



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **69138** (13) **U**  
(51) МПК (2012.01)  
**A01N 33/00**  
**C07C 211/03** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

|  |  |
|--|--|
| <b>(21)</b> Номер заявки: <b>u 2011 10471</b>                                    | <b>(72)</b> Винахідник(и):<br><b>Кас'ян Лілія Іванівна (UA),</b><br><b>Пальчиков Віталій Олександрович (UA),</b><br><b>Карабанов Юрій Вікторович (UA),</b><br><b>Кас'ян Андрій Олегович (UA)</b> |
| <b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>29.08.2011</b>                               |  |
| <b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>25.04.2012</b>    |  |
| <b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту: <b>25.04.2012, Бюл.№ 8</b> | <b>(73)</b> Власник(и):<br><b>ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ</b><br><b>УНІВЕРСИТЕТ ІМ. О. ГОНЧАРА,</b><br>пр. Гагаріна, 72, м. Дніпропетровськ, 49010,<br>Україна (UA)                           |

**(54) ПОХІДНІ БІЦИКЛІЧНИХ КАРКАСНИХ АМІНІВ ЯК РЕГУЛЯТОРИ РОСТУ РОСЛИН**

**(57) Реферат:**

Похідні біциклічних каркасних амінів - біцикло[2.2.1]гепт-2-ен-екзо-5-метиламіну 2-хлороетилфосфонат (1); біцикло[2.2.1]гепт-2-ен-ендо-5-метиламіну 2-хлороетилфосфонат (2); суміш (3), що містить біцикло[2.2.1]гепт-2-ен-екзо-5-метиламіну 2-хлороетилфосфонат і біцикло[2.2.1]гепт-2-ен-ендо-5-метиламіну 2-хлороетилфосфонат, які володіють росторегулюючою активністю.

**UA 69138 U**



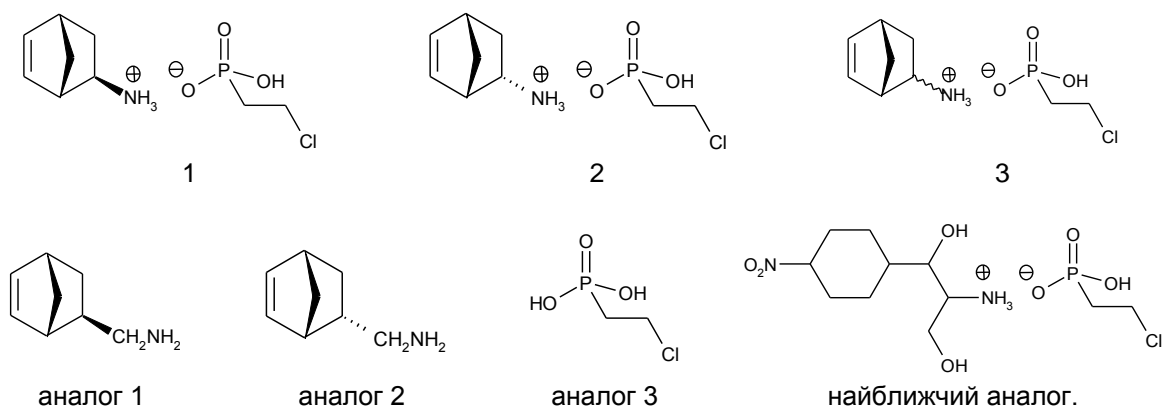
Корисна модель належить до сільського господарства і може бути використана для регулювання процесів росту та розвитку рослин.

Оскільки використання регуляторів розвитку рослин в сільськогосподарській галузі передбачає певний економічний ефект, важливість розробки нових регуляторів росту не викликає сумнівів. Відомо використання моноетаноламіну як регулятора росту рослин, але він рекомендований для стимулювання росту однодольних рослин, що обмежує можливості його застосування [1]. Також використовують  $\beta$ -індолілоцтову кислоту (гетероауксин), до її недоліків слід віднести недостатньо високий рівень росторегулюючої активності, яка не забезпечує необхідний рівень розвитку підземної частини рослин. Крім того препарат нестійкий при зберіганні [2].

