



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **98315** (13) **C2**
(51) МПК (2012.01)

A01N 43/16 (2006.01)

A01N 47/40 (2006.01)

A01P 7/04 (2006.01)

A01P 21/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки: а 2009 06953	(72) Винахідник(и): Хунгенберг Хайке (DE), Тіелерт Вольфганг (DE), Вор Жан-П'єр (FR)
(22) Дата подання заявки: 11.12.2007	(73) Власник(и): БАЙЕР КРОПСАЙНС АГ, Alfred-Nobel-Strasse 50, D-40789 Monheim, Germany (DE)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 10.05.2012	(74) Представник: Льгова Майя Миколаївна, реєстр. №12
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 06356144.3	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: WO 2005062899, A, 14.07.2005 WO 2005063784, A, 14.07.2005 ROBINA I. et al. Synthesis and conformational analysis of a lipotetrasaccharide related to the nodulation factor of Rhizobium bacteria// TETRAHEDRON: ASYMMETRY, vol. 8, no. 8, 24 April 1997, pp. 1207-1224 (abstract) http://dx.doi.org/10.1016/S0957-4166(97)00108-0
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 12.12.2006	
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: EP	
(41) Публікація відомостей про заявку: 25.08.2009, Бюл.№ 16	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.05.2012, Бюл.№ 9	
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: РСТ/EP2007/063639, 11.12.2007	

(54) ІНСЕКТИЦИДНА КОМПОЗИЦІЯ, СПОСІБ ОБРОБКИ СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКИХ КУЛЬТУР ТА ЗАСТОСУВАННЯ КОМПОЗИЦІЇ

(57) Реферат:

Інсектицидна композиція, яка містить: а) сполуку загальної формули (I), вибрану з сполуки (I1) та (I2), а також її можливі геометричні та/або оптичні ізомери, енантіомери та/або діастереоізомери, таутомери, солі, N-оксиди, сульфоксиди, сульфони та металеві або металоїдні комплекси та б) інсектицидну сполуку, що є агоністом/антагоністом ацетилхолінового рецептора у масовому співвідношенні (а)/(b) від 1/1 до 1/10¹⁴. Спосіб обробки сільськогосподарських культур та застосування композиції.

UA 98315 C2

[illegible]

(I)

Даний винахід належить до нових пестицидних композицій, що містять синтетичну сполуку, корисну як агент клубочкоутворення бобових рослин та/або як стимулятор росту рослин та інсектицидна сполука. Даний винахід також належить до способу боротьби та контролю за шкідниками та хворобами шляхом застосування такої композиції в місці ураження або в місці вірогідного ураження.

Міжнародна патентна заявка WO 2005/063784 розкриває процес приготування синтетичних ліпохітоолігасахаридів (LCO) і розкриває деякі з цих сполук, названі синтетичними LCO-факторами, які корисні як агент клубочкоутворення бобових рослин та/або стимулятори росту рослин. Ці синтетичні LCO-фактори структурно відрізняються від Nod-факторів, виділених з природних бактеріальних організмів, та демонструють відмінні властивості. Зокрема деякі біологічно активні синтетичні сполуки демонструють сильну абсорбцію в ультрафіолетовому діапазоні, що робить їх легкими для аналізу впродовж їх промислового приготування та дозволяє їх легко виявити та оцінити в продукті, призначеному для продажу, та передбачає їх стабільність і збереження в таких перевірених продуктах. Крім того, деякі з цих синтезованих сполук демонструють вищу стабільність ніж природні pod-фактори.

Можливість поєднання однієї або більше цих синтетичних сполук, корисних як агент клубочкоутворення бобових рослин та/або як стимулятори росту рослин, з відомими фунгіцидними або інсектицидними продуктами також розкрито. Проте, в цьому документі не зроблено жодної вказівки як на потенційного фунгіцидного партнера, так і на вагове співвідношення, при якому синтетичний LCO фактор і фунгіцидний партнер мають бути присутніми в такій композиції.

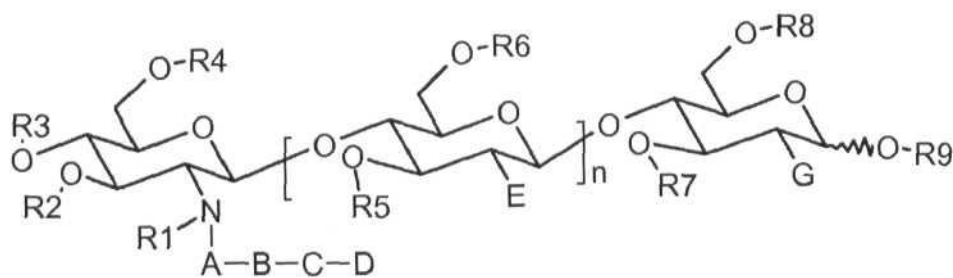
Міжнародна патентна заявка WO 2005/062899 розкриває суміш, що містить природний pod-фактор і фунгіцид. Природний pod-фактор, присутній в такій суміші, є очищеним від бактеріального джерела або є синтетичним, або біоінженерною версією генних pod-продуктів, що зустрічаються в природі. Проте, промислове приготування та кондиціювання природних Nod-факторів демонструє два види недоліків: (1) природні Nod-фактори є важкими для аналізу простими методами, такими як спектрометричні методи; (2) вони є нестабільними при наявності рослин і в ґрунті, зокрема через те, що вони мають зв'язок -CO-NH-, який може бути розірваний рослинними або мікробними ферментами, присутніми в ризосфері.

Нові пестицидні композиції, описані в даній заявці, продемонстрували значне покращення в комбінації над індивідуальними обробками відносно росту рослин, життєвої сили або урожаю бобових та небобових рослин або культур та/або інсектицидного ефекту. Значне покращення, виходячи з ефективності та стабільності сумішей, які містять природний або синтетичний pod-фактор або біоінженерну версію такого генного pod-продукту, що зустрічається в природі, та інсектицид, також було одержане.

Завжди існує інтерес в сільському господарстві до використання нових пестицидних сумішей, що демонструють більш широкий спектр активності.

Ми зараз знайшли деякі нові пестицидні суміші, які володіють вищезгаданими характеристиками.

Відповідно, даний винахід належить до композиції, що містить: а) сполуку формули (I)



(I)

в якій

- n є 1,2 або 3;

- A являє собою замісник, вибраний з -C(O)-, -C(S)-, -CH₂-, -CHR¹⁰-, -CR¹⁰R¹¹-, -C(O)O-, -C(O)S-, -C(S)O-, -C(S)S-, -C(O)NH-, -C(NH)NH- та -C(S)NH-;

- B являє собою

- арилен;

- гетероарилен, що містить 1 або 2 гетероатоми, вибрані з азоту, кисню та сірки;
- нафтилен;
- гетеронафтилен, що містить 1 або 2 гетероатоми, вибрані з азоту, кисню та сірки;
- двовалентний радикал, одержаний з двох злитих ароматичних кілець з 5 або 6 атомами
- 5 кожне;
- двовалентний радикал, одержаний з двох злитих ароматичних або гетеро ароматичних кілець з 5 або 6 атомами кожне, що містить 1 або 2 гетероатоми, вибрані з азоту, кисню та сірки;
- біфенілен;
- або гетеробіфенілен, що містить 1 або 2 гетероатоми, вибрані з азоту, кисню та сірки;
- 10 ці групи можуть бути заміщені одним або двома замісниками R^{12} та R^{13} , вибраними, незалежно один від одного, з галогену, CN, C(O)OR¹⁴, C(O)NR¹⁵R¹⁶, CF₃, OCF₃, -NO₂, N₃, OR¹⁴, SR¹⁴, NR¹⁵R¹⁶ та C₁₋₆-алюлу;
- С являє собою замісник, вибраний з -O-, -S-, -CH₂-, -CHR¹⁷-, -CR¹⁷R¹⁸- та -NR¹⁹;
- D являє собою лінійний або розгалужений, насичений або ненасичений вуглеводневий
- 15 ланцюг, що містить від 2 до 20 атомів вуглецю;
- E та G являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з H, OH, OR²⁰, NH₂ та NHR²⁰;
- R¹ являє собою замісник, вибраний з H, C₁₋₆-алкілу, C(O)H та C(O)CH₃;
- R², R³, R⁶, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ та R¹⁹ являють собою, незалежно один від одного, замісник,
- 20 вибраний з H, C₁₋₆-алкілу, C(O)C₁₋₆-алкілу, -C(S)C₁₋₆-anKmy, -C(O)OC₁₋₆-алкілу, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, -C(O)NHC₁₋₆-алкілу, -C(S)NHC₁₋₆-алкілу та -C(NH)NHC₁₋₆-алкілу;
- R⁴ являє собою замісник, вибраний з H, C₁₋₆-алкілу та R²¹;
- R⁵ являє собою замісник, вибраний з H, C₁₋₆-алкілу, фукозилу та R²²;
- R⁷ являє собою замісник, вибраний з H, C₁₋₆-алкілу, арабінозилу та R²³;
- 25 - R⁸ являє собою замісник, вибраний з H, C₁₋₆-алкілу, фукозилу, метилфукозилу, сульфомукозилу, ацетилфукозилу, арабінозилу, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(C₁₋₈-алкілу)₄ та R²⁴;
- R⁹ являє собою замісник, вибраний з H, C₁₋₆-алкілу, манози, гліцеролу та R²⁵;
- R¹⁰, R¹¹, R¹⁷ та R¹⁸ являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з C₁₋₆-
- 30 алкілу та F;
- R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴ та R²⁵ являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з C(O)C₁₋₆-алкілу, -C(S)C₁₋₆-алкілу, -C(O)OC₁₋₆-алкілу, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, -C(O)KHC₁₋₆-алкілу, -C(S)NHC₁₋₆-алкілу та -C(NH)NHC₁₋₆-алкілу;
- а також можливі геометричні та/або оптичні ізомери, енантіомери та/або діастереоізомери,
- 35 таутомери, солі, N-оксиди, сульфоксиди, сульфони, їх комплекси з металами або металоїдами, придатними для сільського господарства. Серед сполук, визначених вище, найбільш важливими є солі, особливо солі літію, натрію, калію або тетраалкіламонійні солі;

та

b) фунгіцидну сполуку;

при ваговому співвідношенні (a)/(b) від 1/1 до 1/10¹⁴.

Композиція згідно з даним винаходом може забезпечувати синергитичний ефект. Цей синергитичний ефект дозволяє знизити розповсюдження хімічних речовин в навколишньому середовищі та знизити вартість фунгіцидної обробки.

В контексті даного винаходу, термін "синергитичний ефект" визначений Colby згідно зі

45 статею, що має назву "Calculation of the synergistic та antagonistic responses of herbicide combinations" Weeds, (1967), 15, pages 20-22.

В цій статті наведена формула:

$$E = x + y - \frac{x * y}{100}$$

в якій E є очікуваним відсотком пригнічення хвороби для комбінації двох фунгіцидів в певних

50 дозах (наприклад, що дорівнюють x та y відповідно), x є відсотком пригнічення сполукою (I) у визначеній дозі, яке спостерігається для хвороби (дорівнює x), y є відсотком пригнічення сполукою (II) у визначеній дозі, яке спостерігається для хвороби (дорівнює y). Коли відсоток пригнічення, що спостерігається для комбінації, є більшим ніж E, спостерігається синергитичний ефект.

Композиція згідно з даним винаходом містить сполуку загальної формули (I). В практичному здійсненні винаходу, сполуки формули (I) мають одну або іншу з наступних характеристик,

55 взятих окремо або у комбінації

- n являє собою 2 або 3;
- A являє собою -C(O)- або -CH₂-;

- В являє собою фенілен;
- С являє собою -O-;
- D являє собою лінійний, насичений або ненасичений вуглеводневий ланцюг, що містить від 3 до 17 атомів вуглецю;
- E та G являють собою NHC(O)CH_3 ;
- R^1 являє собою замісник, вибраний з H, CH_3 або C(O)CH_3 ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ та R^9 являють собою H;
- R^4 являє собою H, C(O)CH_3 або C(O)NH_2 ;
- R^8 являє собою H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{-алкіл})_4$, фукозил або метилфукозил.

Серед цих сполук переважними є сполуки формули (I), що одночасно мають такі характеристики:

- n являє собою 2 або 3;
- A являє собою -C(O)- або $-\text{CH}_2-$;
- E та G являють собою NHC(O)CH_3 ;
- R^1 являє собою H, CH_3 ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ та R^9 являють собою H;
- R^4 являє собою H, C(O)CH_3 або C(O)NH_2 ;
- R^8 являє собою H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{-алкіл})_4$, фукозил або метилфукозил;

ще більш переважними є такі, що одночасно мають такі характеристики:

- n являє собою 2 або 3;
- A являє собою -C(O)- або $-\text{CH}_2-$;
- D являє собою лінійний, насичений або ненасичений вуглеводневий ланцюг, що містить від 3 до 17 атомів вуглецю;
- E та G являють собою NHC(O)CH_3 ;
- R^1 являє собою H, CH_3 або C(O)CH_3 ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ та R^9 являють собою H;
- R^4 являє собою H, C(O)CH_3 або C(O)NH_2 ;
- R^8 являє собою H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{-алкіл})_4$, фукозил або метилфукозил;

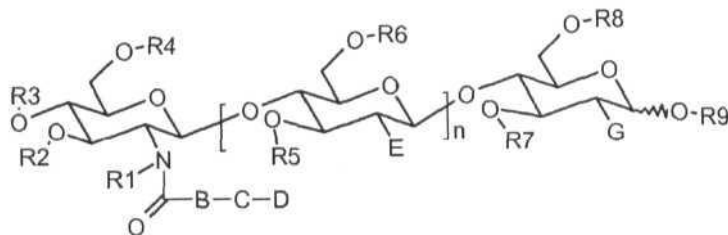
та найбільш переважні сполуки формули (I) одночасно мають такі характеристики:

- n являє собою 2 або 3;
- A являє собою -C(O)- або $-\text{CH}_2-$;
- C являє собою -O-;
- D являє собою лінійний, насичений або ненасичений вуглеводневий ланцюг, що містить від 3 до 17 атомів вуглецю;
- E та G являють собою NHC(O)CH_3 ;
- R^1 являє собою H, CH_3 або C(O)CH_3 ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ та R^9 являють собою H;
- R^4 являє собою H, C(O)CH_3 або C(O)NH_2 ;
- R^8 являє собою H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{-алкіл})_4$, фукозил або метилфукозил.

Серед цих переважних сполук посилання може бути зроблене на сполуки формули (I), що одночасно мають такі характеристики:

- n являє собою 2 або 3;
- A являє собою -C(O)- або $-\text{CH}_2-$;
- B являє собою фенілен;
- C являє собою -O-;
- D являє собою лінійний вуглеводневий ланцюг, що містить 11 вуглеців, що є насиченим або ненасиченим між 4 та 5 вуглецями;
- E та G являють собою NHC(O)CH_3 ;
- R^1 являє собою H, CH_3 або C(O)CH_3 ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ та R^9 являють собою H;
- R^4 являє собою H, C(O)CH_3 або C(O)NH_2 ;
- R^8 являє собою H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{-алкіл})_4$, фукозил або метилфукозил.

Серед композицій даного винаходу, композиції, що містить сполуку (I), для якої A являє собою карбонільну групу та може бути репрезентована формулою (Ia), є особливо вигідними:



(Ia)

в якій

- n являє собою 1, 2 або 3,

- B являє собою

- арилен;

- гетероарилен, що містить 1 або 2 гетероатоми, вибрані з азоту, кисню та сірки;

- нафтилен;

- гетеронафтилен, що містить 1 або 2 гетероатоми, вибраних з азоту, кисню та сірки;

- дивалентний радикал, одержаний з 2 злитих ароматичних кільця, що містять 5 або 6 атомів кожне;

- дивалентний радикал, одержаний з 2 злитих гетероароматичних кільця, що містять 5 або 6 атомів кожне, та містить 1 або 2 гетероатоми, вибрані з азоту, кисню та сірки;

- біфенілен;

- або гетеробіфенілен, що містить 1 або 2 гетероатоми, вибраних з азоту, кисню та сірки;

ці групи можливо будуть замінені одним або двома замісниками R^{12} та R^{13} , вибраними незалежно один від одного, з галогену, CN, $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , S , R^{14} , $N^{15}R^{16}$ та C_{1-6} -алкілу;

- C являє собою замісник, вибраний з -O-, -S-, $-CH_2-$, $-CH$ R^{17} -, $-C$ R^{17} R^{18} -, -NH- та -NR¹⁹;

- D являє собою лінійний або розгалужений, насичений або ненасичений вуглеводневий ланцюг, що містить від 2 до 20 атомів вуглецю;

- E та G являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з H, OH, O R^{20} , NH_2 та NHR^{20} ;

- R^1 являє собою замісник, вибраний з H, C_{1-6} -алкілу, $C(O)H$ та $C(O)CH_3$;

- R^2 , R^3 та R^6 являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з H, C_{1-6} -алкілу, $C(O)C_{1-6}$ -алкілу, $-C(S)C_{1-6}$ -алкілу, $-C(O)C_{1-6}$ -алкілу, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHC_{1-6}$ -алкілу, $-C(S)NHC_{1-6}$ -алкілу та $-C(NH)NHC_{1-6}$ -алкілу;

- R^4 являє собою замісник, вибраний з H, C_{1-6} -алкілу та R^{21} ;

- R^5 являє собою замісник, вибраний з H, C_{1-6} -алкілу, фукозилу та R^{22} ;

- R^7 являє собою замісник, вибраний з H, C_{1-6} -алкілу, арабінозилу та R^{23} ;

- R^8 являє собою замісник, вибраний з H, C_{1-6} -алкілу, фукозилу, метилфукозилу, сульфомукозилу, ацетилфукозилу, арабінозилу, SO_3H , SO_3Li , SC_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-8} алкілу)_4$ та R^{24} ;

- R^9 являє собою замісник, вибраний з H, C_{1-6} -алкілу, манози, гліцерилу та R^{25} ;

- R^{10} , R^{11} , R^{17} та R^{18} являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з C_{1-6} -алкілу та F;

- R^{14} , R^{15} , R^{16} та R^{19} являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з H, C_{1-6} -алкілу, $-C(O)C_{1-6}$ -алкілу, $-C(S)C_{1-6}$ -алкілу, $-C(O)C_{1-6}$ -алкілу, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHC_{1-6}$ -алкілу, $-C(S)NHC_{1-6}$ -алкілу та $-C(NH)NHC_{1-6}$ -алкілу;

- R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} та R^{25} являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з $C(O)C_{1-6}$ -алкілу, $-C(S)C_{1-6}$ -алкілу, $-C(O)OC_{1-6}$ -алкілу, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHC_{1-6}$ -алкілу, $-C(S)NHC_{1-6}$ -алкілу та $-C(NH)NHC_{1-6}$ -алкілу;

а також можливі геометричні та/або оптичні ізомери, енантіомери та/або діастереоізомери, таутомери, солі, N-оксиди, сульфоксиди, сульфони, їх металічні або металоїдні комплекси, що є прийнятними для сільського господарства. Серед сполук, вказаних вище, більш важливими є солі, ще більш важливими є солі літію, калію або солі татраалкіламонію.

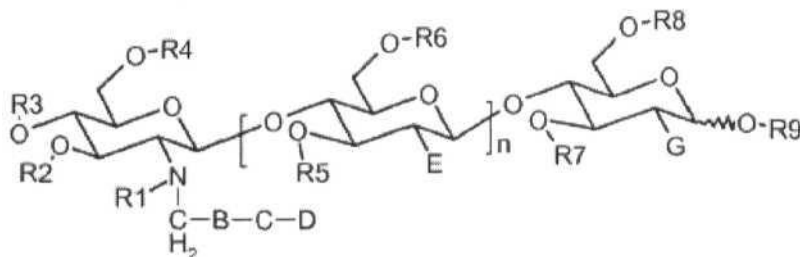
Серед цих сполук формули (Ia) переважними є такі сполуки, що мають наступні характеристики, взяті окремо чи у комбінації:

- n являє собою 2 або 3;

- B являє собою фенілен;

- C являє собою -O;

- D являє собою лінійний, насичений або ненасичений вуглеводневий ланцюг, що містить від 3 до 17 атомів вуглецю;
 - E та G являють собою NHC(O)CH_3 ;
 - R^1 являє собою H або CH_3 ;
 - $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ та R^9 являють собою H;
 - R^4 являє собою H, C(O)CH_3 або C(O)NH_2 ;
 - R^8 являє собою H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N(C}_{1-8}\text{алкіл})_4$, фукозил або метилфукозил;
 більш переважно, ці сполуки одночасно мають наступні характеристики:
- n являє собою 2 або 3;
 - E та G являють собою NHC(O)CH_3 ;
 - R^1 являє собою H або CH_3 ;
 - $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ та R^9 являють собою H;
 - R^4 являє собою H, C(O)CH_3 або C(O)NH_2 ;
 - R^8 являє собою H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N(C}_{1-8}\text{алкіл})_4$, фукозил або метилфукозил;
 ще більш переважно, ці сполуки одночасно мають наступні характеристики:
- n являє собою 2 або 3;
 - D являє собою лінійний, насичений або ненасичений вуглеводневий ланцюг, що містить від 3 до 17 атомів вуглецю;
 - E та G являють собою NHC(O)CH_3 ;
 - R^1 являє собою H або CH_3 ;
 - $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ та R^9 являють собою H;
 - R^4 являє собою H, C(O)CH_3 або C(O)NH_2 ;
 - R^8 являє собою H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N(C}_{1-8}\text{алкіл})_4$, фукозил або метилфукозил.
- Серед цих сполук формули (Ia) переважними є такі сполуки, що мають наступні характеристики:
- n являє собою 2 або 3;
 - C являє собою -O-;
 - D являє собою лінійний, насичений або ненасичений вуглеводневий ланцюг, що містить від 3 до 17 атомів вуглецю;
 - E та G являють собою NHC(O)CH_3 ;
 - R^1 являє собою H або CH_3 ;
 - $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ та R^9 являють собою H;
 - R^4 являє собою H, C(O)CH_3 або C(O)NH_2 ;
 - R^8 являє собою H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N(C}_{1-8}\text{алкіл})_4$, фукозил або метилфукозил;
 або такі сполуки, що одночасно мають наступні характеристики:
- n являє собою 2 або 3;
 - B являє собою фенілен;
 - C являє собою -O-;
 - D являє собою лінійний вуглеводневий ланцюг, що містить 11 вуглеців, який є насиченим або ненасиченим між 4 та 5 вуглецями;
 - E та G являють собою NHC(O)CH_3 ;
 - R^1 являє собою H або CH_3 ;
 - $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ та R^9 являють собою H;
 - R^4 являє собою H, C(O)CH_3 або C(O)NH_2 ;
 - R^8 являє собою H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N(C}_{1-8}\text{алкіл})_4$, фукозил або метилфукозил.
- Серед композицій даного винаходу, композиція, що містить сполуку (I), для якої A являє собою метиленову групу, та яка може бути репрезентована формулою (Ib), є особливо вигідними:



