в вегетационных опытах с тест-культурами кукурузы, подсолнечника и озимой пшеницы было показано, что производные сиднонимина при использовании для предпосевной обработки семян в сверхмалых дозах (0.5–5.0 г/т семян) проявляли свойства стимуляторов роста, причем выраженность эффекта зависела от видовой принадлежности растений и составляла от 37 до 53%. Эффект имел дозозависимый характер. Активность соединений зависела от заместителя в положении $N(3)$ сиднонимина. Защита положения N_6 в сиднонимах Вос-группой оказывала существенное влияние на их ростстимулирующую активность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Граник В.Г., Рябова С.Ю., Григорьев Н.Б. Экзогенные доноры оксида азота и ингибиторы его образования (химический аспект) // Усп. химии. 1997. Т. 66. № 8. С. 792–807.
2. Rószter T. The Biology of subcellular nitric oxide. Dordrecht – Heidelberg – London – New York: Springer, 2012. 209 p.
3. Shapiro A.D. Nitric oxide signaling in plants // Vitam. Horm. 2005. V. 72. P. 339–398.
4. Tsukagoshi H. Control of root growth and development by reactive oxygen species // Current Opinion Plant Biol. 2016. V. 29. P. 57–63.
5. Ольшевская В.А., Черепанов И.А., Спиридонов Ю.Я., Спиридонова Г.С., Макаренков А.В., Самарская А.С., Пономарев А.Б., Моисеев С.К. Гербицидная активность производных карборанов, сиднонимина, ферроцена // Агрохимия. 2017. № 4. С. 16–21.
6. Черепанов И.А., Спиридонов Ю.Я., Чичварина О.А., Самарская А.С., Пономарев А.Б., Моисеев С.К. Ростстимулирующая активность производных сиднонимина // Агрохимия. 2018. № 9. С. 50–55.
7. Cherepanov I.A., Shevaldina E.V., Lapshin D.A., Spiridonov Yu.Ya., Abubikerov V.A., Moiseev S.K. 4-Lithiosydnone imines: generation and stability. Plant growth regulating activity of 4-hydroxymethyl derivatives of sydnone imines // J. Organometal. Chem. 2021. V. 943. 121841.
8. Cherepanov I.A., Samarskaya A.S., Godovikov I.A., Lyssenko K.A., Pankratova A.A., Kalinin V.N. N_6 -tert-Butoxycarbonyl derivatives of sydnone imines: preparation and synthetic use // Tetrahedron Lett. 2018. V. 59. № 8. P. 727–729. (<https://doi.org/>). <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.01.019>

Comparative Study of Growth Stimulating Effects of Sydnone Imine Derivatives on Corn, Sunflower and Winter Wheat

Yu. Ya. Spiridonov^a, I. A. Cherepanov^b, V. A. Abubikerov^a, I. Yu. Spiridonova^a, N. V. Kalganova^b, and S. K. Moiseev^{b,#}

^a All-Russian Research Institute of Phytopatology
ul. Institute 5, Bolshie Vyazemy, Moscow Region 143050, Russia

^b Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS
ul. Vavilova 28, Moscow 119991, Russia

[#]E-mail: skm@ineos.ac.ru

The derivatives of sydnone imine, a mesoionic heterocycle, are shown in pot experiments to stimulate a growth of corn, sunflower, and winter wheat. The use of sydnone imine derivatives bearing a hydroxy(trifluoromethylphenyl)methyl group at C(4) for pre-sowing treatment of the seeds at doses of 0.5–5.0 g/ton of seeds increase the shoots weight of the plants by 37–53% relative to the control. The plant growth stimulating effect of the compounds was found to be dose dependent and affected by the substituents at $N(3)$ and N_6 of sydnone imines.

Key words: plant growth stimulators, sydnone imines, corn, sunflower, winter wheat.