Росторегулюючий ефект сполук, що заявляються, порівнювали з трьома аналогами та найближчим аналогом. Як аналоги за хімічною будовою взяті: біцикло[2.2.1]гепт-2-ен-екзо-5-метиламін (аналог 1) [3, 4]; біцикло[2.2.1]гепт-2-ен-ендо-5-метиламін (аналог 2) [3, 4]; 2-хлороетилфосфоновна кислота (аналог 3, "Етрел") [5, 6]. Як найближчий аналог взято D-(+)-трео-1-(пара-нітрофеніл)-1,3-діоксипропіламмоній 2-хлороетилфосфонат [7], відомий під назвою "Декстрел". Є дозвіл на його застосування в сільському господарстві [8]. Декстрел на практиці зарекомендував себе як високоактивний регулятор росту рослин, що перевершує з комплексу властивостей вітчизняні і закордонні аналоги.

Задачею корисної моделі є розширення асортименту регуляторів росту рослин з високою активністю та широким спектром дії.

Задача вирішується використанням наступних сполук: біцикло[2.2.1]гепт-2-ен-екзо-5-метиламіну 2-хлороетилфосфонату (1); біцикло[2.2.1]гепт-2-ен-ендо-5-метиламіну 2-хлороетилфосфонату (2); суміші, що містить 40 % біцикло[2.2.1]гепт-2-ен-екзо-5-метиламіну 2-хлороетилфосфонату і 60 % біцикло[2.2.1]гепт-2-ен-ендо-5-метиламіну 2-хлороетилфосфонату (3) як регуляторів росту рослин.



Додатковий позитивний момент використання сполук (1-3) пов'язаний з синтезом їх із цикlopentадієну (ЦПД) - багатотоннажного відходу коксохімічної та нафтопереробної промисловості [9].

Спосіб синтезу, фізико-хімічні властивості та параметри ІЧ-спектрів заявлюваних сполук наведено в роботі [10]. Для синтезу сполук (1, 2) проводили взаємодію еквімольних кількостей стереохімічно однорідних біцикло[2.2.1]гепт-2-ен-екзо-5-метиламіну або біцикло[2.2.1]гепт-2-ен-ендо-5-метиламіну з 2-хлороетилфосфоновою кислотою при кімнатній температурі в розчині диметилкетону. Сіль (3) отримували аналогічно з використанням ізомерної суміші біцикло[2.2.1]гепт-2-ен-5-метиламінів (екзо/ендо, 40/60 %).

Приклад.

До розчину 0,62г (5ммоль) біцикло[2.2.1]гепт-2-ен-екзо-5-метиламіну або біцикло[2.2.1]гепт-2-ен-ендо-5-метиламіну в 10мл диметилкетону додають 0,72г (5ммоль) 2-хлороетилфосфонові кислоти і перемішують реакційну масу при температурі 25 °С протягом 1 години. Кристали, що випадають, відфільтровують і висушують на повітрі. Вихід сполуки (1) 1,09г (82 %), т.пл. 170-171 °С. ІЧ-спектр (KBr),  $\text{cm}^{-1}$ : 3030, 2700-2500, 1630, 1578, 1524, 1366, 732. Знайдено, %: С 44,83; Н 7,03; N 5,16.  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ClNO}_3\text{P}$ . Обчислено, %: С 44,86; Н 7,10; N 5,23.