(Ib)

в якій

- n являє собою 1, 2 або 3;
 - В являє собою
 - арилен;
 - гетероарилен, що містить 1 або 2 гетероатома, вибраних з азоту, кисню та сірки;
 - нафтилен;
 - гетеронафтилен, що містить 1 або 2 гетероатома, вибраних з азоту, кисню та сірки;
 - дивалентний радикал, одержаний з 2 злитих ароматичних кілець, що містять 5 або 6 атомів кожне;
 - дивалентний радикал, одержаний з 2 злитих ароматичних або гетероароматичних кілець, що містять 5 або 6 атомів кожне і 1 або 2 гетероатома, вибраних з азоту, кисню та сірки;
 - біфенілен;
 - або гетеробіфенілен, що містить 1 або 2 гетероатома, вибраних з азоту, кисню та сірки;
- ці групи можливо будуть заміщені одним або двома замісниками R^{12} та R^{13} вибраними, незалежно один від одного, з галогену, CN, C(O)OR¹⁴, C(O)NR¹⁵R¹⁶, CF₃, OCF₃, -NO₂, N₃, OR¹⁴, SR¹⁴, N¹⁵R¹⁶ та C₁₋₆-алкілу;
- С являє собою замісник, вибраний з -O-, -S-, -CH₂-, -CHR¹⁷-, -NH- та -NR¹⁹;
 - D являє собою лінійний або розгалужений, насичений або ненасичений вуглеводневий ланцюг, що містить від 2 до 20 атомів вуглецю;
 - E та G являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з H, OH, OR²⁰, NH₂ та NHR²⁰;
 - R¹ являє собою замісник, вибраний з H, C₁₋₆-алкілу, C(O)H та C(O)CH₃;
 - R², R³ та R⁶ являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з H, C₁₋₆-алкілу, C(O)C₁₋₆-алкілу, -C(S)C₁₋₆-алкілу, -C(O)OC₁₋₆-алкілу, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, -C(O)NHC₁₋₆-алкілу, -C(S)NHC₁₋₆-алкілу та -C(NH)NHC₁₋₆-алкілу; > R<4> являє собою замісник, вибраний з H, C₁₋₆-алкілу та R²¹;
 - R⁵ являє собою замісник, вибраний з H, C₁₋₆-алкілу, фукозилу та R²²;
 - R⁷ являє собою замісник, вибраний з H, C₁₋₆-алкілу, арабінозилу та R²³;
 - R⁸ являє собою замісник, вибраний з H, C₁₋₆-алкілу, фукозилу, метилфукозилу, сульфомукозилу, ацетилфукозилу, арабінозилу, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(C₁₋₈алкілу)₄ та R²⁴;
 - R⁹ являє собою замісник, вибраний з H, C₁₋₆-алкілу, манози, гліцерилу та R²⁵;
 - R¹⁰, R¹¹, R¹⁷ та R¹⁸ являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з C₁₋₆-алкілу та F;
 - R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ та R¹⁹ являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з H, C₁₋₆-алкілу, -C(O) C₁₋₆-алкілу, -C(S) C₁₋₆-алкілу, -C(O)OC₁₋₆-алкілу, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, -C(O)NHC₁₋₆-алкілу, -C(S)NHC₁₋₆-алкілу та -C(NH)NHC₁₋₆-алкілу;
 - R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴ та R²⁵ являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з C(O)C₁₋₆-алкілу, -C(S)C₁₋₆-алкілу, -C(O)OC₁₋₆-алкілу, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, -C(O)NHC₁₋₆-алкілу, -C(S)NHC₁₋₆-алкілу та -C(NH)NHC₁₋₆-алкілу;
- а також можливі геометричні та/або оптичні ізомери, енантіомери та/або діастереоізомери, таутомери, солі, N-оксиди, сульфоксиди, сульфони, їх металічні або металоїдні комплекси, що є прийнятними для сільського господарства. Серед сполук, вказаних вище, більш важливими є солі, ще більш важливими є солі літію, калію або солі татраалкіламонію.

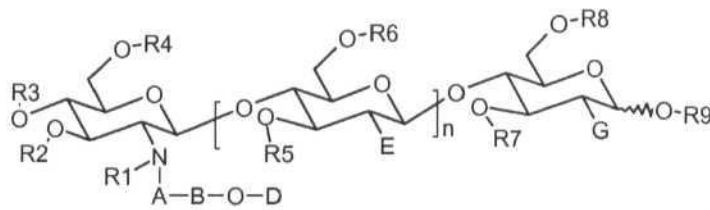
Серед цих сполук формули (Ib) переважними є такі сполуки, що мають наступні характеристики, взяті окремо чи у комбінації:

- n являє собою 2 або 3;
- В являє собою фенілен;

- С являє собою -О-;
- D являє собою лінійний, насичений або ненасичений вуглеводневий ланцюг, що містить від 3 до 17 атомів вуглецю;
- E та G являють собою NHC(O)CH_3 ;
- 5 - R^1 являє собою H або C(O)CH_3 ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ та R^9 являють собою H;
- R^4 являє собою H, C(O)CH_3 або C(O)NH_2 ;
- R^8 являє собою H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{алкіл})_4$, фукозил або метилфукозил;
- 10 більш переважно, такі сполуки одночасно мають наступні характеристики:
- n являє собою 2 або 3;
- E та G являють собою NHC(O)CH_3 ;
- R^1 являє собою H або C(O)CH_3 ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ та R^9 являють собою H;
- 15 - R^4 являє собою H, C(O)CH_3 або C(O)NH_2 ;
- R^8 являє собою H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{алкіл})_4$, фукозил або метилфукозил;
- щеп більш переважно, такі сполуки одночасно мають наступні характеристики:
- n являє собою 2 або 3;
- 20 - D являє собою лінійний, насичений або ненасичений вуглеводневий ланцюг, що містить від 3 до 17 атомів вуглецю;
- E та G являють собою NHC(O)CH_3 ;
- R^1 являє собою H або C(O)CH_3 ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ та R^9 являють собою H;
- 25 - R^4 являє собою H, C(O)CH_3 або C(O)NH_2 ;
- R^8 являє собою H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{алкіл})_4$, фукозил або метилфукозил.
- Серед цих сполук формули (Ib) більш переважними є такі сполуки, що одночасно мають наступні характеристики:
- 30 - n являє собою 2 або 3;
- С являє собою -О-;
- D являє собою лінійний, насичений або ненасичений вуглеводневий ланцюг, що містить від 3 до 17 атомів вуглецю;
- E та G являють собою NHC(O)CH_3 ;
- 35 - R^1 являє собою H або C(O)CH_3 ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ та R^9 являють собою H;
- R^4 являє собою H, C(O)CH_3 або C(O)NH_2 ;
- R^8 являє собою H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{алкіл})_4$, фукозил або метилфукозил;
- 40 або такі сполуки одночасно мають наступні характеристики:
- n являє собою 2 або 3;
- В являє собою фенілен;
- С являє собою -О-;
- D являє собою лінійний вуглеводневий ланцюг, що містить 11 вуглеців, що є насиченими або ненасиченими між 4 та 5 вуглець;
- 45 - E та G являють собою NHC(O)CH_3 ;
- R^1 являє собою H або C(O)CH_3 ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ та R^9 являють собою H;
- R^4 являє собою H, C(O)CH_3 або C(O)NH_2 ;
- 50 - R^8 являє собою H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{алкіл})_4$, фукозил або метилфукозил.

Серед композицій даного винаходу, композиції, що містить сполуку (I) для якої С являє собою атом кисню та яка може бути репрезентована формулою (Ic), є також особливо вигідними:

55



(Ic)

в якій

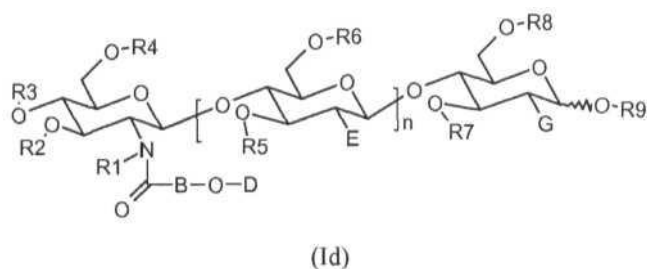
- n являє собою 1, 2 або 3, переважно 2 або 3;
- A являє собою замісник, вибраний з $-C(O)-$, $-C(S)-$, $-CH_2-$, $-CHR^{10}-$, $-CR^{10}R^{11}-$, $-C(O)O-$, $-C(O)S-$, $-C(S)O-$, $-C(S)S-$, $-C(O)NH-$, $-C(NH)NH-$ та $-C(S)NH-$, переважно $-C(O)-$;
- B являє собою
 - арилен;
 - гетероарилен, що містить 1 або 2 гетероатоми, вибрані з азоту, кисню та сірки;
 - нафтилен;
 - гетеронафтилен, що містить 1 або 2 гетероатоми, вибрані з азоту, кисню та сірки;
 - дивалентний радикал, одержаний з 2 злитих ароматичних кілець, що містять 5 або 6 атомів кожне;
 - дивалентний радикал, одержаний з 2 злитих ароматичних або гетероароматичних кілець, що містять 5 або 6 атомів кожне, які містять 1 або 2 гетероатоми, вибрані з азоту, кисню та сірки;
 - біфенілен;
 - або гетеробіфенілен, що містить 1 або 2 гетероатоми, вибрані з азоту, кисню та сірки;
- ці групи можливо будуть заміщені одним або двома замісниками R^{12} та R^{13} , вибраними, незалежно один від одного, з галогену, CN, $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ та C_{1-6} -алкілу;
- D являє собою лінійний або розгалужений, насичений або ненасичений вуглеводневий ланцюг, що містить від 2 до 20 атомів вуглецю, переважно лінійний вуглеводневий ланцюг, що містить 11 вуглеців і є насиченим або ненасиченим між 4 та 5;
- E та G являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з H, OH, OR^{20} , NH_2 та NHR^{20} , переважно $NHC(O)CH_3$;
- R^1 являє собою замісник, вибраний з H, C_{1-6} -алкілу, $C(O)H$ та $C(O)CH_3$, переважно H або CH_3 ;
- R^2 , R^3 та R^6 являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з H, C_{1-6} -алкілу, $-C(O)C_{1-6}$ -алкілу, $-C(S)C_{1-6}$ -алкілу, $-C(O)OC_{1-6}$ -алкілу, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHC_{1-6}$ -алкілу, $-C(S)NHC_{1-6}$ -алкілу та $-C(NH)NHC_{1-6}$ -алілу; переважно H;
- R^4 являє собою замісник, вибраний з H, C_{1-6} -алкілу та R^{21} , переважно H, $C(O)CH_3$ або $C(O)NH_2$;
- R^5 являє собою замісник, вибраний з H, C_{1-6} -алкілу, фукозилу та R^{22} , переважно H;
- R^7 являє собою замісник, вибраний з H, C_{1-6} -алкілу, арабінозилу та R^{23} , переважно H;
- R^8 являє собою замісник, вибраний з H, C_{1-6} -алкілу, фукозилу, метилфукозилу, сульфофукозилу, ацетилфукозилу, арабінозилу, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-8}алкілу)_4$ та R^{24} , переважно H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-8}алкілу)_4$, фукозилу або метилфукозилу;
- R^9 являє собою замісник, вибраний з H, C_{1-6} -алкілу, занози, гліцеролу та R^{25} , переважно H;
- R^{10} , R^{11} , R^{17} та R^{18} являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з C_{1-6} -алкілу та F;
- R^{14} , R^{15} , R^{16} та R^{19} являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з H, C_{1-6} -алкілу, $-C(O)C_{1-6}$ -алкілу, $-C(S)C_{1-6}$ -алкілу, $-C(O)OC_{1-6}$ -алкілу, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NH$ C_{1-6} -алкілу, $-C(S)NHC_{1-6}$ -алкілу та $-C(NH)NHC_{1-6}$ -алкілу;
- R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} та R^{25} являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з $C(O)C_{1-6}$ -алкілу, $-C(S)C_{1-6}$ -алкілу, $-C(O)OC_{1-6}$ -алкілу, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHC_{1-6}$ -алкілу, $-C(S)NHC_{1-6}$ -алкілу та $-C(NH)NHC_{1-6}$ -алкілу;
- А також можливі геометричні та/або оптичні ізомери, енантіомери та/або діастереоізомери, таутомери, солі, N-оксиди, сульфоксиди, сульфони, їх металічні та металоїдні комплекси, що є прийнятними для сільського господарства.

Серед сполук, визначених вище, найважливішими сполуками є солі, ще більш важливими є солі літію, калію або солі татраалкіламонію.

Серед сполук формули (Ic), переважними є такі сполуки, що мають одну або інші з наступних характеристик, взятих окремо чи у комбінації:

- 5 - n являє собою 2 або 3;
 - A являє собою -C(O)- або -CH₂-;
 - B являє собою фенілен;
 - D являє собою лінійний, насичений або ненасичений вуглеводневий ланцюг, що містить від 3 до 17 атомів вуглецю;
- 10 - E та G являють собою NHC(O)CH₃;
 - R¹ являє собою H, CH₃ або C(O)CH₃;
 - R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ та R⁹ являють собою H;
 - R⁴ являє собою H, C(O)CH₃ або C(O)NH₂;
 - R⁸ являє собою H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(C₁₋₈алкілу)₄ фукозил або метилфукозил;
- 15 більш переважно, такі сполуки одночасно мають наступні характеристики:
 - n являє собою 2 або 3;
 - A являє собою -C(O)- або -CH₂-;
 - E та G являють собою NHC(O)CH₃;
- 20 - R¹ являє собою H, CH₃ або C(O)CH₃;
 - R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ та R⁹ являють собою H;
 - R⁴ являє собою H, C(O)CH₃ або C(O)NH₂;
 - R⁸ являє собою H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(C₁₋₈алкіл)₄, фукозил або метилфукозил;
- 25 ще більш переважно, такі сполуки одночасно мають наступні характеристики:
 - n являє собою 2 або 3;
 - A являє собою -C(O)- або -CH₂-;
 - D являє собою лінійний, насичений або ненасичений вуглеводневий ланцюг, що містить від 3 до 17 атомів вуглецю;
- 30 - E та G являють собою NHC(O)CH₃;
 - R¹ являє собою H, CH₃ або C(O)CH₃;
 - R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ та R⁹ являють собою H;
 - R⁴ являє собою H, C(O)CH₃ або C(O)NH₂;
 - R⁸ являє собою H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(C₁₋₈алкіл)₄, фукозил або метилфукозил;
- 35 більш переважно, такі сполуки одночасно мають наступні характеристики:
 - n являє собою 2 або 3;
 - A являє собою -C(O)- або -CH₂-;
 - B являє собою фенілен;
- 40 - D являє собою лінійний вуглеводневий ланцюг, що містить 11 атомів вуглецю, що є насиченим або ненасиченим між 4 та 5 вуглецями;
 - E та G являють собою NHC(O)CH₃;
 - R¹ являє собою H, CH₃ Or C(O)CH₃;
 - R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ та R⁹ являють собою H;
- 45 - R⁴ являє собою H, C(O)CH₃ або C(O)NH₂;
 - R⁸ являє собою H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(C₁₋₈алкілу)₄ фукозил або метилфукозил.

Серед композицій даного винаходу, композиція, що містить сполуку (I) для якої A являє собою карбонільну групу та C являє собою атом кисню та яка може бути репрезентована формулою (Id), є більш особливо вигідними:



в якій

- п являє собою 1, 2 або 3, переважно 2 або 3;

- В являє собою

5

- арилен;

- гетероарилен, що містить 1 або 2 гетероатоми, вибрані з азоту, кисню та сірки;

- нафтилен;

- гетеронафтилен, що містить 1 або 2 гетероатоми, вибрані з азоту, кисню та сірки;

- дивалентний радикал, одержаний з 2 злитих ароматичних кілець, які містять 5 або 6 кожне;

10

- дивалентний радикал, одержаний з 2 злитих ароматичних або гетеро ароматичних кілець,

які містять 5 або 6 кожне, що містять 1 або 2 гетероатоми, вибрані з азоту, кисню та сірки;

- біфенілен;

- або гетеробіфенілен, що містить 1 або 2 гетероатоми, вибрані з азоту, кисню та сірки;

ці групи можливо будуть заміщеними одним або двома замісниками R^{12} та R^{13} , вибраними, незалежно один від одного, з галогену, CN, C(O)OR¹⁴, C(O)NR¹⁵R¹⁶, CF₃, OCF₃, -NO₂, N₃, OR¹⁴, SR¹⁴, NR¹⁵R¹⁶ та C₁₋₆-алкілу;

15

- D являє собою лінійний або розгалужений, насичений або ненасичений вуглеводневий ланцюг, що містить від 2 до 20 атомів вуглецю, переважно лінійний вуглеводневий ланцюг, що містить 11 атомів вуглецю, який є насиченим або ненасиченим між 4 та 5 вуглецьми;

20

- E та G являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з H, OH, OR²⁰, NH₂ та NHR²⁰, переважно NHC(O)CH₃;

- R¹ являє собою замісник, вибраний з H, C₁₋₆-алкілу, C(O)H та C(O)CH₃, переважно H або CH₃;

25

- R², R³ та R⁶ являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з H, C₁₋₆-алкілу, -C(O)C₁₋₆-алкілу, -C(S)C₁₋₆-алкілу, -C(O)OC₁₋₆-алкілу, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, -C(O)NHC₁₋₆-алкілу, -C(S)NHC₁₋₆-алкілу та -C(NH)NHC₁₋₆-алкілу; переважно H;

- R⁴ являє собою замісник, вибраний з H, C₁₋₆-алкілу та R²¹, переважно H, C(O)CH₃ або C(O)NH₂;

30

- R⁵ являє собою замісник, вибраний з H, C₁₋₆-алкілу, фукозилу та R²², переважно H;

- R⁷ являє собою замісник, вибраний з H, C₁₋₆-алкілу, арабінозилу та R²³, переважно H;

- R являє собою замісник, вибраний з H, C₁₋₆-алкілу, фукозилу, метилфукозилу, сульфомукозилу, ацетилфукозилу, арабінозилу, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(C₁₋₈-алкілу)₄ та R²⁴, переважно H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(C₁₋₈-алкілу)₄, фукозилу або метилфукозилу;

35

- R⁹ являє собою замісник, вибраний з H, C₁₋₆-алкілу, заноци, гліцеролу та R²⁵, переважно H;

- R¹⁰, R¹¹, R¹⁷ та R¹⁸ являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з C₁₋₆-алкілу та F;

40

- R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ та R¹⁹ являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з H, C₁₋₆-алкілу, -C(O)C₁₋₆-алкілу, -C(O)OC₁₋₆-алкілу, -C(O)OC₁₋₆-алкілу, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, -C(O)NHC₁₋₆-алкілу, -C(S)NHC₁₋₆-алкілу та -C(NH)NHC₁₋₆-алкілу;

- R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴ та R²⁵ являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з -C(O)C₁₋₆-алкілу, -C(O)OC₁₋₆-алкілу, -C(O)OC₁₋₆-алкілу, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, -C(O)NHC₁₋₆-алкілу, -C(S)NHC₁₋₆-алкілу та -C(NH)NHC₁₋₆-алкілу;

а також можливі геометричні та/або оптичні ізомери, енантіомери та/або діастереоізомери, таутомери, солі, N-оксиди, сульфоксиди, сульфони та їх металічні або металоїдні комплекси, що є прийнятними для сільського господарства.

45

Серед сполук, визначених вище, більш важливими сполуками є солі, ще більш важливими є солі літію, калію або солі татраалкіламонію.

Серед сполук формули (Id) переважними є такі сполуки, що мають одну або інші наступні характеристики, взяті окремо чи у комбінації;

50

- п являє собою 2 або 3;

- В являє собою фенілен;

- D являє собою лінійний, насичений або ненасичений вуглеводневий ланцюг, що містить від 3 до 17 атомів вуглецю;

55

- E та G являють собою NHC(O)CH₃;

- R¹ являє собою H або CH₃;

- R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ та R⁹ являють собою H;

- R⁴ являє собою H, C(O)CH₃ або C(O)NH₂;

60

- R⁸ являє собою H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(C₁₋₈-алкілу)₄, фукозил або метилфукозил;

більш переважно, такі сполуки одночасно мають наступні характеристики:

- n являє собою 2 або 3;
- E та G являють собою NHC(O)CH_3 ;
- R^1 являє собою H або CH_3 ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ та R^9 являють собою H;
- R^4 являє собою H, C(O)CH_3 або C(O)NH_2 ;
- R^8 являє собою H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N(C}_{1-8}\text{алкілу})_4$, фукозил або метилфукозил;

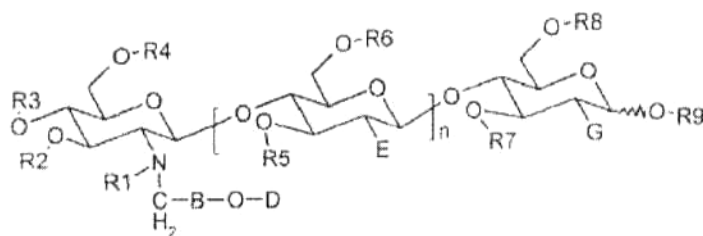
ще більш переважно, такі сполуки одночасно мають наступні характеристики:

- n являє собою 2 або 3;
- D являє собою лінійний, насичений або ненасичений вуглеводневий ланцюг, що містить від 3 до 17 атомів вуглецю;
- E та G являють собою NHC(O)CH_3 ;
- R^1 являє собою H або CH_3 ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ та R^9 являють собою H;
- R^4 являє собою H, C(O)CH_3 або C(O)NH_2 ;
- R^8 являє собою H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N(C}_{1-8}\text{алкілу})_4$, фукозил або метилфукозил;

та найбільш переважно такі сполуки одночасно мають наступні характеристики:

- n являє собою 2 або 3;
- B являє собою фенілен;
- D являє собою лінійний вуглеводневий ланцюг, що містить 11 вуглеців, який є насиченим або ненасиченим між 4 та 5 вуглецями;
- E та G являють собою NHC(O)CH_3 ;
- R^1 являє собою H або CH_3 ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ та R^9 являють собою H;
- R^4 являє собою H, C(O)CH_3 або C(O)NH_2 ;
- R^8 являє собою H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N(C}_{1-8}\text{-алкіл})_4$, фукозил або метилфукозил.

Серед композицій даного винаходу, композиція, що містить сполуку (I) для якої A являє собою метильну групу та C являє собою атом кисню таяка може бути репрезентована формулою (Ie), є також більш особливо вигідною,



(Ie)

в якій

- n являє собою 1, 2 або 3, переважно 2 або 3;
- B являє собою
- арилен;
- гетероарилен, що містить 1 або 2 гетероатоми, вибрані з азоту, кисню та сірки;
- нафтилен;
- гетеронафтилен, що містить 1 або 2 гетероатоми, вибрані з азоту, кисню та сірки;
- дивалентний радикал, одержаний з 2 злитих ароматичних кілець, що містять 5 або 6 атомів кожне;
- дивалентний радикал, одержаний з 2 злитих ароматичних або гетероароматичних кілець, що містять 5 або 6 атомів кожне, які містять 1 або 2 гетероатоми, вибрані з азоту, кисню та сірки;
- біфенілен;
- або гетеробіфенілен, що містить 1 або 2 гетероатоми, вибрані з азоту, кисню та сірки;

ці групи можливо будуть заміщеними одним або двома замісниками R^{12} та R^{13} , вибраними, незалежно один від одного, з галогену, CN, C(O)OR^{14} , $\text{C(O)NR}^{15}\text{R}^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-\text{NO}_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{15} , $\text{NR}^{15}\text{R}^{16}$ та C_{1-6} -алкілу;

- D являє собою лінійний або розгалужений, насичений або ненасичений вуглеводневий ланцюг, що містить від 2 до 20 атомів вуглецю, переважно лінійний вуглеводневий ланцюг, що містить 11 вуглеців, що є насиченими або ненасиченими між 4 та 5 вуглецями;
 - E та G являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з H, OH, OR²⁰, NH₂ та NHR²⁰, переважно NHC(O)CH₃;
 - R¹ являє собою замісник, вибраний з H, C₁₋₆-алкілу, C(O)H та C(O)CH₃, переважно H або CH₃;
 - R², R³ та R⁶ являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з H, C₁₋₆-алкілу, C(O)C₁₋₆-алкілу, -C(S)C₁₋₆-алкілу, -C(O)OC₁₋₆-алкілу, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, -C(O)NHC₁₋₆-алкілу, -C(S)NHC₁₋₆-алкілу та -C(NH)NHC₁₋₆-алкілу; переважно H;
 - R⁴ являє собою замісник, вибраний з H, C₁₋₆-алкілу та R²¹, переважно H, C(O)CH₃ або C(O)NH₂;
 - R⁵ являє собою замісник, вибраний з H, C₁₋₆-алкілу, фукозилу та R²², переважно H;
 - R⁷ являє собою замісник, вибраний з H, C₁₋₆-алкілу, арабінозилу та R²³, переважно H;
 - R⁸ являє собою замісник, вибраний з H, C₁₋₆-алкілу, фукозилу, метилфукозилу, сульфомукозилу, ацетилфукозилу, арабінозилу, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(C₁₋₈алкілу)₄ та R²⁴, переважно H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(C₁₋₈алкілу)₄, фукозилу або метилфукозилу;
 - R⁹ являє собою замісник, вибраний з H, C₁₋₆-алкілу, занози, гліцеролу та R²⁵, переважно H;
 - R¹⁰, R¹¹, R¹⁷ та R¹⁸ являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з C₁₋₆-алкілу та F;
 - R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ та R¹⁹ являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з H, C₁₋₆-алкілу, -C(O)C₁₋₆-алкілу, -C(S)C₁₋₆-алкілу, -C(O)OC₁₋₆-алкілу, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, -C(O)NHC₁₋₆-алкілу, -C(S)NHC₁₋₆-алкілу та -C(NH)NHC₁₋₆-алкілу;
 - R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴ та R²⁵ являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з -C(O)C₁₋₆-алкілу, -C(S)C₁₋₆-алкілу, -C(O)OC₁₋₆-алкілу, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, -C(O)NHC₁₋₆-алкілу, -C(S)NHC₁₋₆-алкілу та -C(NH)NHC₁₋₆-алкілу;
- а також можливі геометричні та/або оптичні ізомери, енантіомери та/або діастереоізомери, таутомери, солі, N-оксиди, сульфоксиди, сульфони та їх металеві або металоїдні комплекси, що є прийнятними для сільського господарства. Серед сполук, визначених вище, найбільш важливими сполуками є солі, ще більш важливими є солі літію, калію або солі татраалкіламонію.
- Серед сполук формули (Ie) переважними є такі сполуки, що мають одну або інші наступні характеристики, взяті окремо або у комбінації:
- n являє собою 2 або 3;
 - V являє собою фенілен;
 - D являє собою лінійний, насичений або ненасичений вуглеводневий ланцюг, що містить від 3 до 17 атомів вуглецю;
 - E та G являють собою NHC(O)CH₃;
 - R¹ являє собою H або C(O)CH₃;
 - R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ та R⁹ являють собою H;
 - R⁴ являє собою H, C(O)CH₃ або C(O)NH₂;
 - R⁸ являє собою H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(C₁₋₈алкіл)₄, фукозил або метилфукозил;
- більш переважно, такі сполуки одночасно мають наступні характеристики:
- n являє собою 2 або 3;
 - E та G являють собою NHC(O)CH₃;
 - R¹ являє собою H або C(O)CH₃;
 - R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ та R⁹ являють собою H;
 - R⁴ являє собою H, CC(O)CH₃ або C(O)NH₂;
 - R⁸ являє собою H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(C₁₋₈алкіл)₄, фукозил або метилфукозил;
- ще більш переважно, такі сполуки одночасно мають наступні характеристики:
- n являє собою 2 або 3;
 - D являє собою лінійний, насичений або ненасичений вуглеводневий ланцюг, що містить від 3 до 17 атомів вуглецю;
 - E та G являють собою NHC(O)CH₃;
 - R¹ являє собою H або C(O)CH₃;
 - R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ та R⁹ являють собою H;
 - R⁴ являє собою H, C(O)CH₃ або C(O)NH₂;

- R^8 являє собою H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-8}алкіл)_4$, фукозил або метилфукозил;
та найбільш переважно такі сполуки одночасно мають наступні характеристики:

- n являє собою 2 або 3;

- В являє собою фенілен;

- D являє собою лінійний вуглеводневий ланцюг, що містить 11 вуглеців, що є насиченими або ненасиченими між 4 та 5 вуглецьми;

- E та G являють собою $NHC(O)CH_3$;

- R^1 являє собою H або $C(O)CH_3$;

- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 та R^9 являють собою H;

- R^4 являє собою H, $C(O)CH_3$ або $C(O)NH_2$;

- R^8 являє собою H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-8}алкіл)_4$, фукозил або метилфукозил.

Серед композицій, що містять сполуку формули (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id) або (Ie) згідно з винаходом, переважними є такі, для яких:

- В являє собою замісник, вибраний з:

B1		B6		B11		B16	
B2		B7		B12		B17	
B3		B8		B13		B18	
B4		B9		B14		B19	
B5		B10		B15		B20	

в якому R^{12} та R^{13} являють собою два замісники, вибрані, незалежно один від одного, з галогену, CN, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ та C_{1-6} -алкілу.

Серед сполук формули (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id) або (Ie) згідно з винаходом, переважними є такі, для яких:

- В являє собою

- арилен;

- гетероарилен, що містить 1 або 2 гетероатоми, вибрані з азоту, кисню та сірки;

- нафтилен;

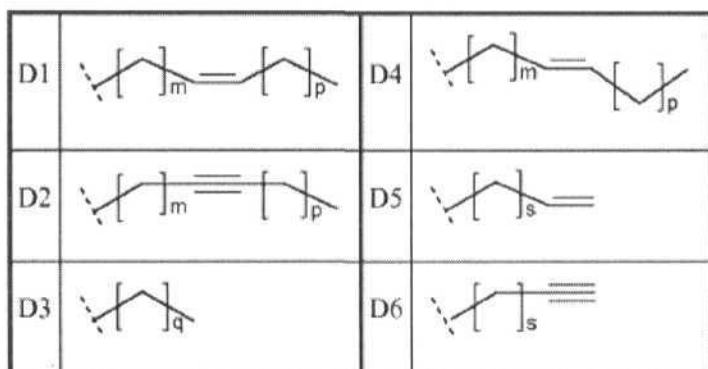
- або гетеронафтилен, що містить 1 або 2 гетероатоми, вибрані з азоту, кисню та сірки;

ці групи можливо будуть заміщені одним або двома замісниками R^{12} та R^{13} , вибраними, незалежно один від одного, з галогену, CN, $C(O)OR$, $C(O)NR$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ та C_{1-6} -алкілу;

переважно, такі, для яких

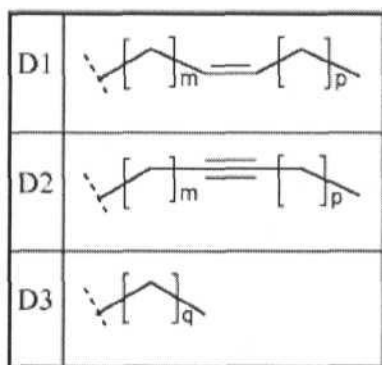
- В являє собою

- арилен;
- або гетероарилен, що містить 1 або 2 гетероатоми, вибрані з азоту, кисню та сірки;
- ці групи можливо будуть заміщені одним або двома замісниками R^{12} та R^{13} , вибраними, незалежно один від одного, з галогену, CN, $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ та C_{1-6} -алкілу;
- 5 більш переважно, такі, для яких
- В являє собою
- фенілен;
- або гетерофенілен, що містить 1 або 2 гетероатоми, вибрані з азоту, кисню та сірки;
- 10 ці групи можливо будуть заміщені одним або двома замісниками R^{12} та R^{13} , вибраними, незалежно один від одного, з галогену, CN, $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ та C_{1-6} -алкілу;
- вказівка може бути зроблена особливо на такі, для яких
- В являє собою фенілен B1, що може бути заміщений одним або двома замісниками R^{12} та R^{13} , вибраними, незалежно один від одного, з галогену, CN, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ та C_{1-6} -алкілу.
- 15 Серед переважних композицій даного винаходу, вказівка також може бути зроблена на такі, що містять сполуку (I), яка має одну з наступних характеристик, взятих окремо або в комбінації:
- $n = 2$ або 3 ;
- 20 - А являє собою $-C(O)-$ або $-CH_2-$;
- С являє собою $-O-$;
- Е та Г являють собою $NHC(O)CH_3$;
- R^1 являє собою H або $C(O)CH_3$;
- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 та R^7 являють собою a hydrogen atom;
- 25 - R^4 являє собою замісник, вибраний з H, $C(O)CH_3$ та $C(O)NH_2$;
- R являє собою замісник, вибраний з H, фукозили, метилфукозили, сульфофукозили, ацетилфукозили, арабінозили, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K та $SO_3N(C_{1-8}алкілу)_4$;
- R^9 являє собою атом водню;
- ще більш більш переважно, такі, що мають наступну комбінацію характеристик:
- 30 - $n = 2$ або 3 ;
- А являє собою $-C(O)-$ або $-CH_2-$;
- С являє собою $-O-$;
- D являє собою лінійний, насичений або ненасичений вуглеводневий ланцюг, що містить від 7 до 15 атомів вуглецю; переважно вуглеводневий ланцюг згідно з однією з формул,
- 35 репрезентованих нижче



в якій

- 40 - $m=1-12$
- $p = 0-11$
- $q=6-14$
- $s=5-13$
- з $m+p < 12$ та $m+p > 4$; ще більш переважно вуглеводневий ланцюг згідно з однією з
- 45 формул, репрезентованих нижче



в якій

- $m=1-12$

5 - $p = 0-11$

- $q=6-14$

- з $m+p < 12$ та $m+p > 4$; та більш переважно лінійний вуглеводневий ланцюг, що містить 11 атомів вуглецю, який є насиченим або ненасиченим між 4 та 5 атомами вуглецю;

- E та G являють собою NHC(O)CH_3 ;

10 - R^1 являє собою H або C(O)CH_3 ;

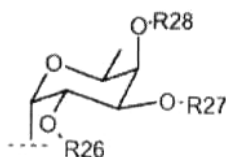
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6$ та R^7 являють собою атом водню;

- R^4 являє собою замісник, вибраний з H, C(O)CH_3 та C(O)NH_2 ;

- R^8 являє собою замісник, вибраний з H, фукозиду, метилфукозиду, сульфофукозиду, ацетилфукозиду, арабінозиду, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K та $\text{SC}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{алкілу})_4$;

15 - R^9 являє собою атом водню;

зокрема, зокрема сполуки, для яких R^8 являє собою H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{алкілу})_4$ або замісник формули:



20

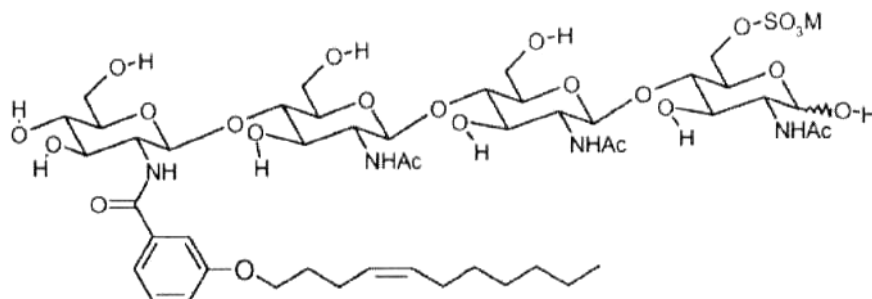
в якій

- R^{26} являє собою замісник, вибраний з H та CH_3 , переважно H;

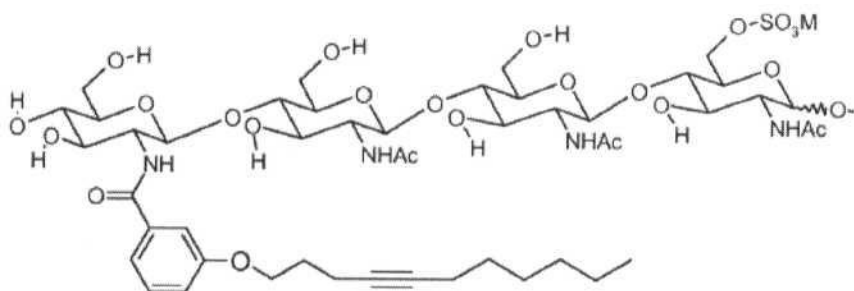
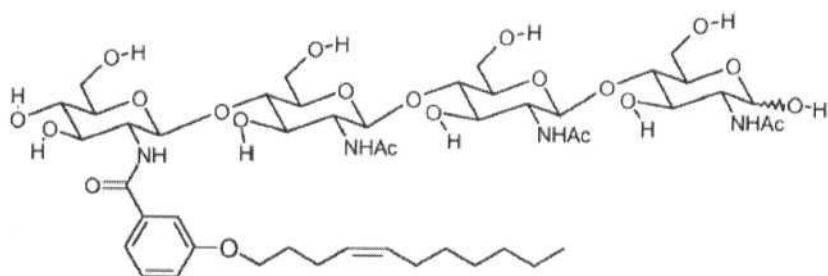
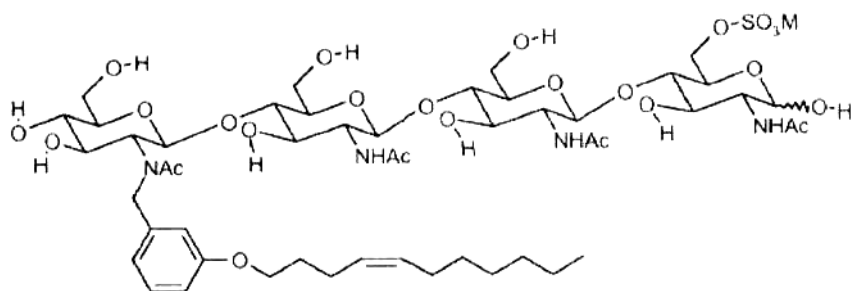
- R^{27} та R^{28} являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з H, CC(O)CH_3 , SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K та $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{алкілу})_4$, переважно R^{27} та R^{28} являють собою H.

25

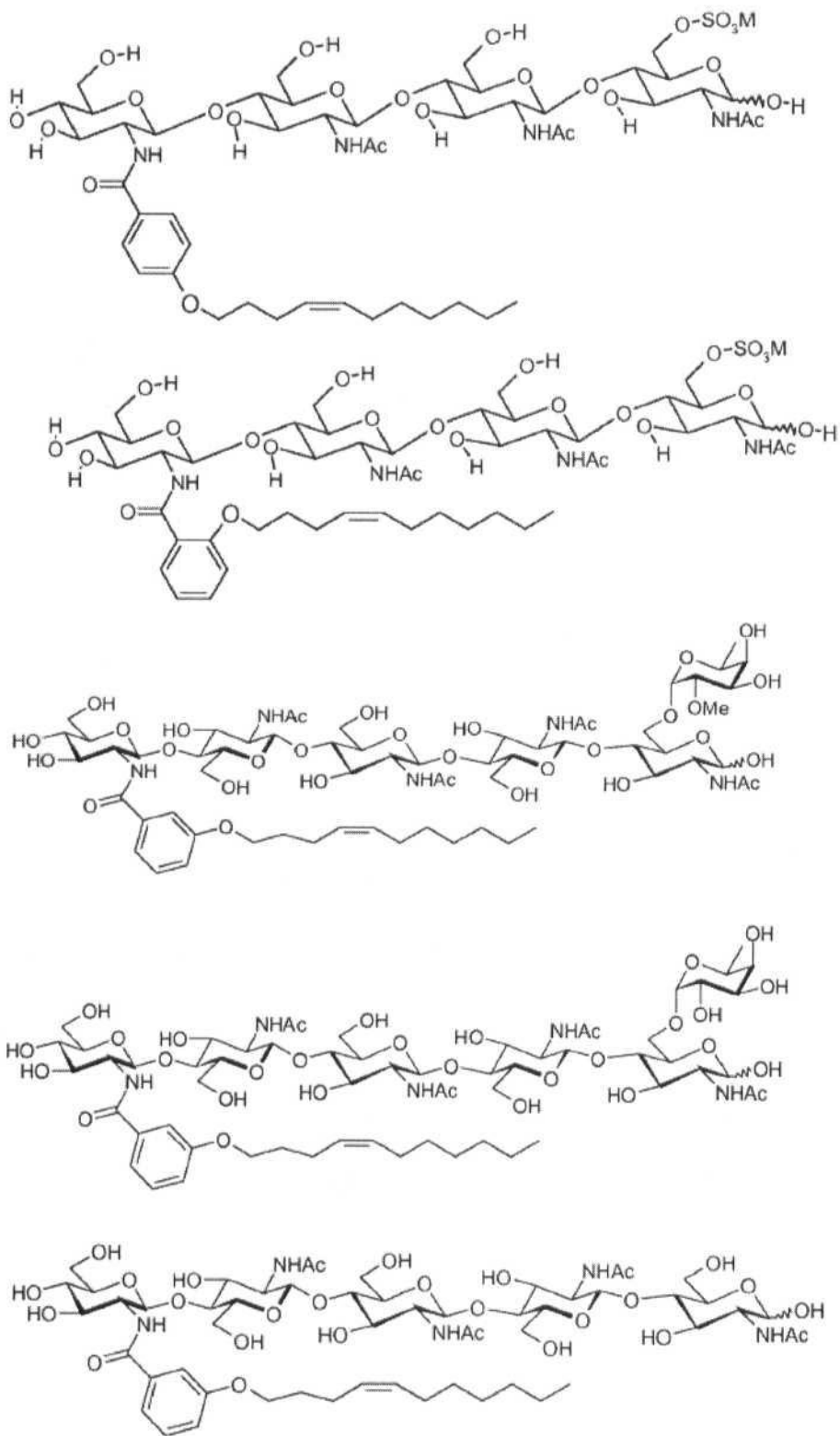
Як приклади композицій згідно з винаходом, що є особливо важливими і переважними, можуть бути вказані композиції, що містять сполуку, вибрану зі списку L1 сполук, що мають наступні формули:



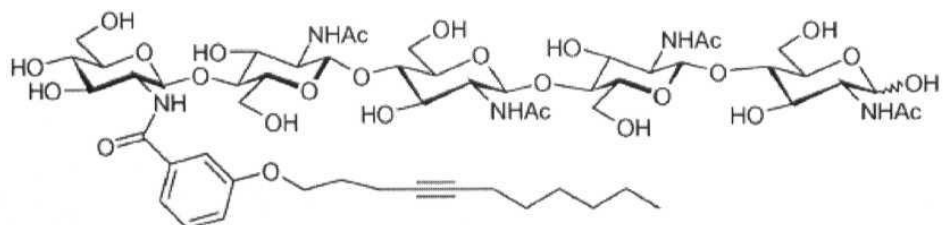
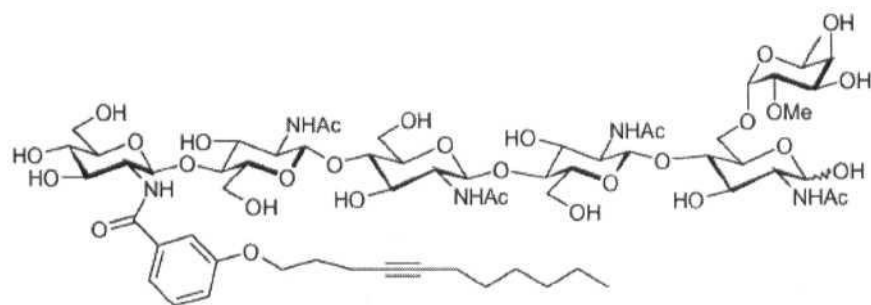
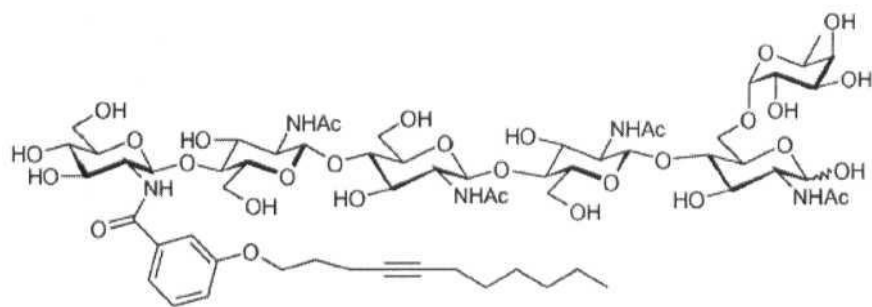
30