Росторегулюючу активність речовин (1-3) вивчали в лабораторних умовах, модельні рослинні об'єкти дослідження - капуста та овес. Дослідження проведені за загальноприйнятим стандартним методом на проростках рослин [11]. У кожному варіанті досліду п'ять повторень, у кожному повторенні - 10-11 рослин. У чашки Петрі на поверхню застиглому агару, що містив

досліджувану речовину певної концентрації, розкладалося насіння капусти та вівса. Пророщення насіння здійснювалося в термостаті (три доби, температура 22-24 °C). Після пророщення чашки Петрі переносили у витяжну шафу з додатковим освітленням. У шафі рослини витримували ще 4 доби. Потім проводили облік дослідів шляхом вимірювання довжини коріння, стебел або листя і визначали схожість насіння. Отримані дані статистично обробляли та представляли у вигляді середньої арифметичної величини. Помилка не перевищувала 0,7-2,5 %. У контрольному варіанті пророщення проводили на застиглому агарі, що містить замість розчинів сполук воду. Всі випробувані речовини розчиняли у воді. Результати випробувань всіх сполук обчислені у відсотках відносно контролю, дані наведені в таблиці.

#### Таблиця

Встановлено, що аналог (1) за характером дії на рослини є типовим регулятором росту. Залежно від дози препарату та виду рослин він може або інгібувати, або стимулювати ріст рослин і схожість насіння. Для речовини характерна інгібуюча дія на коріння капусти та вівса в широкому діапазоні концентрацій. У той же час аналог (1) пригнічує схожість насіння капусти. Аналог (2) за характером дії близький до аналога (1). За стимулюючою активністю він перевершує аналог (1). Аналог (3) - 2-хлороетилфосфонова кислота за характером дії на рослини є типовим інгібітором росту з вираженим ретардантним ефектом (пригнічення росту стебла і листя злаків). На відміну від аналогів (1) і (2) він дуже слабо знижує схожість насіння капусти, але сильно пригнічує ріст коріння і надземних органів у концентраціях 0,01-0,001 %.

Найближчий аналог є типовим інгібітором росту з ретардантними властивостями. Сполука (1) за характером дії на рослини є типовим інгібітором росту (ретардант). Вона за дією більш нагадує 2-хлороетилфосфову кислоту (аналог 3, Етрел). На відміну від аналогів (1, 3) не виявляє гнітючої дії на схожість насіння капусти. За рівнем інгібуючої дії істотно перевершує аналог (3). До складу молекули речовини (1) як катіон входить аналог (1), а як аніон аналог (3). Однак, за властивостями і активністю сполука (1) відрізняється від обох компонентів, тобто сіль набуває нових властивостей, які не характерні ні для аніону, ні для катіону, узятим окремо. Так, наприклад, аналог (1) у концентрації 0,01 % слабо стимулює ріст стебла капусти, а аналог (3) у варіанті з такою ж концентрацією пригнічує ріст стебла. При цьому довжина стебла становить 49 % від контролю. У той же час, речовина (1) пригнічує ріст сильніше (довжина стебла становить 30 % від контролю, тобто в 1,63 рази менше, ніж у випадку аналога (3)).

Сполука (2) за характером дії на рослини та рівнем активності є аналогічною речовині (1). У концентрації 0,01 % вона сильніше інгібує ріст коріння і стебел капусти, тобто сильний ретардантний ефект спостерігається в більш широкому інтервалі концентрацій. На відміну від сполуки (1), сіль (2) підвищує схожість насіння у більш широкому інтервалі концентрацій.

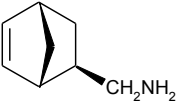
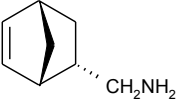
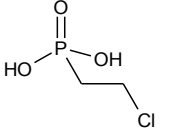
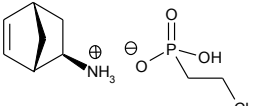
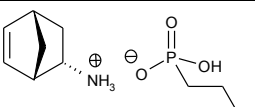
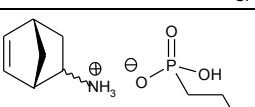
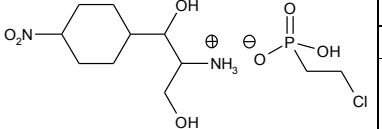
Сполука (3) за характером дії на рослини є аналогічною сполукам (1, 2). У той же час вона слабкіше інгібує ріст коріння капусти у всіх випробуваних концентраціях. Що стосується коріння вівса, то сіль (3) у концентрації 0,01 % поступається своїм аналогам, а у варіанті з концентрацією 0,001 % перевершує їх. Ретардантна дія речовини (3) на капусту в концентрації 0,01 % така ж, як і у сполук (1, 2). При зниженні дози ефект слабшає. Вплив на ріст листя є дуже близьким до тих показників, які отримані для речовин (1, 2).