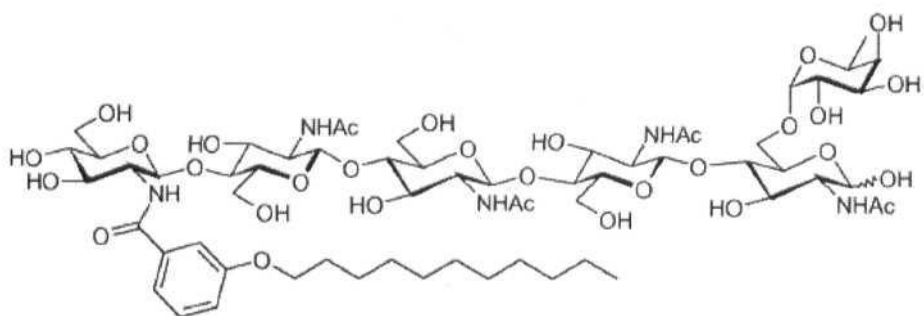
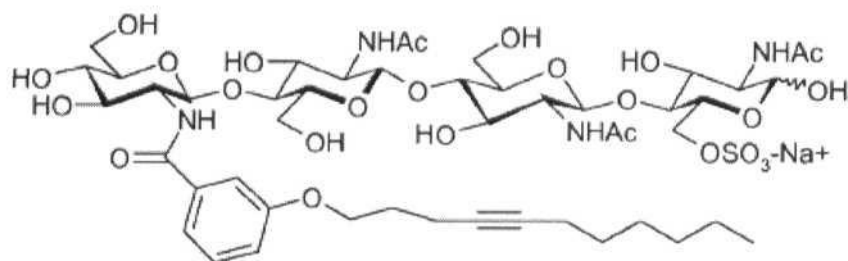
16

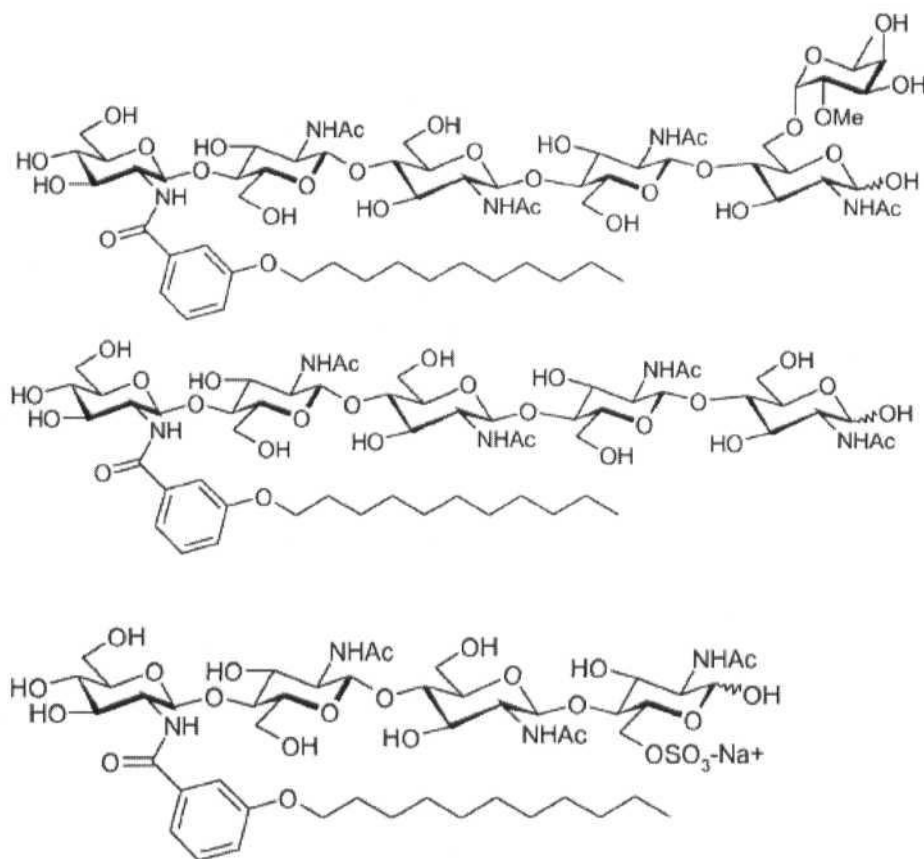


5



5





5

в якій, якщо присутній, М являє собою катіон, вибраний з H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ та $(C_{1-8}alkyl)_4M^+$.

Крім сполук за винаходом, які щойно були специфічно описані, варіанти комбінацій можливих замісників для формул (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id) та (Ie) зокрема, також формують частину винаходу.

10 Як відомо, хітиновий олігомер, який не містить ліпідний ланцюг, є неактивним та деградація Nod-факторів шляхом розриву амідного зв'язку в ризосфері також веде до втрати активності.

З метою обмежити, нівелювати або попередити цю деградацію був одержаний ряд аналогічних сполук, деякі з них є більш стійкими ніж природні Nod-фактори. Приклади таких сполук (I) згідно з винаходом розкриті далі в даній патентній заявці.

15 Композиція згідно з даним винаходом містить інсектицидну сполуку (b). Придатні інсектициди є вибраними з наступних груп:

b1) агоністи/антагоністи ацетилхолінових рецепторів такі як хлоронікотиніли/неонікотиніди, нікотин, бенсультап або картап. Придатні приклади хлоронікотинілів/неонікотинідів включають ацетаміпірид, клотіанідин, динотефуран, імідаклпрід, імідаклотиз, нітенпірам, нитіазин, тіаклопрід, тіаметоксам;

20 b2) інгібітори ацетилхолінестерази (AChE), такі як карбамати та органофосфати. Придатні приклади карбаматів включають аланікарб, алдікарб, алдоксикарб, алліксикарб, амінокарб, бендіокарб, бенфуракарб, буфенкарб, бутаккарб, бутоксикарб, ббуксикарб, карбарил, карбофуран, карбосульфат, хлоетоккарб, диметілан, етіофенкарб, фенубукарб, фенотіокарб, форметанат, фураціокарб, ізопрокарб, натрій-метан, метіокарб, метоміл, метолкарб, оксаміл, фосфокарб, піримікарб, промеккарб, пропексур, тіодикарб, тіофанокс, триазамат, триметаккарб, ХМС та ксилікарб. Придатні приклади органофосфатів включають ацефат, азаметифос, (метил-, етил-) азинфос, етил-бромфос, (метил-) бромфенвінофос, бутатіофос, кадусафос, карбофенатіон, хлоретоксифос, хлорфенвінофос, хлормефос, (метил-, етил-) хлорпірифос, каумафос, ціанофенфос, ціанофос, деметон-S-метил, деметон-S-метилсульфон, діаліфос, діазинон, дихлофентіон, дихлорфос/DDVP, дикротофос, диметоат, диметилвінофос, діоксаксифос, дисульфотон, EPN, етіон, етопрофос, етрімфос, фамфур, фенаміфос, фенітрофос, фенсульфотіон, фентіон, флупіразофос, фонофос, фомотіон, фосметилан, фостіазад, гептенфос, йодофенфос, іпробенфос, ісазофос, ізофенфос, ізопропіл О-саліцилат, ізоксатіон, малатіон, мекарбам, метакрифос, метамідофос, метидатіон, мевінфос, монокротофос, налед, ометоат, оксидеметон-метил, паратіон (-метил-/етил), фентоат, форат,

35

фосалон, фосмет, фосфамідон, фосфокарб, фоксим, піриміфос (-метил/-етил), профенофос, пропафос, пропетамфос, протіофос, протоат, піраклофос, піридафентіон, піридатіон, квіналфос, себуфос, сульфотеп, сульпрофос, тебупіримфос, темефос, тербуфос, тетрахлорвінфос, тіометон, триазофос, триклорфон та вамідотіон;

5 b3) модулятори натрієвих каналів/блокатори потенціалзалежних натрієвих каналів такі як піретроїди та оксадіазини. Придатні приклади піретроїдів включають акринатрин, алетрин (d-цис-тран, d-транс), β-цифлутрин, біфентрин, біоалетрин, біоалетрин-S-циклопентиловий ізомер, біоетанометрин, біоперметрин, біоресметрин, кловапортрин, цис-суперметрин, цис-ресметрин, цис-перметрин, клоцитрин, циклопротрин, цифлутрин, цигалотрин, суперметрин (альфа-, бета-,
10 тета-, зета-), цифенотрин, DDT, дельтаметрин, емпетрин (IR-ізомер), есфенвалерат, етофенпрокс, фенфлутрин, фенпропатрин, фенпіритрин, фенвалерат, флуброцитринат, флуцитринат, флуфенпрокс, флуметрин, флувалінат, фубфенпрокс, γ-цигалотрин, іміпротрин, кадетрин, λ-, -цигалотрин, метофлутрин, перметрин (цис-, транс-), фенотрин (IR-транс ізомер), пралетрин, профлутрин, протрифенбут, піресметрин, ресметрин, RU 15525, сілафлуофен,
15 тауфлувалінат, тефлутрин, тералетрин, тетраметрин (IR-ізомер), тралоцитрин, тралометрин, трансфлутрин, ZXI 8901 та піретрини (піретрум). Придатні приклади оксадіазинів включають індоксакарб;

b4) семікарбазон, такий як метафлумізон (BAS3201)

20 b5) модулятори ацетилхолінових рецепторів, такі як спінозини. Придатні приклади спінозинів включають спінозад та спінеторам;

b6) антагоністи GABA-залежних хлоридних каналів, такі як циклодієнові органохлорини та фіпроли. Придатні приклади циклодієнових органохлоринів включають камфехлор, хлордан, ендосульфат, гама-HCH, HCH, гептахлор, ліндан та метоксихлор. Придатні приклади фіпролів включають ацетопрол, етипрол, фітопроніл, пірафлупрол, пірипрол та ваніліпрол;

25 b7) активатори хлоридних каналів, такі як пектини. Придатні приклади мектинів включають абамектин, авермектин, емаектин, емаектинбензоат, івермектин, лепімектин, мілбементин та мілбементин;

b8) міметики ювенільних гормонів, такі як діофенолан, епофенонан, феноксикарб, гідропрен, кінопрен, метопрен, пірипроксифен, трипрен;

30 b9) агоністи/дизруптори екдізону, такі як діацилгідразини. Придатні приклади діацилгідразинів включають хромафенозид, галофенозид, метоксифенозид та тебуфенозид;

b10) інгібітори біосинтезу хітину, такі як бензоїлуреази, бупрофезин та циромазин. Придатні приклади бензоїлуреаз включають бістрифлурон, хлофлуазорон, дифлубензурон, флуазурон, флуциклоксурон, флуфеноксурон, гексафлумурон, луфенурон, новалурон, новіфлумурон,
35 пенфлурон, тефлубензурон та трифлумурон;

b11) інгібітори окислювального фосфорилування, дизруптори АТФ, такі як органотини та діафентіурони. Придатні приклади органотинів включають азоциклотин, цигексатин та оксид фенбутатину;

40 b12) декауплери окислювального фосфорилування шляхом розриву градієнта Н-протонів, такі як піроли та динітрофеноли. Придатні приклади піролів включають хлорфенапир. Придатні приклади динітрофенолів включають бінапакрил, динобутон, динокап, мептилдинокарп та DNOC;

b13) інгібітори сайту I транспорту електронів, такі як METI, гідраметилнон та дикофол. Придатні приклади METI включають феназаквін, фенпіроксимат, піримідифен, піридабен,
45 тебуфенпірад, толфенпірад;

b14) інгібітори сайту II транспорту електронів, такі як ретонон;

b15) інгібітори сайту III транспорту електронів, такі як ацеквіноцил та флуакрипірим;

b16) мікробні дизруптори кишкової мембрани комах, такі як штами *Bacillus thuringiensis*;

50 b17) інгібітори синтезу ліпідів, такі як тетранові кислоти та тетрамові кислоти. Придатні приклади тетранових кислот включають спіродиклофен, спіромезифен та спіротетрамат. Придатні приклади тетрамових кислот включають цис-3-(2,5-діметилфеніл)-8-метокси-2-оксо-1-азаспіро[4.5]дек-3-ен-4-ілетилкарбонат (іншими словами: вугільна кислота, 3-(2,5-диметилфеніл)-8-метокси-2-оксо-1-азаспіро[4.5]дек-3-ен-4-ілу етиловий естер, CAS Reg. No.: 382608-10-8) та вугільна кислота, цис-3-(2,5-диметилфеніл)-8-метокси-2-оксо-1-азаспіро[4.5]дек-3-ен-4-ілу етиловий естер (CAS reg. No.: 203313-25-1);

b18) карбоксаміди, такі як флонікамід;

b19) октопамінергічні агоністик, такі як амітраз;

b20) інгібітори магній-стимульованої АТФ-ази, такі як пропаргіт;

60 b21) агоністик ріанодінових рецепторів, такі як фталіміди або ринаксипір (3-бром-N-{4-хлор-2-метил-6- [(метиламіно)carbonyl] феніл} -1 -(3 -хлорпіри дин-2-іл)-1H-піразол-5-карбоксамід).

Придатний приклад фталімідів включає N²-[1,1-диметил-2-(метилсульфоніл)етил]-3-йод-N¹-[2-метил-4-[1,2,2,2-тетрафтор-1-(трифторметил)етил]феніл]-1,2-бензендикарбоксамід (тобто, флубендіамід, CAS reg. No.: 272451-65-7);

b22) аналоги нерейстоксину, такі як тіоцикламгідрогеносолат та натрію тіосульфат;

5 b23) біопрепарати, гормони або феромони, такі як азадирактин, *Bacillus spec*, *Beauveria spec*, кодлемон, *Metarrhizium spec*, *Paecilomyces spec*, турингієнзин та *Verticillium spec*;

b24) активні сполуки, що мають невідомі або неспецифічні механізми дії, такі як фуміганти, вибіркові кормові інгібітори, інгібітори росту кліщів, амідофлумет; бенклотіаз, бензоксимат, біфеназат, бромпропілат, бупрофезин, хінометіоат, схлордимеформ, хлорбензилат, хлорпикрин, 10 клотіазобен, циклопен, цифлуметофен, дицикланіл, феноксакрім, фентрифаніл, флубензімін, флуфенерим, флутензин, госсиплур, гідраметилнон, джапонілу, метоксadiaзон, петролеум, піперонілбутоксид, калію олеат, пірафлулпрол, піридаліл, пірипрол, сульфурамід, тетрадифон, тетрасул, триаретен, вербутин, крім того, сполука 3-метилфенілпропілкарбамату (Tsumacide Z), 15 сполука 3-(5-хлор-3-піридиніл)-8-(2,2,2-трифторетил)-8-азабіцикло[3.2.1]октан-3-карбонітрилу (CAS reg. No. 185982-80-3) та відповідний 3-ендоізомер (CAS reg. No. 185984-60-5) (підтверджений WO 96/37494, WO 98/25923), а також препарати, що містять інсектицидно ефективні екстракти рослин, нематоди, гриби або віруси. Придатні приклади фумігантів включають фосфід алюмінію, метилбромід та сульфурилфторид. Придатні приклади вибірових 20 кормових інгібіторів включають кріоліт, флонікамід та піметрозин. Придатні приклади інгібітори росту кліщів включають клофентезин, етоксазол та гекситіазокс.

Переважно, як інсектицидну сполуку (b) вибирають абамектин, ацефат, ацетаміприд, акринатрин, алдикарб, альфа-суперметрин, бета-цифлутрин, біфентрин, карбарил, карбофуран, хлорфенапир, хлорфлуазурон, хлорпірифос-Е, хлортіанідин, цифлутрин, суперметрин, циромазин, дельтаметрин, дифлубензурон, динотефуран, емаектин-b., етипрол, 25 фенпіроксимат, фіпроніл, флонікамід, флубендіамід, флуфеноксурон, гама-цигалотрин, гексафлумурон, імідаклоприд, індоксакарб, λ-цигалотрин, лепімектин, луфенурон, метамідофос, метіокарб, метоміл, метоксифенозид, мілбемицин, нітенпірам, новалурон, профенофос, піметрозин, ринаксапір, спінозад, спінодиклофен, спіромезифен, спіротетрамат, тебуфенозид, тебуфенопірад, тебупірімфос, тефлубензурон, тефлутрин, тіаклоприд, тіаметоксам, тіодикарб, 30 триазофос та трифлумурон.

Більш переважно, як інсектицидну сполуку (b) вибирають абамектин, ацетаміприд, алдикарб, бета-цифлутрин, карбофуран, хлорпірифос-Е, хлортіанідин, суперметрин, циромазин, дельтаметрин, дифлубензурон, емаектин-b., етипрол, фіпроніл, γ-цигалотрин, імідаклоприд, λ-цигалотрин, луфенурон, метіокарб, метоксифенозид, піметрозин, ринаксапір, 35 спінозад, спінодиклофен, спіромезифен, спіротетрамат, тебуфенозид, тебуфенопірад, тефлутрин, тіаклоприд, тіаметоксам, тіодикарб та трифлумурон.

Ще більш переважно, інсектицидну сполуку (b) вибирають з наступного списку L2: абамектин, алдикарб, бета-цифлутрин, хлорпірифос-Е, хлортіанідин, циромазин, дельтаметрин, дифлубензурон, емаектин-b., фіпроніл, гама-цигалотрин, імідаклоприд, L-цигалотрин, 40 метіокарб, піметрозин, ринаксапір, спінозад, спінодиклофен, спіромезифен, спіротетрамат, тебуфенозид, тебуфенопірад, тефлутрин, тіаметоксам та тіодикарб.

Композиція згідно з даним винаходом містить сполуку загальної формули (I) (a) та інсектицидну сполуку (b) при ваговому співвідношенні (a)/(b) від 1/1 до 1/10¹³. Переважно, 45 вагове співвідношення (a)/(b) становить від 1/10 до 1/10¹². Ще більш переважно, вагове співвідношення (a)/(b) становить від 1/10² до 1/10¹¹. Для деяких застосувань, як наприклад, коли композицію наносять для обробки насіння, вагове співвідношення (a)/(b) становить від 1/10² до 1/10⁷, переважно від 1/10³ до 1/10⁶, ще більш переважно від 1/10⁴ до 1/10⁵. Фахівець, обізнаний в даній галузі, буде здатний визначити адекватні співвідношення згідно зі способами та сполуками за заявкою.

50 Без обмеження приклади придатних сумішей згідно з даним винаходом можуть включати суміші сполук, вибраних з переліку L1, з інсектицидною сполукою, вибраною з переліку L2.

Композиція за даним винаходом може додатково містити принаймні один з інших фунгіцидно активних інгредієнтів (c).

55 Приклади придатних фунгіцидних партнерів суміші можуть бути вибрані з наступних переліків:

c 1) сполука, здатна пригнічувати синтез нуклеїнових кислот подібно беналаксилу, беналаксилу-М, бупіримату, клозилакону, диметиримол, етиримол, фуралаксилу, гімексазолу, мефеноксаму, металаксилу, металаксилу-М офураце, оксакисил, оксоліновій кислоті;

с 2) сполука, здатна пригнічувати мітоз та поділ клітин подібно бенонілу, карбендазіму, діетіофенкарбу, етаксаму, фуберідазолу, пенцикуруну, тіабендазолу, тіафанатметилу, зоксаміду;

с 3) сполука здатна пригнічувати дихання, наприклад,
5 як інгібітор дихання CI, подібний дифлуметориму;

як інгібітор дихання CII, подібний боскаліду, карбоксину, фенфураму, флутоланілу, фураметпуру, фурмециклоксу, мепронілу, оксикарбоксину, фентіопіраду, тифлузаміду;

як інгібітор дихання CIII подібний амисульбому, азоксистробіну, ціазофаміду, димоксистробіну, енестробіну, фамоксадону, фенамідону, флуоксастробіну, крезоксимметилу,
10 метобіностробіну, орізастробіну, пікоксистробіну, піраклостробіну, трифлуксистробіну;

с 4) сполука, здатна діяти як роз'єднуючий агент подібно динокапу, флуазиному, мептилдинокарпу;

с 5) сполука, здатна пригнічувати продукування АТФ подібно фентинацетату, фентинхлориду, фентингідроксиду, силтіофаму;

15 с 6) сполука, здатна пригнічувати АА та протеїновий біосинтез подібно андоприму, бластицидину-S, ципроденілу, касугаміцину, гідрату касугаміцингідрохлориду, мепанімпіриму, піриметанілу;

с 7) сполука, здатна пригнічувати передачу сигналу подібно фенпиклонілу, флудиоксонілу, хіноксифену;

20 с 8) сполука, здатна пригнічувати ліпідний та мембранний синтез біфенілу, хлосалінату, едіфенфосу, етридіазолу, йодокарбу, іпробенфосу, іпродіону, ізопротіолану, процимідону, пропамокарбу, пропамокарбу гідрохлориду, піразофосу, толкофос- метил, вінклозоліну;

с 9) сполука, здатна пригнічувати біосинтез ергостеролу подібно алдиморфу, азаконазолу, бітертанолу, бромуконазолу, ципроконазолу, диклобутразолу, дифенокназолу, диніконазолу,
25 диніконазолу-М, додеморфу, додеморфу ацетату, епоксиназолу, етаконазолу, фенарімолу, фенбуконазолу, фенгексаміду, фенпропридину, фенпроприморфу, флуквінканазолу, флурпримідолу, флусілазолу, флутриафолу, фурконазолу, фурконазолу-цис, гексаконазолу, імазалілу, імазалілу сульфату, імібенконазолу, іпконазолу, метконазолу, міклобутанілу, нафтіфину, нуарімолу, окспоконазолу, паклобутазолу, пефуразоату, пенконазолу, прохлоразу,
30 пропіконазолу, протіокназолу, пірибутикарбу, пірифеноксу, симеконазолу, спіроксаміну, тебуконазолу, тербінафму, тетраконазолу, триадеміфону, триадемінолу, тридеморфу, трифлумізолу, трифорину, тритіконазолу, уніконазолу, виніконазолу, воріконазолу;

с 10) сполука, здатна пригнічувати синтез клітинних стінок подібно бентіаваликарбу, диметоморфу, флуморфу, іпроваликарбу, мандипропраміду, поліоксинам, поліоксоримам,
35 валідаміцину А;

с 11) сполука, здатна пригнічувати біосинтез меланіну подібно карпропаміду, диклоцимету, феноксанілу, фталіду, піроквілону, трициклазолу;

с 12) сполука, здатна індукувати захисні механізми хазяїна подібно ацибензолар-Б-метилу, пробеназолу, тіаднілу;

40 с 13) сполука, здатна мати мультисайтову дію подібно Бордоській рідині, каптафолу, каптану, хлороталонілу, нафталату міді, оксиду міді, оксихлориду міді, препаратам міді, таким як гідроксид міді, сульфат міді, дихлофлуаніду, дитіанону, додину, вільній основі додину, фербаму, фторфолпету, фолпету, хуазатину, хуазатину ацетату, іміноктадину, іміноктадину альбесілату, іміноктадину триацетату, манкоперу, манкозебу, манебу, метираму, метираму
45 цинку, оксину міді, пропінебу, сірці та препаратам сірки, включаючи полісульфід кальцію, тіраму, толіфлуаніду, зінебу, зираму;

с 14) сполука, вибрана з наступного переліку: (2E)-2-(2-([6-(3-хлоро-2- метилфенокси)-5-фторопіримідин-4-іл]окси)феніл)-2-(метоксиіміно)-N-метилацетамід, (2E)-2-{2-[[[(1E)-1-(3-[(E)-1 -фтор-2-фенілвініл]окси) феніл] етиліден]аміно] окси]метил] феніл}-2-(метоксиіміно)-N-метилацетамід,
50 1-(4-хлорофеніл)-2- (1H-1,2,4-триазол-1 -іл)циклогептанол, 1-[(4-метоксифенокси)метил] -2,2-диметилпропіл-1H-імідазол-1 -карбоксилат, 1 -метил-N-[2- (1,1,2,2-тетрафторетокси)феніл]-3-(трифторметил)-1H-піразол-4-карбоксамід, 2,3,5,6- тетрахлоро-4-(метиліульфоніл)піридин, 2-бутокси-6-йодо-3-пропіл-4H-хромен-4-он, 2-хлоро-N-(1,1,3-триметил-2,3-дигідро-1H-інден-4-іл)нікотинамід, 2-фенілфенол та солі, 3-(дифторметил)-1 -метил-N-[2- (1,1,2,2-тетрафторетокси)феніл]- 1H-піразол-4-карбоксамід, 3-(дифторметил)-N-
55 [(9R)-9-ізопропіл-1,2,3,4-тетрагідро-1,4-метанонафтален-5-іл]-1 -метил- 1H-піразол-4-карбоксамід, 3-(дифторметил)-N(9S)-9-ізопропіл-1,2,3,4-тетрагідро-1,4-метанонафтален-5-іл]-1-метил-1H-піразол-4-карбоксамід, 3-(дифторметил)-N-[4'-(3,3-диметилбут-1-ин-1-іл)біфеніл-2-іл]-1-метил-1H-піразол-4-карбоксамід, 3,4,5-трихлоропіридин-2,6-дикарбонітрил, 3-[5-(4-хлорофеніл)-2,3-диметилісоксазолідин-3-іл]піридин, 3-хлоро-5-(4-хлорофеніл)-4-(2,6-

дифторфеніл)-6-метилпіридазин, 4-(4-хлорофеніл)-5-(2,6-дифторфеніл)-3,6-диметилпіридазин, 5-хлоро-7-(4-метилпіридин-1-іл)-6-(2,4,6-трифторфеніл) [1,2,4]триазоло [1,5-а]піримідин, сульфат 8-гідроксифіноліну, беніазол, безоксазин, капсимицин, карвон, хінометіонат, цуфранеб, цифлуфенамід, цимоксаніл, дазомет, дебакарб, дихлорофен, дикломезин, диклоран, дифензокват, дифензокват метилсульфонат, дифеніламін, екомат, феримзон, флуметовер, флуопіколід, фторімід, флусульфамід, фозетилалюміній, фозетилкальцій, фозетилнатрій, гексахлоробензен, ірумаміцин, ізотіаніл, метасульфокарб, метил (2E)-2-{2-[(циклопропіл(4-метоксифеніл)іміно)метил]тіо)метил}феніл]-3-метоксиакрилат, метил 1-(2,2-диметил-2,3-дигідро-1H-інден-1-іл)-1H-імідазол-5-карбоксилат, метил ізотіоціанат, метрафенон, мілдіоміцин N-(3',4'-дихлоро-5-фторбіфеніл-2-іл)-3-(дифторметил)-1-метил-1H-піразол-4-карбоксамід, N-(3-етил-3,5,5-триметилциклогексил)-3-(форміламіно)-2-гідроксибензамід, N-(4-хлоро-2-нітрофеніл)-N-етил-4-метилбензенсульфонамід, N-(4-хлорбензил)-3-[3-метокси-4-(проп-2-ин-1-ілокси)феніл]пропанамід, N-[(4-хлорофеніл)(ціано)метил]-3-[3-метокси-4-(проп-2-ин-1-ілокси)феніл]пропанамід, N-[(5-бромо-3-хлоропіридин-2-іл)метил]-2,4-дихлоронікотинамід, N-[1-(5-бромо-3-хлоропіридин-2-іл)етил]-2,4-дихлоронікотинамід, N-[1-(5-бромо-3-хлоропіридин-2-іл)етил]-2-фтор-4-йодонікотинамід, N-[2-(1,3-диметилбутил)феніл]-5-фтор-1,3-диметил-1H-піразол-4-карбоксамід, N-{(Z)-[(циклопропілметокси)іміно]}[6-(дифторметокси)-2,3-дифторфеніл]метил}-2-фенілацетамід, N-{2-[1,1'-бі(циклопропіл)-2-іл]феніл}-3-(дифторметил)-1-метил-1H-піразол-4-карбоксамід, N-{2-[3-хлоро-5-(трифторметил)піридин-2-іл]етил}-2-(трифторметил)бензамід, натаміцин, N-етил-N-метил-N'-{2-метил-5-(трифторметил)-4-[3-(триметилсиліл)пропокси]феніл]імідоформа́мід, N-етил-N-метил-N'-{2-метил-5-(дифторметил)-4-[3-(триметилсиліл)пропокси]феніл]імідоформа́мід, нікелю диметилдитіокарбамат, нітрозалізопропіл, O-{1-[(4-метоксифенокси)метил]-2,2-диметилпропіл}1H-імідазол-1-карботіонат, октилінон, оксамокарб, оксифентин, пентахлорофенол та солі, фосфорна кислота та її солі, піпералін, пропамокарбу фозетилат, пропаносин натрію, проквіназид, пірибенкарб, піролнітрин, квінтозен, S-аліл-5-аміно-2-ізопропіл-4-(2-метилфеніл)-3-оксо-2,3-дигідро-1H-піразол-1-карботіонат, еклофталам, текназен, тріазоксид, трихламід, валіфенал, зариламід.

Переважно, фунгіцидну сполуку (с) вибирають з наступного переліку L1: N-[2-(1,3-диметилбутил)феніл]-5-фтор-1,3-диметил-1H-піразол-4-карбоксамід, беналаксил, етиримол, гімексазол, мефеноксам, металаксил, металаксил-М, беноміл, карбендазим, фуберідазол, пенцикурон, тіабендазол, зоксамід, боскалід, карбоксин, флутоланіл, фураметпур, фентіопірад, тифлузамід, азоксистробін, ціазофамід, димоксистробін, фамоксадон, фенамідон, флуоксастро́бін, метобіностро́бін, орізастро́бін, пікоксистробін, піраклостробін, трифлуксистробін, флуази́нам, силтіофам, ципроденіл, касугаміцин, мепанімпірим, піриметаніл, фенпіклоніл, флудиоксоніл, іпродіон, процимідон, пропамокарб, толкофос-метил, бітертанол, ципроконазол, дифенокконазол, диніконазол, епоксиназол, етаконазол, фенгексамід, флуквінканазол, флутриафол, гексаконазол, імазаліл, імібенконазол, іпконазол, метконазол, прохлораз, протіоконазол, симеконазол, спіроксамін, тебуконазол, тетраконазол, триадеміфон, триадеміно́л, трифлумізол, тритіконазол, карпропамід, толілфлуанід, флуопіколід, ізотіаніл, N-{2-[1,1'-бі(циклопропіл)-2-іл]феніл}-3-(дифторметил)-, 1-метил-1H-піразол-4-карбоксамід, пропамокарб фозетилат, тріазоксид, N-(3',4'-дихлоро-5-фторбіфеніл-2-іл)-3-(дифторметил)-1-метил-1H-піразол-4-карбоксамід, N-{2-[3-хлоро-5-(трифторметил)піридин-2-іл]етил}-2-(трифторметил)бензамід.

Більш переважно, фунгіцидну сполуку (с) вибирають з наступного переліку L2: N-[2-(1,3-диметилбутил)феніл]-5-фтор-1,3-диметил-1H-піразол-4-карбоксамід, металаксил, карбендазим, пенцикурон, фенамідон, флуоксастро́бін, трифлуксистробін, піриметаніл, іпродіон, бітертанол, флуквінканазол, іпконазол, прохлораз, протіоконазол, тебуконазол, триадеміно́л, тритіконазол, карпропамід, толілфлуанід, флуопіколід, ізотіаніл, N-{2-[1,1'-бі(циклопропіл)-2-іл]феніл}-3-(дифторметил)-, 1-метил-1H-піразол-4-карбоксамід, пропамокарб фозетилат, тріазоксид, N-(3',4'-дихлоро-5-фторбіфеніл-2-іл)-3-(дифторметил)-1-метил-1H-піразол-4-карбоксамід, N-{2-[3-хлоро-5-(трифторметил)піридин-2-іл]етил}-2-(трифторметил)бензамід.

Коли третій активний агент (с), описаний вище, присутній в композиції, то він може бути присутній при ваговому співвідношенні (а):(b):(с) від 1/1/1 до $1/10^{13}/10^{14}$, співвідношення сполуки (b) та сполуки (с) змінюється залежно один від одного. Переважно, вагове співвідношення (а):(b):(с) складає від $1/10^{10}/10^{13}$ до $1/10^{12}/10^{13}$. Ще більш переважно, вагове співвідношення (а):(b):(с) складає від $1/10^2/10^2$ до $1/10^{11}/10^{12}$. Для деяких застосування, як наприклад, коли композицію наносять для обробки насіння, вагове співвідношення (а):(b):(с) складає від $1/10^2/10^2$ до $1/10^7/10^8$, переважно від $1/10^3/10^3$ до $1/10^6/10^7$, ще більш переважно від $1/10^4/10^4$ до $1/10^5/10^6$.

Без обмеження приклади придатних сумішей згідно з даним винаходом можуть включати суміші сполук, вибраних з переліку L1, з інсектицидною сполукою, вибраною з переліку L2, та фунгіцидною сполукою, вибраною з переліку L3.

Композиція згідно з даним винаходом може додатково містити інший додатковий компонент, такий як придатна для сільськогосподарського застосування основа, носій або наповнювач.

У даному описі термін "основа" означає природний або синтетичний, органічний або неорганічний матеріал, з яким зкомбінований активний агент для легшого нанесення виключно на частини рослини. Таким чином ця основа по суті є інертною та прийнятною для сільськогосподарського застосування. Основа може бути твердою або рідкою. Приклади прийнятних основ включають глини, природні або синтетичні силікати, кремнезем, смоли, воски, тверді добрива, воду, спирти, зокрема бутанол, органічні розчинники, мінеральні та рослинні олії і їх солі. Також можуть бути використані суміші таких основ.

Композиція також може містити інші додаткові компоненти. Зокрема композиція може додатково містити поверхнево-активні речовини. Поверхнево-активна речовина може бути емульсифікатором, диспергуючим агентом або змочуючим агентом іонного або неіонного типу або сумішшю таких поверхнево-активних речовин. Можна згадати, наприклад, солі поліакрилової кислоти, солі лігносульфонової кислоти, солі фенолсульфонової або нафталенсульфонової кислоти, полі конденсати етиленоксиду з жирними спиртами або жирними кислотами, заміщені феноли (зокрема алкілфеноли або арилфеноли), солі естерів сульфосукцинової кислоти, похідні таурину (зокрема алкілтауратів), ефіри фосфорної кислоти поліоксиетильованих спиртів або фенолів, жирно кислотні естери поліолів та похідні вказаних вище сполук, що містять сульфатні, сульфонатні та фосфатні функціональні групи. Присутність принаймні однієї поверхнево-активної речовини є в основному необхідною, коли активний матеріал та/або інертна основа є водо нерозчинними та коли векторним агентом для нанесення є вода. Переважно, вміст поверхнево-активної може складати від 5 % до 40 % від ваги композиції.

Додаткові компоненти також можуть включати, наприклад, захисні колоїди, адгезиви, іагушувальні агенти, тиксотропні агенти, стабілізатори, секвестранти. В цілому активні матеріали можуть бути зкомбіновані з будь якою твердою або рідкою добавкою, яка піддається звичайним способам формування.

Композиції згідно з даним винаходом можуть бути застосовані в різних формах, таких як аерозольна дисперсія, капсульована суспензія, холодний концентрат для аерозольного зрошення, пудра, здатний емульгуватися концентрат, емульсія масло-в-воді, емульсія вода-в-маслі, енкапсульовані гранули, дрібні гранули, текучий концентрат для обробки насіння, газ (під тиском), генеруючий газ продукт, гранула, гарячий концентрат для аерозольного зрошення, макрогранула, мікрогранула, здатний диспергуватися в олії порошок, здатний змішуватися з олією текучий концентрат, здатна змішуватись з олією рідина, паста, порошок ця сухої обробки насіння, покриті пестицидом насіння, розчинний концентрат, розчинний порошок, розчин для обробки насіння, суспензійний концентрат (текучий концентрат), наднизькооб'ємна рідина (ulv), наднизькооб'ємна суспензія (ulv), здатні диспергуватися у воді гранули або таблетки, здатний диспергуватися у воді порошок для шламкової обробки, водорозчинні гранули або таблетки, водорозчинний порошок для обробки насіння та здатний змочуватися порошок.

Ці композиції включають не тільки композиції, що готові для нанесення на рослину або насіння, які підлягають обробці, або для внесення в ґрунт за допомогою придатного пристрою, такого як опудрюючий або розпилюючий пристрій, а й комерційно доступні концентровані композиції, які можуть бути розведені перед їх нанесенням на сільськогосподарську культуру.

Пестицидні композиції згідно з даним винаходом можуть бути застосовані для куративного або попереджувального контролю за фітопатогенними грибами сільськогосподарських культур, а також для підвищення урожаю, росту і життєвої сили рослини.

Таким чином, згідно з подальшим аспектом даного винаходу, забезпечується спосіб куративного або попереджувального контролювання фітопатогенних грибів сільськогосподарських культур та підвищення урожаю, росту і життєвої сили рослини, який характеризується тим, що вищевизначена композиція застосовується шляхом обробки насіння, позакореневої підкормки рослин, шляхом внесення з поливною водою зрошуванням або росприскуванням (хімігація) на насіння, рослину та/або плоди рослини або в ґрунт, особливо в борозну, та/або до інертного субстрату (наприклад, неорганічного субстрату (наприклад, піску, мінеральної вати, скловати, спучених мінералів (наприклад, перліту, вермікуліту, цеоліту, спученої глини)), пемзи, пірокластичного матеріалу/туфу, синтетичних органічних субстратів (наприклад, поліуретану), органічних субстратів (наприклад, торфу, компостів, відходів деревини (наприклад, кокосове волокно, волокно деревини/стружка, деревна кора)) та/або до

рідкого субстрату (наприклад, збагачувальні гідропонічні системи, вирощування рослин в трубах, по яким тече живильний розчин, аеропоніка), в якому вирощують рослини або які є бажаними для вирощування.

Композиція, яка застосовується проти фітопатогенних грибів, містить ефективну та нетоксичну кількість фунгіцидної сполуки.

Вираз "ефективна та нетоксична кількість" означає кількість композиції згідно з винаходом, яка є достатньою для профілактики або знищення паразитів та хвороб, присутніх або здатних з'явитися на сільськогосподарських культурах, та яка не викликає яких-небудь помітних симптомів токсичності для вказаних культур. Така кількість може змінюватись в широких межах, залежно від виду паразитів та хвороб, з якими борються або контролюють, від типу культури, кліматичних умов та сполук, включених до композиції згідно з винаходом.

Ця кількість може бути визначена шляхом систематичних польових випробовувань, що є в межах можливостей фахівця в даній галузі.

Спосіб обробки згідно з даним винаходом є корисним для обробки розмножувального матеріалу, такого як клубні або кореневища, а також насіння, сіянці або пікірована розсада та пікіровані рослини. Цей спосіб обробки також може бути корисний для обробки коріння. Спосіб обробки згідно з даним винаходом також може бути корисним для обробки надземних частин рослини, таких як стовбури, стебла або черенки, листя, квіти та плоди рослин, що розглядаються.

Рослини, які можуть бути захищені за допомогою способу згідно з винаходом, можуть бути бобовими або не бобовими рослинами.

Серед рослин, які можуть бути захищені за допомогою способу згідно з винаходом, можуть бути згадані бавовна; льон; виноград; фруктові або овочеві культури, такі як *Rosaceae* sp. (наприклад, односімянні плоди, такі як яблука та груші, а також кісточкові плоди, такі як абрикос, мигдаль та персики), *Ribesiodae* sp., *Juglandaceae* sp., *Betulaceae* sp., *Anacardiaceae* sp., *Fagaceae* sp., *Moraceae* sp., *Oleaceae* sp., *Actinidaceae* sp., *Lauraceae* sp., *Musaceae* sp. (наприклад, бананові дерева та плантації), *Rubiaceae* sp., *Theaceae* sp., *Sterculiaceae* sp., *Rutaceae* sp. (наприклад, лимони, апельсини та грейпфрут); *Solanaceae* sp. (наприклад, томати), *Liliaceae* sp., *Asteraceae* sp. (наприклад, салат-латук), *Umbelliferae* sp., *Smiciferae* sp., *Chenopodiaceae* sp., *Cucurbitaceae* sp., *Papilionaceae* sp. (наприклад, горох), *Rosaceae* sp. (наприклад, суниця); основні культури, такі як *Graminae* sp. (наприклад, маїс, газон або злакові, такі як пшениця, рис, ячмінь та тритикале), *Asteraceae* sp. (наприклад, соняшник), *Smiciferae* sp. (наприклад, рапс), *Fabaceae* sp. (наприклад, арахіс), *Papilionaceae* sp. (наприклад, соя), *Solanaceae* sp. (наприклад, картопля), *Chenopodiaceae* sp. (наприклад, буряк); садові та лісові культури; а також генетично модифіковані гомологи цих культур.

Серед бобових можуть бути згадані соя, горох, кінські боби, арахіс, біб, люпин, люцерна або конюшина.

Композиція згідно з даним винаходом є задовільно толерантною для рослин, має позитивну гомойотермну токсичність та є екологічно прийнятною; вона є придатною для захисту рослин та органів рослин, для підвищення виходу урожаю, для покращення якості зібраного матеріалу та для контролю за тваринними шкідниками, зокрема комахами, павуками та нематодами, що зустрічаються в сільському господарстві, лісах та садах, для захисту продуктів та матеріалів, що зберігаються, та в гігієнічному секторі. Вона переважно застосовується як агент для захисту сільськогосподарських культур. Вона є активною проти нормально чутливих та резистентних видів, а також проти усіх або деяких стадій розвитку. Серед тваринних шкідників, які також можуть контролюватись за допомогою способу згідно з даним винаходом, можуть бути згадані:

Шкідник з порядку *Isopoda*, наприклад, *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare* та *Porcellio scaber* Шкідник з порядку *Diplopoda*, наприклад, *Blaniulus guttulatus*;

Шкідник з порядку *Chilopoda*, наприклад, *Geophilus carpophagus* та *Scutigera* spp.; Шкідник з порядку *Symphyla*, наприклад, *Scutigera* sp.; Шкідник з порядку *Thysanura*, наприклад, *Lepisma saccharina*. Шкідник з порядку *Collembola*, наприклад, *Onychiurus armatus*;

Шкідник з порядку *Orthoptera*, наприклад, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus* spp. та *Schistocerca gregaria*; Шкідник з порядку *Blattaria*, наприклад, *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae* та *Blattella germanica*;

Шкідник з порядку *Dermaptera*, наприклад, *Forficula auricularia*; Шкідник з порядку *Isoptera*, наприклад, *Reticulitermes* spp.;

Шкідник з порядку *Phthiraptera*, наприклад, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Trichodectes* spp., *Damalinia* spp.;

Шкідник з порядку *Thysanoptera*, наприклад, *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*, *Thrips palmi*, *Frankliniella occidentalis*;

Шкідник з порядку Heteroptera, наприклад, *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus* та *Triatoma* spp.; Шкідник з порядку Homoptera, наприклад, *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Aphis poti*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp.,

Phorodon humuli, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*,

Aonidiella aurantii, *Aspidiotus hederæ*, *Pseudococcus* spp. та *Psylla* spp.;

Шкідник з порядку Lepidoptera, наприклад, *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella xylostella*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*, *Cnaphalocerus* spp. та *Oulema oryzae*;

Шкідник з порядку Coleoptera, наприклад, *Anobium punctatum*, *Rhizophora dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psyllodes*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica* та *Lissorhoptrus oryzophilus*;

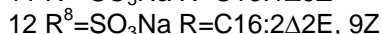
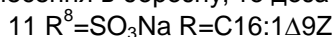
Шкідник з порядку Hymenoptera, наприклад, *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis* та *Vespa* spp.

Шкідник з порядку Diptera, наприклад, *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomya* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*, *Hylemyia* spp. та *Liriomyza* spp.; Шкідник з порядку Siphonaptera, наприклад, *Xenopsylla cheopis* та *Ceratophyllus* spp.; Шкідник з класу Arachnida, наприклад, *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*, *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptura oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp., *Hemitarsonemus* spp. та *Brevipalpus* spp.; The plant-parasitic nematodes such as *Pratylenchus* spp., *Radopholus similis*,

Ditylenchus dipsaci, *Tylenchulus semipenetrans*, *Heterodera* spp., *Globodera* spp., *Meloidogyne* spp., *Aphelenchoides* spp., *Longidorus* spp., *Xiphinema* spp., *Trichodorus* spp. та *Bursaphelenchus* spp.

Композиція згідно з даним винаходом може бути також застосована проти паразитів і захворювань, схильних до росту на або поза деревиною. Термін "дереви́на" означає всі типи і види дерев та всі типи обробки цієї деревини, призначеної для будівництва, наприклад, тверде дерево, важка ДСП, ламінована деревина та клеєна фанера. Спосіб обробки деревини згідно з винаходом в основному полягає в контактуванні з однією або більше сполук за даним винаходом або з композицією згідно з винаходом; він включає, наприклад, безпосереднє нанесення, розпилення, занурювання, впорскування або будь-який інший спосіб.