Таким чином речовини (1-3), що заявляються - регулятори росту рослин з перевагою ретардантних властивостей. За рівнем ретардантної активності вони у всіх випробуваних концентраціях (крім одного випадку) вірогідно перевершують препарат "Декстрел" (найближчий аналог), а також аналог "Етрел".

Солі (1-3) мають практичне значення і можуть знайти застосування для регулювання росту рослин, підвищення їх врожайності, прискорення дозрівання овочевих і плодових культур, для боротьби з поляганням злаків і для зниження втрат продукції при зберіганні. Більш висока активність речовин, що заявляються, передбачає можливість зниження ефективних доз, що має істотне значення для екології та економіки.

Таблиця

Вплив речовин на ріст рослин і схожість насіння в % до контролю

| Речовина                     | Хімічна формула   | Концентрація розчину, % | Довжина частин рослин, % до контролю |        |         |        | Схожість насіння, % до контролю |      |
|------------------------------|---|-------------------------|--------------------------------------|--------|---------|--------|---------------------------------|------|
|                              |   |                         | капуста                              |        | овес    |        | капуста                         | овес |
|                              |   |                         | коріння                              | стебло | коріння | стебло |                                 |      |
| Аналог 1, екзоформа          |    | 0,01                    | 63                                   | 105    | 60      | 84     | 85                              | 83   |
|                              |   | 0,001                   | 78                                   | 85     | 74      | 106    | 77                              | 116  |
|                              |   | 0,0001                  | 87                                   | 106    | 82      | 96     | 79                              | 101  |
| Аналог 2, ендоформа          |    | 0,01                    | 56                                   | 85     | 65      | 100    | 75                              | 119  |
|                              |   | 0,001                   | 96                                   | 119    | 65      | 95     | 78                              | 101  |
|                              |   | 0,0001                  | 111                                  | 114    | 85      | 96     | 77                              | 109  |
| Аналог 3 (Етрел)             |    | 0,01                    | 24                                   | 49     | 44      | 69     | 91                              | 95   |
|                              |   | 0,001                   | 31                                   | 68     | 48      | 88     | 92                              | 95   |
|                              |   | 0,0001                  | 38                                   | 94     | 66      | 100    | 89                              | 93   |
| Сполука 1, елзоформа         |    | 0,01                    | 14                                   | 30     | 38      | 44     | 101                             | 94   |
|                              |   | 0,001                   | 28                                   | 35     | 59      | 71     | 108                             | 98   |
|                              |   | 0,0001                  | 46                                   | 62     | 97      | 66     | 99                              | 104  |
| Сполука 2, ендоформа         |  | 0,01                    | 13                                   | 27     | 47      | 55     | 98                              | 110  |
|                              |   | 0,001                   | 16                                   | 27     | 66      | 68     | 97                              | 99   |
|                              |   | 0,0001                  | 39                                   | 50     | 98      | 92     | 99                              | 104  |
| Сполука 3                    |  | 0,01                    | 27                                   | 29     | 56      | 48     | 100                             | 104  |
|                              |   | 0,001                   | 35                                   | 51     | 62      | 68     | 101                             | 110  |
|                              |   | 0,0001                  | 52                                   | 72     | 71      | 85     | 104                             | 100  |
| Найближчий аналог (Декстрел) |  | 0,01                    | 32                                   | 62     | 29      | 72     | 98                              | 94   |
|                              |   | 0,001                   | 33                                   | 70     | 51      | 89     | 95                              | 95   |
|                              |   | 0,0001                  | 44                                   | 87     | 62      | 95     | 94                              | 97.  |

Джерела інформації:

1. А. с. СССР 704577 (1979) МПК<sup>2</sup> А01N5/00. Стимулятор роста растений "ЦИЭП-21" / Алиев Д.А., Исаева Ф.Г., Джалилов Т.Н. и др. - №2649464/30-15; Заявл. 27.07.1978; Оpubл. 25.12.1979, бюл. № 47.
2. Мельников Н.Н., Баскаков Ю.А. Химия гербицидов и стимуляторов роста растений. – М.: Госхимиздат.-1962.-723с.
3. Über den sterischen Verlauf der Addition von Acrylnitril an cyclische Diene / Alder K., Heimbach K., Reubke R. // Chem. Ber.-1958. - Bd. 91, № 7. - S. 1516-1524.
4. Equilibrium and Isomerization in Bicyclic Nitriles / Wilder P., Knight D.B. // J. Org. Chem.-1965. - Vol. 30, № 9. - P.3078-3081.
5. А. с. СССР 298093 (1968) МПК<sup>2</sup> А01N5/00. Регулятор роста растений / Фритц К.Д., Эвлис У.Ф. - № 1221139/30-15; Заявл. 23.02.1967; Оpubл. 22.02.1968 // Офиц. бюл. Открытия, изобретения, промышленные образцы и товарные знаки.-1971. - №10.
6. Справочник по пестицидам / Мельников Н.Н., Новожилов К.В., Белан С.Р., Пылова Т.Н. - М.: Химия.-1985.-352 с.
7. А. с. СССР 803140 (1985) МПК<sup>2</sup> А01N33/00. Регулятор роста растений / Карабанов Ю.В., Штепанек А.С., Кудря Т.Н. и др. - №2759551/30-15; Заявл. 03.05.1979; Оpubл. 30.06.1985, бюл. №24.

8. Дополнения к списку химических и биологических средств борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками и регуляторов роста растений, разрешенных для применения в сельском хозяйстве на 1982-1985 годы / Защита растений.-1985. - №5. - с.56.

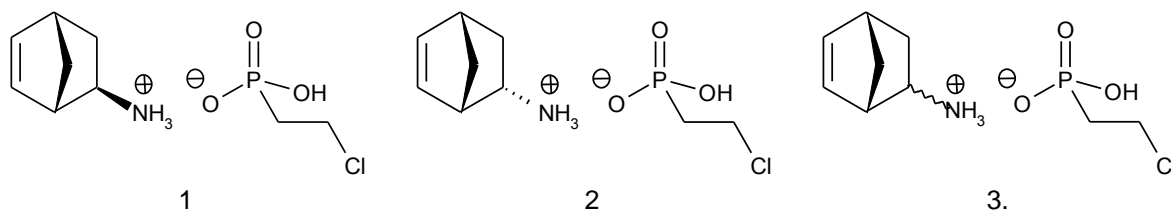
9. Онищенко А.С. Диеновый синтез. - М.: Изд. АН СССР.-1963.-650с.

5 10. Синтез и пестицидная активность солей аминов с каркасными фрагментами / Касьян А.О., Красновская О.Ю., Карабанов Ю.В., Касьян Л.И. // Вопр. химии и хим. технологии.-2005. - №4. - С.24-29.

10 11. А. с. СССР 547203 (1977) МПК<sup>2</sup> A01N5/00. Стимулятор роста растений / Карабанов Ю.В., Брагина А.Ш., Домбровская Л.И. и др. - №2188242/15; Заявл. 10.11.1975; Оpubл. 25.02.1977, бюл. №7.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

15 Похідні біциклічних каркасних амінів - біцикло[2.2.1]гепт-2-ен-екзо-5-метиламіну 2-хлороетилфосфонат (1); біцикло[2.2.1]гепт-2-ен-ендо-5-метиламіну 2-хлороетилфосфонат (2); суміш (3), що містить 40 % біцикло[2.2.1]гепт-2-ен-екзо-5-метиламіну 2-хлороетилфосфонату і 60% біцикло[2.2.1]гепт-2-ен-ендо-5-метиламіну 2-хлороетилфосфонату, які володіють




---

Комп'ютерна верстка Н. Лисенко

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601