Доза активного матеріалу, що зазвичай наноситься для обробки згідно з даним винаходом в основному та переважно становить від 10 до 800 г/га, переважно від 50 до 300 г/га для нанесення при листовій обробці. Якщо є можливим поливне/крапельне нанесення або нанесення в борозну, то доза може бути нижчою, особливо в штучних субстратах, подібних



III.1 ПРИКЛАДИ ОДЕРЖАННЯ РІЗНИХ ОЛІГОСАХАРИДНИХ СКЕЛЕТІВ

Олігосахаридні скелети, що відповідають формулі (I), можуть бути одержані біотехнологічними способами, такими, як наприклад, застосування рекомбінантних бактеріальних клітин, таких, як наприклад, клітини рекомбінантної *Escherichia coli*, що приховують гетерологічний ген від ризобій. Наприклад, введення *nodBC* генів з *Azorhizobium caulinodans* в *Escherichia coli* дозволяє приготувати *TeTra-JV*-ацетилхітопентозу (Samain E., et al, Carbohydr. Res., 1997, 302, 35-42). Застосування *nodBC* з *Rhizobium meliloti* дозволяє

приготувати три-ІУ-ацетилхітотетрозу. Більше того, застосування додаткових генів, таких, як наприклад, *podH* (ризобіальна сульфотрансфераза) або *podL* (ризобіальна О-ацетилтрансфераза) дозволяє введення модифікацій в специфічні гідроксили (Samain E, et al., J. Biotechnol., 1999, 72, 33-47). Інші комбінації ризобіальних або неризобіальних генів дозволяють продукувати різні хітоолігосахаридні скелети, застосовувані як стартовий матеріал при ацетилюванні для одержання молекул формули (I) з різними модифікаціями на гідрокси- та аміногрупах.

Олігосахаридні скелети можуть також бути одержані стандартним хімічним синтезом, застосовуючи способи та стратегії, що є класичними та добре ідентифікованими в карбогідратному синтезі. Опис останніх та прийнятих процедур може бути знайдений в багатьох оглядах та більш точно, наприклад, в описах, наданих Carbohydrates in Chemistry та Biology, Editors.: B. Ernst, G. W. Hart, P. Sinay, Wiley-VCH, Weinheim; 2000. Маніпулювання з точно вибраними протективними групами, які можуть бути введені в дуже специфічні положення в гідрокси- та аміногрупах, та послідовно або ортогонально видалені для звільнення будь-якої заданої групи для вибіркової модифікації, дозволяють ввести специфічні модифікації в олігосахаридний скелет, включаючи, наприклад, ацилювання або алкілювання, або глікозилування специфічних гідроксигруп, або ацилювання або алкілювання специфічних аміногруп.

Протективні групи, що можуть бути застосовані для захисту амінів, та можуть бути видалені в послідовних або ортогональних умовах, включають, наприклад, фталімідо, тетрафторфталімідо, азидо, *t*-бутилоксикарбоніл 2,2,2-трихлоретоксикарбоніл та трихлорацетильні групи. Протективні групи, що можуть бути застосовані для захисту спиртів, та можуть бути видалені в послідовних або ортогональних умовах, включають, наприклад, ацетил, бензил, *p*-метоксибензил, триметилсиліл, триетилсиліл, *t*-диметилсиліл та *t*-бутилдифенілсилільні групи, так само як циклічні ацеталі, такі, як наприклад, метиліден, етиліден, ізопропіліден, бензиліден, або *p*-метоксибензиліден ацеталі. Класичні способи та умови маніпулювання протективними групами можуть бути знайдені, наприклад, в "Protecting Groups", P.J. Kocienski, 2nd Edition, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2000 або in "Protective Groups in Organic Synthesis", T.W. Greene, P.G. M. Wuts, 3rd Edition, Wiley, New York, 1999.

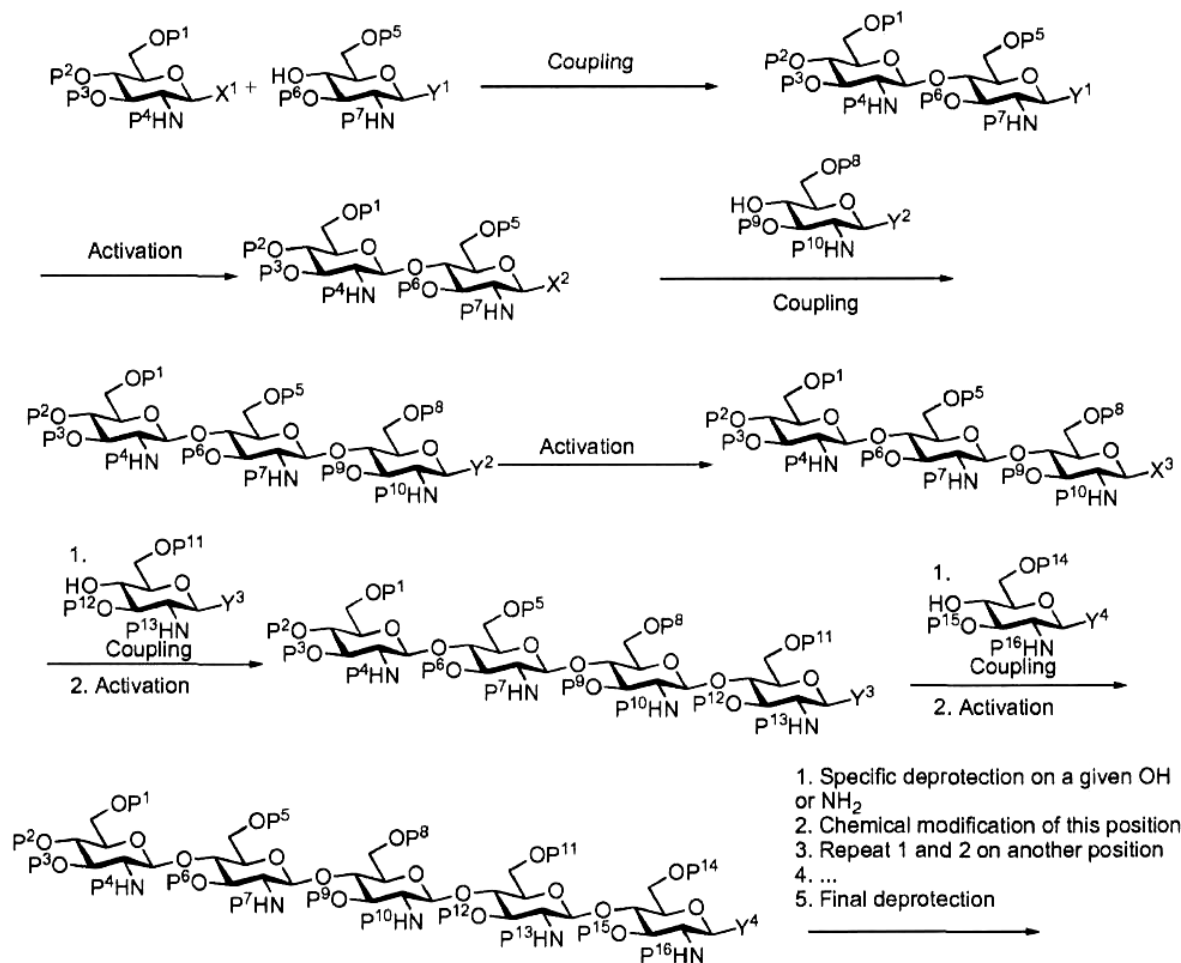
Скелети олігосахаридів можуть бути одержані шляхом контрольованої зборки моносахаридних будівельних блоків, коректно ховаючих вибрані протективні групи в бажаних положеннях. Таку зборку можна проводити згідно зі способами, що є класичними та стандартно використовуваними в галузі хімічного синтезу олігополісахаридів. Послідовне видалення протективних груп перед хімічною модифікацією на звільнених гідрокси- або аміногрупах дозволяє продукувати молекули відповідно до формули (I). Приклади введення інших цукрів, представлених компонентами фукози, можуть бути легко знайдені в передуючому рівні техніки, що включає, наприклад, A.I. Zinin et al, Russ. Chem. Bull., 1998, 47, 496-501, та J. S. Debenham et al, J. Org. Chem., 1996, 61, 6478-6479. Класичні методи зборки моносахаридів включають, наприклад, активацію аномерного трихлорацетамідату, О-пентилу, алкілтію, арилтію, сульфоксиде, гало або фосфато груп. Чисельні приклади олігосахаридних синтезів можуть бути знайдені в багатьох оглядах, серії монографій, вказаних вище, або, наприклад, в "Glycoscience, Chemistry та Chemical Biology", Editors: B. Fraser-Reid, K. Tatsuta, J. Thiem, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2001.

Було задумано, що продукти формули (I) можуть бути хімічно синтезовані згідно з прототипною процедурою, описаною нижче (в цій схемі, P^X Н в аміногрупах можуть також репрезентувати протективну групу, таку, як наприклад, фталімідна або тетрафторфталімідна протективна група або N_2 , якщо є азидогрупа в положенні 2 карбогідрату). P^1 - P^{20} являють собою будь-які тимчасові протективні групи або перманентно введені модифікації, що є бажаними в кінцевому скелеті, такі, як наприклад, ацилювання, алкілювання або гліколізування. X^1 - X^4 являють собою аномерні здатні активуватися залишкові групи, такі, як наприклад, трихлорацетамідат, О-пентил, алкілтію, арилтію, сульфоксиде гало або фосфато групи. Два моносахариди, що приховують зразок точної протективної групи, можуть бути з'єднані разом в одній стандартній процедурі гліколізації. Точно вибрана протективна група (P^6) може бути селективно видалена з бажаного положення одержаного дисахариду в умовах, при яких не пошкоджуються інші протективні групи. Приєднання іншого моносахариду до щойно звільненого положення приводить до одержання трисахариду. Видалення точно вибраної протективної групи (P^{10}) з одержаного трисахариду в умовах, при яких не пошкоджуються інші протективні групи, може передувати приєднанню іншого моносахариду в щойно звільненому положенні з утворенням тетрасахариду. Видалення точно вибраної протективної групи (P^{14}) з одержаного тетрасахариду в умовах, при яких не пошкоджуються інші протективні групи, може передувати

приєднанню іншого моносахариду в щойно звільненому положенні з утворенням пентасахариду. Видалення будь-якої точно вибраної протективної групи з гідрокси- або аміногрупи одержаного пентасахариду в умовах, при яких не пошкоджуються інші протективні групи, дозволить специфічну хімічну модифікацію, таку, як наприклад, ацилювання, алкілювання або гліколізування в цьому положенні. Цей процес можна повторювати стільки разів, скільки потрібно для введення всіх бажаних модифікацій в скелет. Остаточне депротектування протективних груп, що залишились, дозволить доступ до бажаного скелету.

Приклади, що являють собою цю стратегію, можуть бути знайдені в рівні техніки, включаючи, наприклад, K.C. Nicolaou et al., J. Am. Chem. Soc, 1992, 114, 8701.

Було передбачено, що продукти формули (I) можуть бути хімічно синтезовані згідно з іншою типовою процедурою, описаною нижче (на цій схемі, $R^X H$ в аміногрупах можуть також являти собою протективну групу таку, як наприклад, фталімідо або тетрафлорофталімідо проективна група або N_2 , якщо в положенні 2 карбогідрату присутня азидогрупа). R^1 - R^{16} являють собою або тимчасові протективні групи або перманентно введену модифікацію, що є бажаними в остаточному скелеті, такі, як наприклад, ацилювання, алкілювання або гліколізування. X^1 - X^3 являють собою аномерні здатні активізуватись збігаючи групи, такі, як наприклад, трихлорацетімідато-, О-пентил-, алкілтіо-, арилтіо-, сульфоксиде-, гало- або фосфатгрупи. Y^1 - Y^4 являють собою або протективні групи, або інші стабільні групи, які можна трансформувати в здатні активізуватись збігаючи групи, такі, як наприклад, трихлорацетімідато-, О-пентил-, алкілтіо-, арилтіо-, сульфоксидо-, гало- або фосфатні групи. Два моносахариди, що містять коректну протективну структуру, можуть бути з'єднані один з одним за допомогою стандартної процедури гліколізування. Активізування точно вибраної групи (Y^1) дозволить ввести аномерну здатну активізуватися групу X^2 , що дозволить з'єднати одержаний дисахарид з іншим моносахаридом. Активізування точно вибраної групи (Y^2) дозволить ввести аномерну здатну активізуватися групу X^3 , що дозволить з'єднати одержаний трисахарид з іншим моносахаридом. Активізування точно вибраної групи (Y^4) дозволить ввести аномерну здатну активізуватися групу X^3 , що дозволить з'єднати одержаний тетрасахарид з іншим моносахаридам, що веде до одержання пентасахариду. Видалення будь-якої точно вибраної групи з гідрокси- або аміногрупи одержаного пентасахариду в умовах, при яких не пошкоджуються інші протективні групи, дозволить одержати специфічну модифікацію, таку, як наприклад, ацилювання, алкілювання або або гліколізування в цьому положенні. Цей процес може бути повторений стільки разів, скільки потрібно для введення всіх бажаних модифікацій в скелет. Остаточне депротектування протективних груп, що залишились, дозволить доступ до бажаного скелету.



Приклади, що являють собою цю стратегію, можуть бути знайдені в рівні техніки, включаючи, наприклад, D. Tailler et al, J. Chem. Soc, Chem. Commun., 1994, 1827, та J. S. Debenham et al, J. Org. Chem., 1997, 62, 4591-4600.

Надодачу до базових двох основних прикладів, наданих вище, котрі полягають в додаванні моносахариду в кожному "витку" кроків, приклади, що репрезентують інші стратегії, можуть також бути знайдені в рівні техніки, такі, як наприклад, додавання замість моносахариду належним чином одержаних дисахаридів. Він включає приготування, описане, наприклад, в S. Ikeshita et al, Tetrahedron Lett., 1994, 3123, та L.X. Wang et al, J. Chem. Soc, Perkin Trans. 1, 1994, 621.

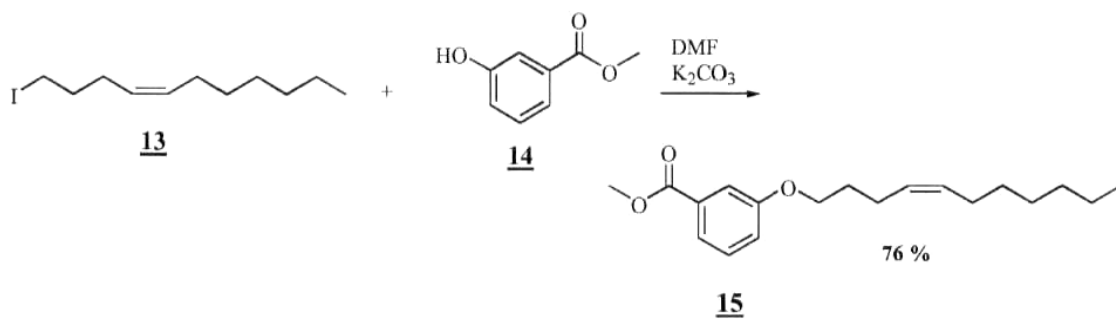
III-2. СИНТЕЗУВАННЯ РІЗНИХ АРОМАТИЧНИХ ЛАНЦЮГІВ

Для бензаміду LCOs з'єднання з амінотетрамером проводять з бензоїлхлоридом (ацилювання) та для бензилу LCOs - з бензальдегідом (відновне алкілювання).

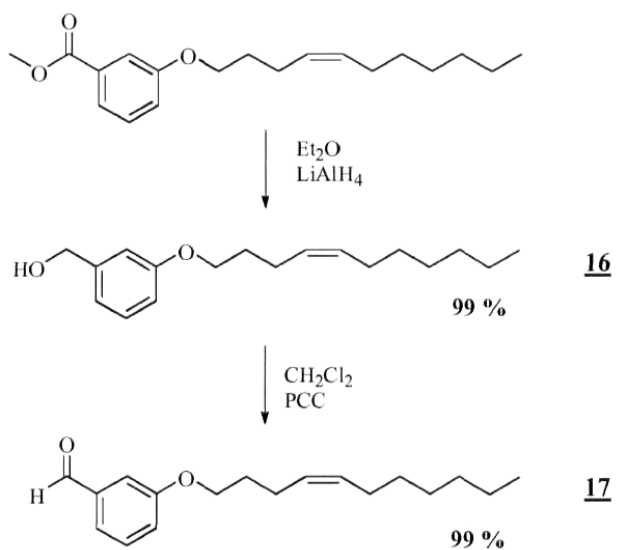
III-2.1. Синтези ароматичних ланцюгів, заміщених в мета-положенні ундек-4Z-енілокси ланцюгом

Згідно зі схемою реакції, поданою нижче, готують метиловий естер 15, з якого передбачається відновлення до альдегіду або сапоніфікація до кислоти (ацилхлоридний прекурсор).

Щоб зробити це, 1-йодундек-4Z-ен 13 застосовують для алкілювання метил-3-гідроксибензоату. Естер 15 виділяють з виходом 76 %.

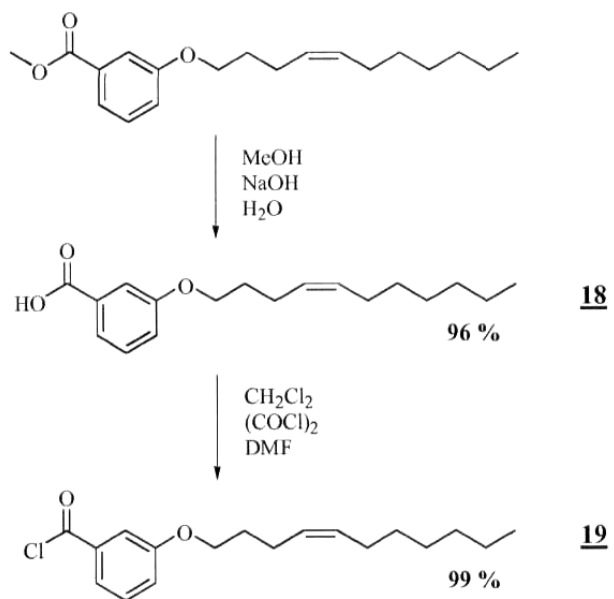


Перетворення естеру в альдегід **17** проводять в два етапи.



5

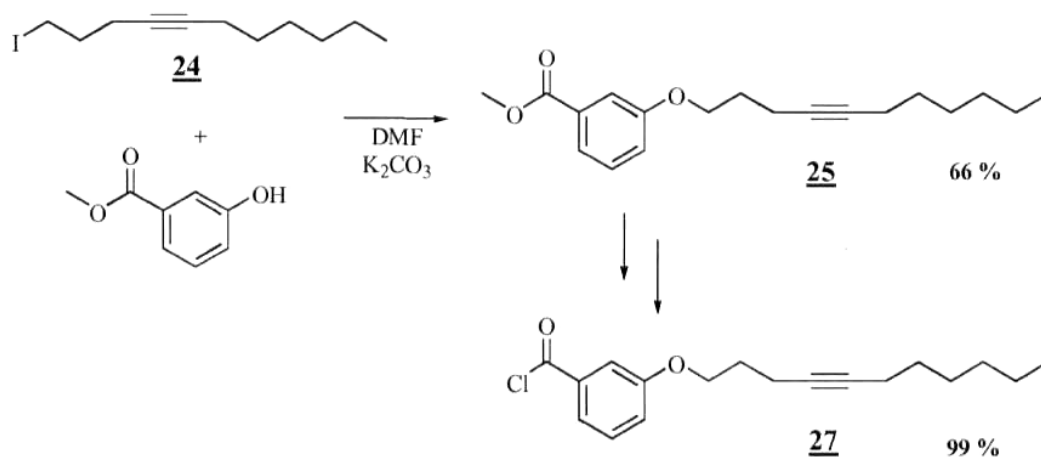
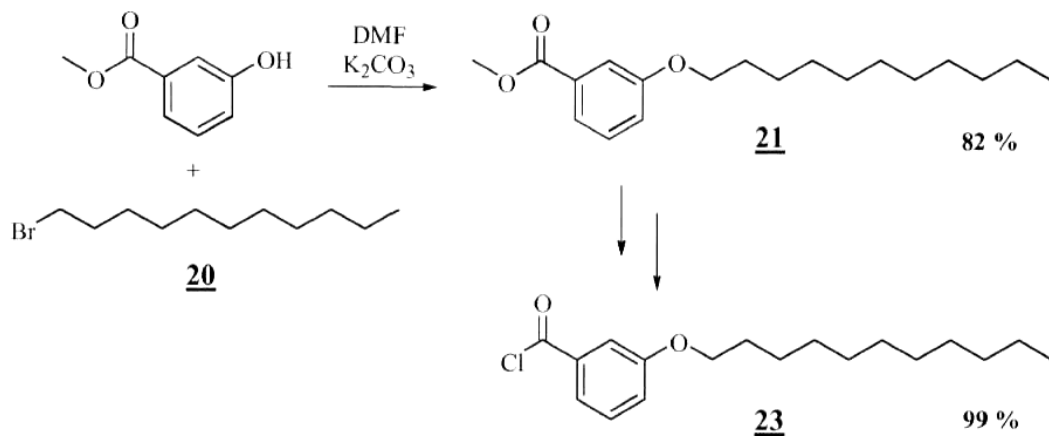
Крім того, ацилхлорид **19** одержують сапоніфікацією естеру **15**, яка завершується реакцією з оксал ілхл ори дом.



10

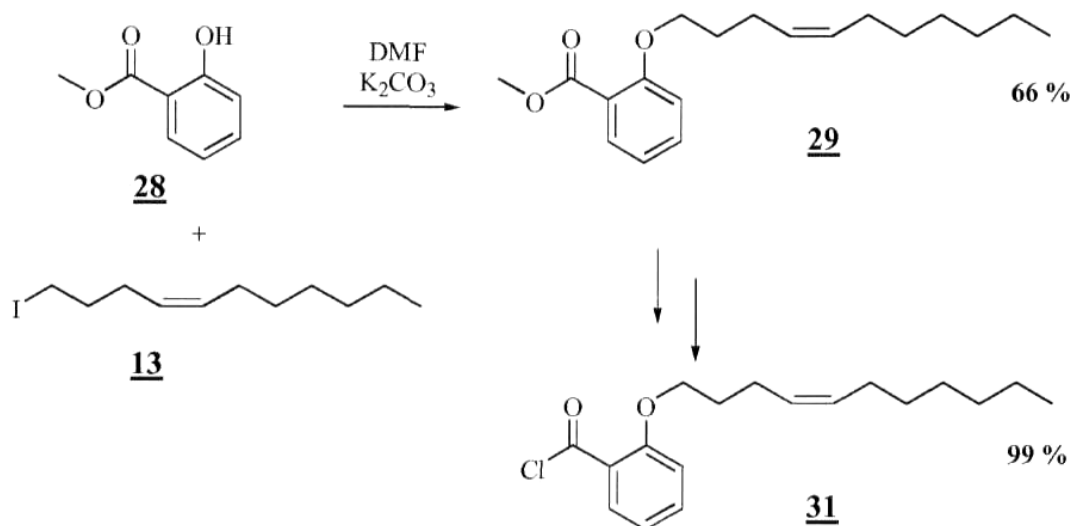
III-2.2. синтез ароматичних ланцюгів, заміщених в мета-положенні ундеканіокси- та ундек-4-інілксианцюгами

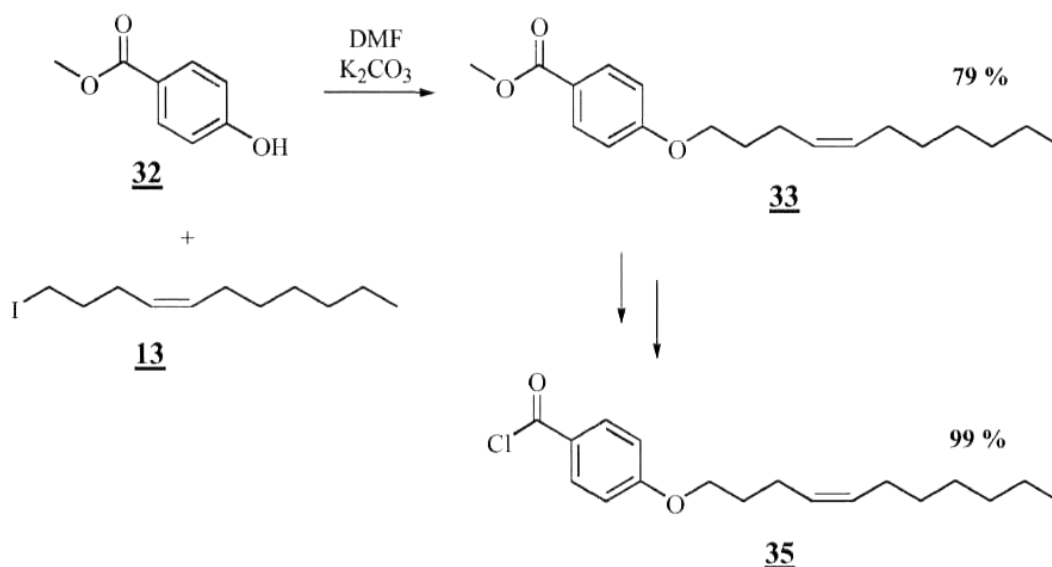
Та сама процедура з 1-бромундеканом або 1-йодундек-4-іном в безводному диметлформаміді (DMF), що завершується сапоніфікацією та формуванням хлориду, веде до кислих хлоридів 23 та 27.



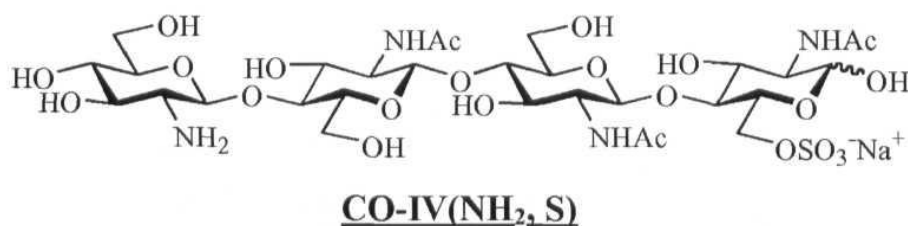
III-2.3. Синтезування ароматичних ланцюгів, заміщених в орто- або пара-положеннях ундек-4Z-енілоксиланцюгом

Кислі хлориди 31 та 35 одержують подібним чином з 29 та 33, які одержують як і в попередній процедурі, так Вільямсом, з'єднуючи 1-йодундек-4-ен 13 з метил-2-гідроксибензоатом 28 (або метилсаліцилатом) з виходом 66 %, та з метил-4-гідроксибензоатом 32 з виходом 79 %.

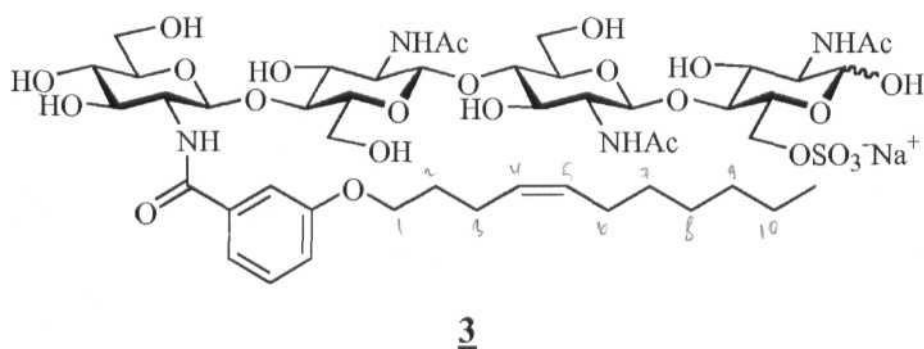




5 Сaponіфікації та перетворення в хлориди є кількісними в обох випадках. III-3. N-ацилювання сульфатованого тетрамеру CO-IV(NH₂,S) з різними бензоїлхлоридами



10 III-3.1. Зв'язування з 3-(ундек-4Z-енілокси)бензоїлхлоридом 19



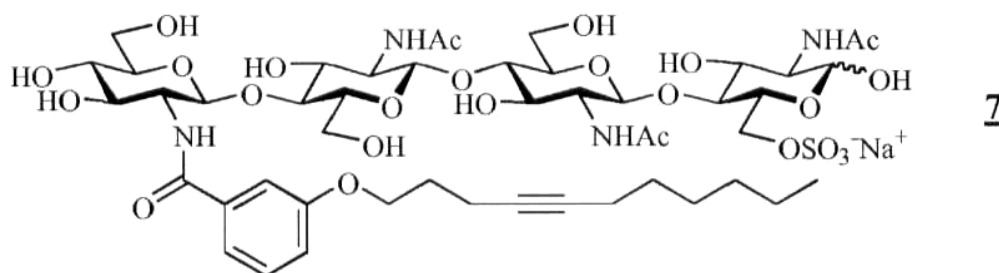
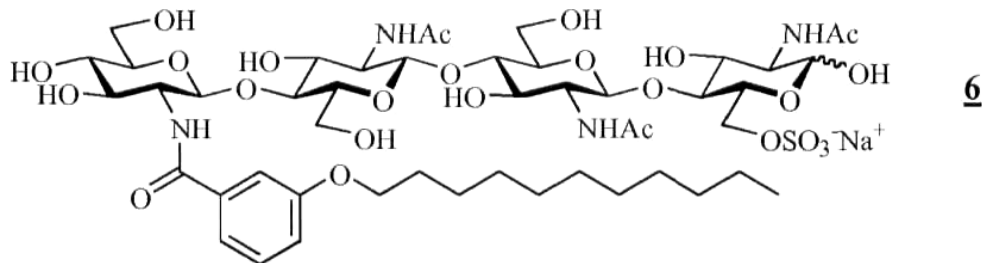
15 Зв'язування може бути здійснене шляхом розчинення стартового матеріалу в DMF-водній суміші в присутності кислого карбонату натрію. За цих умов ацилюються тільки вільні аміни. З 6 еквівалентами хлориду та після 18-ти годинної реакції досягається приблизно 60 % перетворення, але реакція є високо селективною. Потім виділяють 33 % бажаного продукту **3**. Чистоту продукту перевіряють за допомогою рідинної хроматографії високої розрізняючої здатності (HPLC).

20 Спектр ультрафіолетової (UV) абсорбції продукту **3** значною мірою відрізняється від спектру еталонної сполуки **12**, особливо завдяки присутності в **3** піка поглинання при 289 нм. Такий пік, завдяки бензамідній групі, відсутній у сполуки **12**. Це в повній мірі ілюструє UV-властивості деяких сполук згідно з винаходом, роблячи їх легкими для дослідження на відміну від природних Nod-факторів.

На відміну від сполуки 12, сполука 3 також має характерну флуоресценцію при 345 нм, коли вона збуджується при 289 нм.

II-3.2. Зв'язування з 3-(ундеканілокси)бензоїлхлоридом 23 та 3-(ундек-4-інілокси)бензоїлхлоридом 27

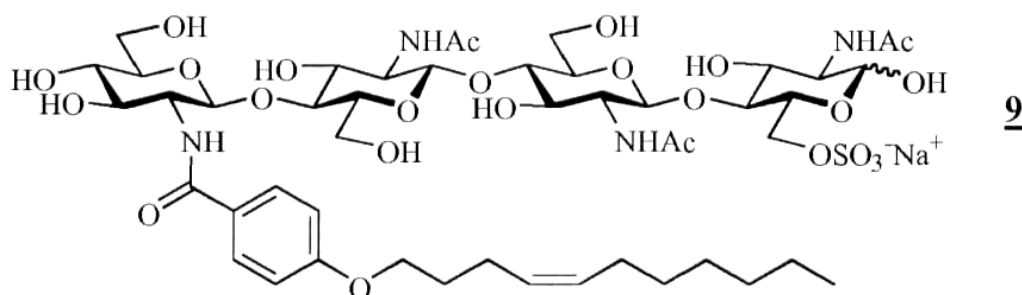
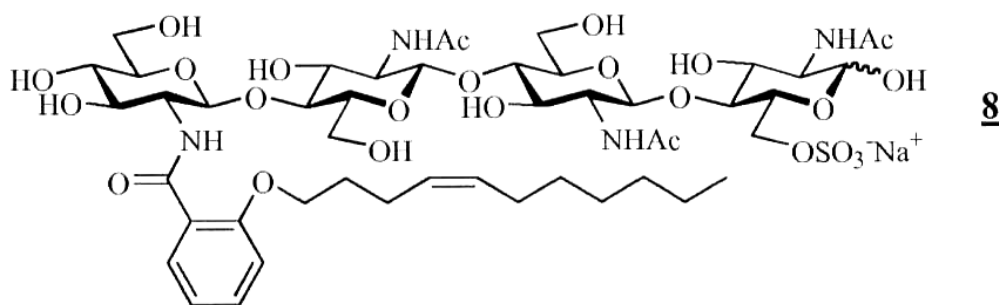
Повторюють ту ж саму процедуру, що й для попереднього похідного, а саме - розчинення в DMF-водній суміші та застосовують декілька еквівалентів хлориду.



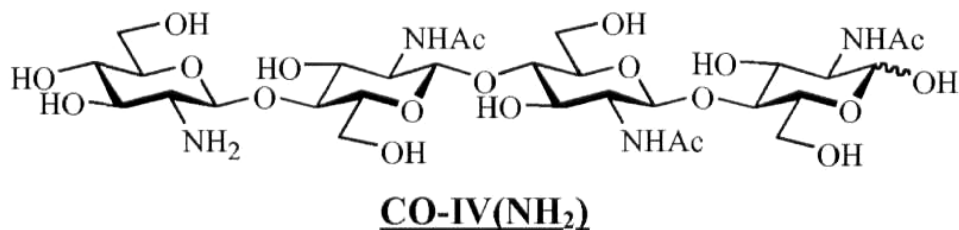
За цих умов отримують насичений аналог 6 з виходом 32 % (та 47 % перетворенням) та та аналог, що містить потрібний зв'язок 7 з виходом 31 % (та 70 % перетворенням). Чистоту продукту також перевіряють за допомогою рідинної хроматографії високої розрізняючої здатності (HPLC).

III-3.3. Зв'язування з 2-(ундек-4г-енілокси)бензоїлхлориду 31 та 4-(ундек-4г-енілокси)бензоїлхлориду 35

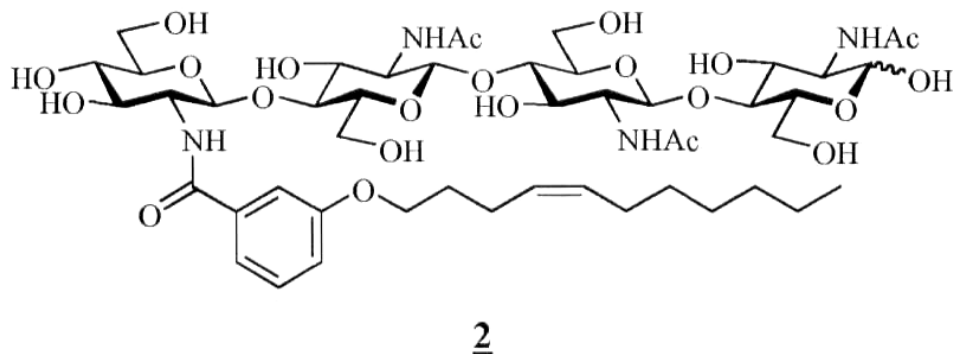
Для цих двох аналогів за допомогою адаптування схожого протоколу отримують 48 % вихід для пара-заміщеного 9. Для двох реакцій використовували 4 еквіваленти хлориду. Чистоту продукту також перевіряють за допомогою рідинної хроматографії високої розрізняючої здатності.



III-4. N-Ацилювання ненасиченого тетрамеру CO-IV(NH₂) з 3-(уHfleK-4Z-енілокси)бензоїлхлоридом 19

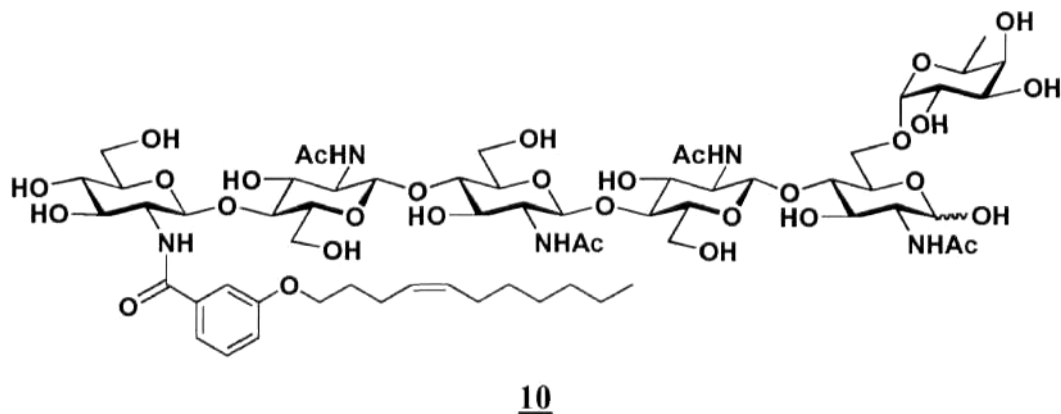
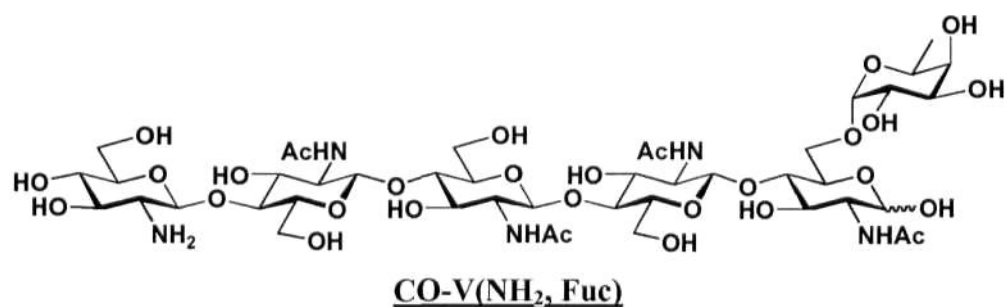


5



Реакцію проводять як і в попередньому випадку в DMF-водній суміші, в якій стартовий матеріал та хлорид є розчинними. З метою полегшення кінцевої очистки реакцію здійснюють в присутності основної смоли Dowex (HCO₃⁻). В кінці реакції реакційне середовище розводять сумішшю ацетонітрил/вода та очікувану сполуку очищують фільтруванням на смолі, пропускаючи через кислу смолу Dowex (H⁺), концентрують та відмивають твердий залишок з етилацетатом, а потім з водою. Таким чином виділяють 22 % очікуваного продукту 2.

III-5. N-ацилювання фукозильованого пентамеру CO-V(NH₂, Fuc) з 3-(ундек-4Z-енілокси)бензоїлхлоридом 19

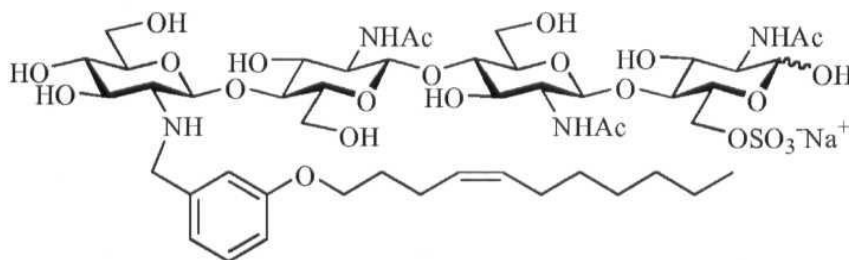


Реакцію проводять як і в попередньому випадку в DMF-водній суміші, в якій стартовий матеріал та хлорид є розчинними. З метою полегшення кінцевої очистки реакцію здійснюють в присутності основної смоли Dowex (HCO_3^-).

В кінці реакції реакційне середовище розводять сумішшю ацетонітрил/вода та очікувану сполуку очищують фільтруванням на смолі, пропускаючи через кислу смолу Dowex (H^+), концентрують та відмивають твердий залишок з етилацетатом, а потім з водою. Таким чином виділяють 28 % очікуваного продукту 10.

III-6. Відновне алкілювання сульфатованого тетрамеру з 3-(ундек-4Z-енілокси)бензальдегідом

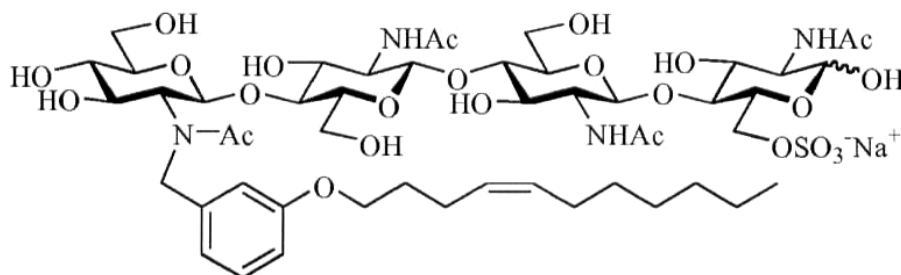
III-6.1. Алкілювання тетрамеру CO-IV(NH_2, S)



4

Відновне алкілювання здійснюють в безводному DMF в присутності броміду літію з 12 еквівалентами альдегіду та 15 еквівалентами ціаноборгідрату натрію, виділяють 71 % очікуваного продукту зв'язування 4 за допомогою хроматографії на силікагелі через 24 години.

III-6.2. N-ацилювання продукту зв'язування, одержаного в реакції відновного алкілювання

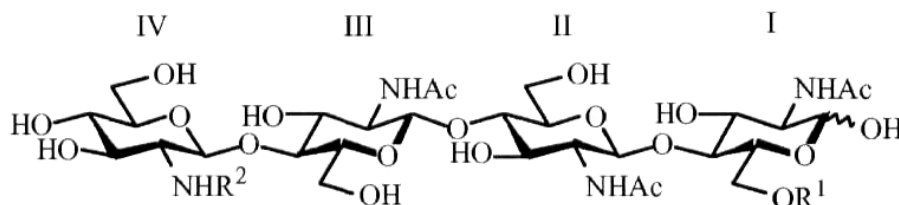


5

Реакцію здійснюють в суміші етилацетат-метанол-вода шляхом додавання оцтового ангідриду в присутності гідрокарбонату натрію. Через 12 годин стартовий матеріал 4 видаляють пропусканням через смолу H^+ . Після очищення на силікагелі виділяють очікуваний продукт 5 з виходом 77 %. Чистоту перевіряють за допомогою HPLC.

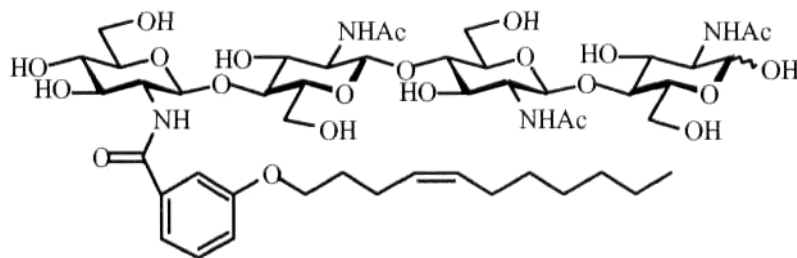
IV ПРИКЛАДИ СПОЛУКИ (I)

Для ароматичних похідних кільце нумерують згідно з офіційною номенклатурою. Для опису спектру ЯМР для CO та LCO цукри нумерують, починаючи з відновного кінця:



Традиційна нумерація прийнята для кожного цукру.

2-ацетамід-4-О-[2-ацетамід-4-О-[2-ацетамід-2-деокси-4-О-(2-деокси-2-(N-3-(ундек-4Z-енілокси)бензоїл)аміно-β-D-глюкопіранозил)-β-D-глюкопіранозил]-2-деокси-β-D-глюкопіранозил]-2-деокси-D-глюкопіраноза (2)



5

7,2 мг CO-IV(NH₂) розчинили в 200 μл води та 500 μл диметилформаміду, а потім нагріли до 40 °С. Потім додали 36 мг смоли Dowex 1 × 2-100 (HCO₃⁻) і 160 μл розчину 19 в дистильованій тетрагідрофолевій кислоті (THF) (26 цмоль). 108 мг смоли HCO₃⁻ та 480 μл розчину 19 в дистильованій THF (78 μмоль) додавали в три порції впродовж 48 годин. Реакційне середовище розводили 3 мл суміші ацетонітрил/вода 1/1, збирали реакційне середовище, залишаючи смоли, а потім фільтрували через бавовняну вату, щоб видалити завантажені намістини смоли. Фільтрати пропустили через смоли Dowex 50 × 8-100 (H⁺), а потім концентрували, здійснюючи промивання залишку етилацетатом, а потім водою. Одержали 2 мг білого порошку, тобто, вихід становив 22 %.

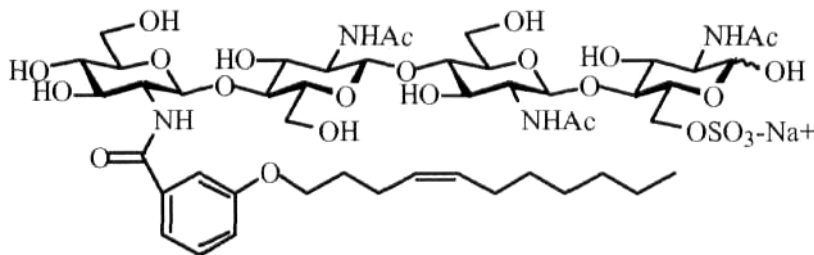
¹H ЯМР (400 МГц, 20/1 DMSO-d₆/D₂O) δ (проміле):

7.40-7.31 (m, 3H, ArH-2, ArH-6 та ArH-5), 7.04 (m, 1H, ArH-4), 5.41-5.35 (m, 2H, CH=CH), 4.87 (d, 0.7H, J_{1,2}=2.3 Hz, H-1α'), 4.52 (d, 1H, J=8.3 Hz, H-1β^{IV}), 4.42 (d, 0.3H, J=8.0 Hz, H₁-β^I), 4.33 (2d, 2H, J=8.3Hz, H-1β^{II,III}), 3.98 (t, 2H, J=6.0 Hz, ArOCH₂-CH₂), 3.78-3.05 (m, 24H, H інших цукрів), 2.16 (dt, 2H, J=5.8 та J=6.7 Hz, CH₂-CH=CH), 1.97 (dt, 2H, J=6.0 та J=6.2 Hz, CH=CH-CH₂), 1.81 / 1.81/1.79 (3s, 9H, 3 COCH₃), 1.80-1.72 (m, 2H, ArOCH₂-CH₂-CH₂), 1.28-1.13 (m, 8H, 4 CH₂), 0.81 (t, 3H, CH₃, J=6.5 Гц).

Мас-спектр:

Позитивна електроспрейіонізація (ESI) m/z=1183.5 [M+Na]⁺

Натрієва сіль 2-ацетамід-4-О-[2-ацетамід-4-О-[2-ацетамід-2-деокси-4-О-(2-деокси-2-(N-3-(ундек-4Z-енілокси)бензоїл)аміно-β-D-глюкопіранозил)-β-D-глюкопіранозил]-2-деокси-β-D-глюкопіранозил]-2-деокси-6-О-сульфо-D-глюкопіранози (3)



30

15 мг CO-IV(NH₂,S) (17 имоль) розчинили в 100 мл води та 250 мл диметилформаміду. Потім додали 3 мг бікарбонату натрію (34 дмоль) і 20 мл розчину 19 в THF при концентрації 0,25 г/мл (16.4 μмоль). Реакційне середовище нагрівали до 60 °С та 100 мл розчину 48 і 10 мг бікарбонату натрію додавали в шість порцій впродовж 18 годин. Після концентрування залишок очищали шляхом його перенесення в дихлорметан (БСМ)/метанол (5/1) на капілярну кварцеву колонку, при цьому сильно його розводили, для того, щоб видалити ліпідний ланцюг. Елюцію здійснювали з Е/М/В (7/2/1 етилацетат/метанол/вода). Таким чином виділили 6,5 мг білого осаду, тобто, вихід становив 33 %.

¹H ЯМР (400 МГц, DMSO-CD₃OD (1/2)) δ (проміле):

7.48 та 7.41 (m, 2 H, ArH-2 та ArH-6), 7.36 (dd, 1H, ArH-5, J_{5,6} 7.7 Hz та J_{5,4} 8.1 Гц), 7.07 (ddd, 1H, ArH-4, J_{4,2} ≈ J_{4,6} 1.4 Гц), 5.41 (m, 2 H, CH=CH), 5.03 (d, 0.8 H, H-1α', J_{1α',2} 3.2 Гц), 4.68-4.59-4.50 (3 d, 3 H, H-1β^{II,III,IV}, J_{1β,2} 8.4 Hz, 8.5 Hz та 8.7 Гц), 4.56 (d, 0.2 H, H-1β', J_{1β,2} 7.7 Гц), 4.25-3.30 (m, 26 H, CH₂-OAr, інші H цукрів), 2.25 (td, 2 H, CH₂-CH=CH-CH₂, J 6.7 Hz та J 6.2 Гц), 2.10-1.90

(m, 11 H, CH₂-CH=CH-CH₂ та 3 CH₃CO), 1.83 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂, J 6.7 Гц), 1.35-1.20 (ш, 8 H, 4 CH₂), 0.88 (m, 3 H, CH₃)

Мас-спектр:

Негативна ESI m/z=1139.4 [M-Na]-

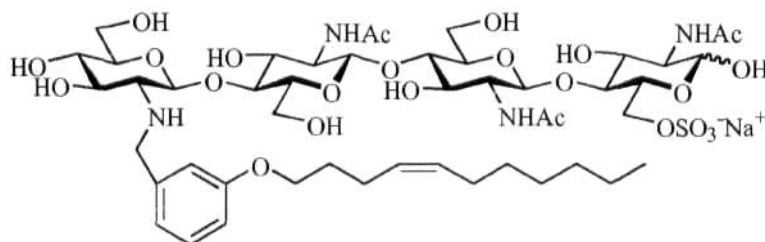
5

UV: 289 нм

Флуоресценція: λ_{ex}: 289 нм; λ_{em}: 345 нм

Натрієва сіль 2-ацетамід-4-О-[2-ацетамід-4-О-[2-ацетамід-2-деокси-4-О-(2-деокси-2-(N-3-(ундек-4Z-енілокси)бензил)аміно-β-D-глюкопіранозил)-β-D-глюкопіранозил]-2-деокси-β-D-глюкопіранозил]-2-деокси-6-О-сульфо-D-глюкопіранози (4)

10



11 мг CO-IV(NH₂,S) (12 имоль) розчинили в 0,5 мл диметилформаміду, до якого додали 12 мг броміду літію. Додали 2 мг ціаноборгідрату натрію (32 μмоль) та 100 мл розчину 17 в THF при концентрації 73 мг/мл (26 μмоль). Реакційне середовище нагрівали при 40 °С протягом 4 годин. Кожні 2 годин додавали по 2 еквівалента альдегіду та 2,5 еквіваленти ціаноборгідрату натрію, тобто, в сумі 12 еквівалентів альдегіду та 15 еквівалентів ціаноборгідрату натрію. Хоча конверсія не була повною реакцію зупинили шляхом руйнування ціаноборгідрату натрію 0.5 N гідрохлорною кислотою. Після припинення виділення газу середовище розвели водою і ліофілізували. Кінцевий матеріал перенесли у воду і додали 5 мг бікарбонату натрію (59 μмоль) до повернення до основного рН, після чого одержаний матеріал співвипаровували двічі з метанолом. Залишок білого осаду помістили в DCM/метанол (5/1) на капілярну кварцеву колонку, при цьому сильно його розвівши, для того, щоб видалити ліпідний ланцюг. Елюцію здійснювали з Е/М/В (5/2/1), а потім (4/1/1). Таким чином виділили 10 мг білої голчастої речовини, тобто, вихід становив 71 %.

25

¹H ЯМР (400 МГц, DMSO-CD₃OD (2/1)) δ (проміле):

7.31 (dd, 1 H, ArH-5, J_{4,5} 8.2 Hz та J_{5,6} 7.8 Гц), 7.02 (m, 2 H, ArH-2 та ArH-6), 6.90 (dd, 1 H, ArH-4, J_{4,6} 2.3 Гц), 5.51 (m, 2H, CH=CH), 5.08 (d, 0.8H, H-1α' J_{1α2} 3.1 Гц), 4.67 (m, 2.2 H, H-1 β^{I,II,III}), 4.47 (d, 1 H - 1β^{IV}, J_{1β} 2 8.0 Гц), 4.06 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6.3 Гц), 3.94 (s, 2 H, NH-CH₂-Ar), 4.25-3.45 (m, 23 H, інші H цукрів), 2.45 (dd, 1 H, H₂^{IV}, J_{1β,2}≈J_{2,3} 8.8 Гц), 2.31-2.12 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 2.07-2.04-2.01 (3 s, 9 H, 3 CH₃CO), 1.89 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂-CH=CH, J 6.9 Гц), 1.45-1.25 (m, 8 H, 4 CH₂), 0.97 (t, 3 H, CH₃, J 6.8 Гц)

30

¹³C ЯМР (50 МГц, DMSO-CD₃OD (2/1)) δ (проміле):

172 (3 CH₃CO), 160 (ArC-3), 132-131-130 (ArC-1, ArC-5, CH=CH), 122 (ArC-6), 115 (ArC-2, ArC-4), 105 (C-1β^{II,III,IV}), 98 (C-1β'), 92 (C-1α'), 82-53 (21 C цукрів та Ar-CH₂-NH), 68 (CH₂-OAr), 33-23 (10 CH₂ та 3 CH₃CO), 14 (CH₃)

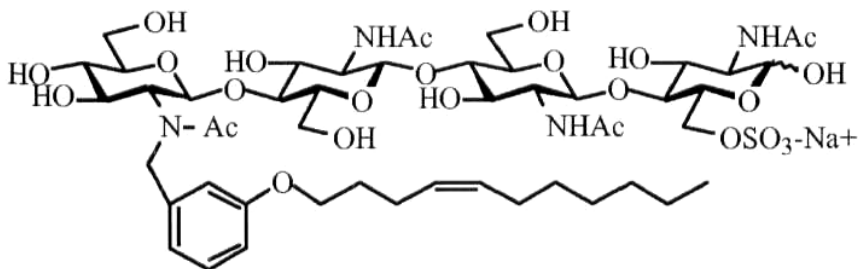
35

Мас-спектр:

Негативна ESI m/z=1125.4 [M-Na]-

Натрієва сіль 2-ацетамід-4-О-[2-ацетамід-4-О-[2-ацетамід-2-деокси -4-О-(2-АеоКсн-2-(N-3-(ундек-4Z-енілокси)бензил)ацетамід-β-D-глюкопіранозил)-β-D-глюкопіранозил]-2-деокси-β-D-глюкопіранозил]-2-деокси-6-О-сульфо-D-глюкопіранози (5)

40



20 мг бікарбонату натрію та 15 дмоль оцтового ангідриду додали до розчину 13 мг 4 (11 μмоль) в 0.3 мл Е/М/В (1/1/1). Реакційне середовище перемішували при кімнатній температурі протягом 12 годин. Після концентрування залишок олії переносили в Е/М/В (1/1/1) та додали смоу Dowex 50 × 8-100 Н+. Суміш фільтрували та до фільтрату додали смоу Amberlite IR120 Na+. Після фільтрування та концентрування продукт очищали хроматографією в Е/М/В (4/1/1). Таким чином виділили 10 мг білого осаду, тобто, вихід становив 77 %.

¹H ЯМР (400 МГц, DMSO-CD₃OD (2/1)) δ (проміле):

7.25-7.18 (2 t, 1 H, ArH-5, J_{5,4} 7.8 Hz та J_{5,6} 7.9 Гц), 7.10-6.85 (m, 2 H, ArH-2 та ArH-6), 6.82-6.75 (2 d, 1 H, ArH-4), 5.40 (m, 2 H, CH=CH), 5.06 (d, 0.6 H, H-1α', J_{1α2} 3.4 Гц), 4.75-4.35 (m, 3.4 H, H-β^{I,III,IV}), 4.30-4.05 (m, 2 H, H-6a, b'), 4.00-3.30 (m, 25 H, інші H цукрів та CH₂-OAr), 3.80 (s, 2 H, NAc-CH₂-Ar), 2.90 (m, 1 H, H-2'^{IV}), 2.23-2.03 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 1.99-1.90 (m, 12 H, CH₃CO), 1.80 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂-CH=CH, J 6.9 Гц), 1.35-1.20 (m, 8 H, 4 CH₂), 0.87 (m, 3 H, CH₃)

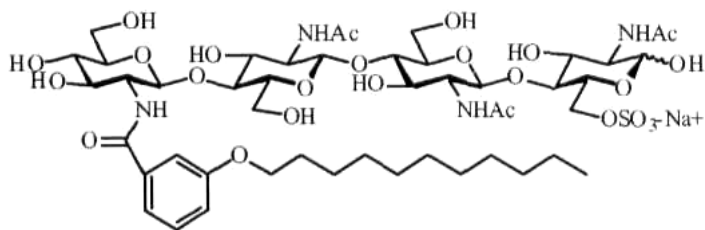
¹³C ЯМР (50 МГц, DMSO-CD₃OD (2/1)) δ (проміле):

176 (CH₃CON), 174-173-173 (3 CH₃CO), 161 (ArC-3), 141 (ArC-1), 132-130-129-127 (ArC-2, ArC-4, ArC-5, ArC-6, CH=CH), 103 (3 C-1β^{I,III,IV}), 100 (C-1β'), 92 (C-1α'), 82-50 (24 C цукрів, Ar-CH₂-NH та CH₂-OAr), 33-23 (10 CH₂ та 3 CH₃CO), 14 (CH₃)

Мас-спектр:

Негативна ESI m/z=1067.4 [M-Na]-

Натрієва сіль 2-ацетамід-4-О-{2-ацетамід-4-О-[2-фцетамід-2-деокси-4-О-(2-деокси-2-(N-3-(ундекаилокси)бензоїл)аміно-β-D-глюкопіранозил)-2-деокси-β-D-глюкопіранозил]-β-D-глюкопіранозил]-2-деокси-6-О-сульфо-D-глюкопіранози (6)



15 мг CO-IV(NH₂,S) (17 μмоль) розчинили в 100 мл води та 250 мл диметилформаміду. Додали 6 мг бікарбонату натрію (71 μмоль), а потім ще й 25 мл розчину 23 в THF при концентрації 210 мг/мл (17 μмоль). Реакційне середовище нагрівали до 60 °C та 200 мл розчину хлориду і 16 мг бікарбонату натрію додали у вісім впродовж 24 годин. Після концентрування залишок очищали шляхом його перенесення в DCM/метанол (5/1) на капілярну кварцеву колонку, при цьому сильно його розводили, для того, щоб видалити ліпідний ланцюг. Елюцію здійснювали з Е/М/В (4/1/1). Таким чином виділили 6,3 мг білого осаду, тобто, вихід становив 32 %.

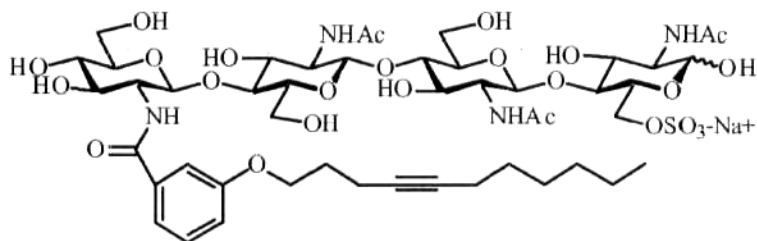
¹H ЯМР (400 МГц, DMSO-CD₃OD (1/3)) δ (проміле):

7.44 (m, 2 H, ArH-2 та ArH-6), 7.39 (dd, 1 H, ArH-5, J_{5,4}≈J_{5,6} 7.9 Гц), 7.10 (ddd, 1 H, ArH-4, J_{4,6}≈J_{4,2} 2.1 Гц), 5.05 (d, 0.7 H, H-1α', J_{1α2} 3.0 Гц), 4.70-4.40 (m, 3.3 H, H-1 β^{I,III,IV}), 4.22 (m, 1 H, H-6α'), 4.10-3.20 (m, 24 H, CH₂-OAr та інші H цукру), 2.03-1.99-1.96 (3 s, 9 H, CH₃CO), 1.80 (m, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂), 1.35-1.25 (m, 8 H, 4 CH₂), 0.92 (t, 3 H, CH₃ J 6.5 Гц)

Мас-спектр:

Негативна ESI m/z=1141.5 [M-Na]-

Натрієва сіль 2-ацетамід-4-О-{2-ацетамід-4-О-[2-ацетамід-2-деокси-4-О-(2-деокси-2N-3-(ундек-4Z-інілокси)бензоїл)аміно-β-D-глюкопіранозил)-β-D-глюкопіранозил]-2-деокси-β-D-глюкопіранозил]-2-деокси-6-О-сульфо-D-глюкопіранози (7)



14 мг CO-IV(NH₂,S) (16 имол) розчинили в 100 мл води та 250 мл диметилформаміду. Потім додали 5 мг бікарбонату натрію (60 цмоль), а зати́м 25 мл розчину 27 в THF при концентрації 190 мг/мл (16 цмоль). Реакційне середовище нагрівали до 601 °С та 200 мл розчину хлориду і 16 мг бікарбонату натрію додали у вісім впродовж 24 годин. Після концентрування залишок очищали шляхом його перенесення в DCM/метанол (5/1) на капілярну кварцеву колонку, при цьому сильно його розводячи, для того, щоб видалити ліпідний ланцюг. Елюцію здійснювали з Е/М/В (4/1/1). Таким чином виділили 5,7 мг очікуваного продукту у вигляді білого осаду, тобто, вихід становив 31 %.

¹H ЯМР (400 МГц, DMSO-CD₃OD (1/2)) δ (проміле):

7.43 (m, 2 H, ArH-2 та ArH-6), 7.37 (dd, 1 H, ArH-5, J_{5,4} 8.1 Hz та J_{5,6} 8.0 Гц), 7.10 (ddd, 1 H, ArH-4, J_{4,2} ≈ J_{4,6} 2.0 Гц), 5.04 (d, 0.7 H, H-1α', J_{1α2} 3.3 Гц), 4.65-4.59 (2 d, 2 H, H-1 β^{I,III}, J_{1β2} 8.4 Hz та J_{1β2} 8.5 Гц), 4.54 (d, 0.3 H, H-1β', J_{1β2} 7.9 Гц), 4.49 (d, 1 H, H-1β^{IV}, J_{1β2} 8.7 Гц), 4.23 (dd, 1 H, H-6α', J_{6αβ} 11.1 Hz та J_{6α5} 3.7 Гц), 4.12 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6.2 Гц), 4.10-3.40 (m, 21 H, інші H цукрів), 2.35-2.13 (2 m, 4 H, CH₂-C=C-CH₂), 2.02-1.98-1.96 (3 s, 9 H, 3 CH₃CO), 1.92 (m, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂), 1.45-1.25 (m, 8 H, 4 CH₂), 0.88 (t, 3 H, CH₃, J 6.7 Гц)

¹H ЯМР (400 МГц, DMSO-CD₃OD (2/1)) δ (проміле):

7.25-7.18 (2 t, 1 H, ArH-5, J_{5,4} 7.8 Hz та J_{5,6} 7.9 Гц), 7.10-6.85 (m, 2 H, ArH-2 та ArH-6), 6.82-6.75 (2 d, 1 H, ArH-4), 5.40 (m, 2 H, CH=CH), 5.06 (d, 0.6 H, H-1α', J_{1α2} 3.4 Гц), 4.75-4.35 (m, 3.4 H, H-1β^{I,III,IV}), 4.30-4.05 (m, 2 H, H-6a, b'), 4.00-3.30 (m, 25 H, інші H цукрів та CH₂-OAr), 3.80 (s, 2 H, NAc-CH₂-Ar), 2.90 (m, 1 H, H-2^{IV}), 2.23-2.03 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 1.99-1.90 (m, 12 H, CH₃CO), 1.80 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂-CH=CH, J 6.9 Гц), 1.35-1.20 (m, 8 H, 4 CH₂), 0.87 (m, 3 H, CH₃)

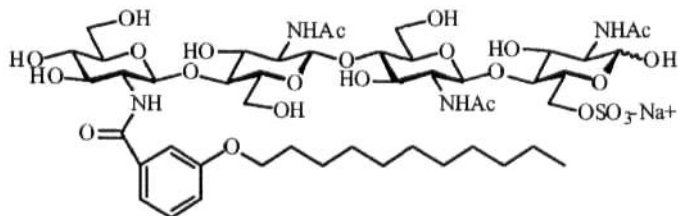
¹³C ЯМР (50 МГц, DMSO-CD₃OD (2/1)) δ (проміле):

176 (CH₃CON), 174-173-173 (3 CH₃CO), 161 (ArC-3), 141 (ArC-1), 132-130-129-127 (ArC-2, ArC-4, ArC-5, ArC-6, CH=CH), 103 (3 C-1β^{I,III,IV}), 100 (C-1β^I), 92 (C-1α¹), 82-50 (24 C цукрів, Ar-CH₂-NH та CH₂-OAr), 33-23 (10 CH₂ та 3 CH₃CO), 14 (CH₃)

Мас-спектр:

Негативна ESI m/z=1067.4 [M-Na]-

Натрієва сіль 2-ацетамід-4-О-[2-ацетамід-4-О-[2-ацетамід-2-деокси-4-О-(2-деокси-2-(N-3-(ундекаилокси)бензоїл)аміно-β-D-глюкопіранозил]-2-деокси-β-D-глюкопіранозил]-β-D-глюкопіранозил]-2-деокси-6-О-сульфо-D-глюкопіранози (6)



15 мг CO-IV(NH₂,S) (17 имол) розчинили в 100 мл води та 250 мл диметилформаміду. Додали 6 мг бікарбонату натрію (71 цмоль), а потім ще й 25 мл розчину 23 в THF при концентрації 210 мг/мл (17 цмоль). Реакційне середовище нагрівали до 60 °С та 200 мл розчину хлориду і 16 мг бікарбонату натрію додали у вісім впродовж 24 годин. Після концентрування залишок очищали шляхом його перенесення в DCM/метанол (5/1) на капілярну кварцеву колонку, при цьому сильно його розводячи, для того, щоб видалити ліпідний ланцюг. Елюцію здійснювали з Е/М/В (4/1/1). Таким чином виділили 6,3 мг білого осаду, тобто, вихід становив 32 %.

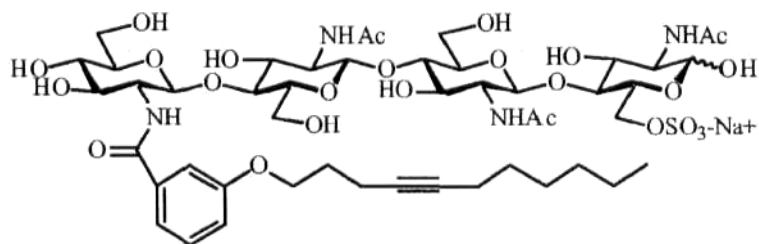
¹H ЯМР (400 МГц, DMSO-CD₃OD (1/3)) δ (проміле):

7.44 (m, 2 H, ArH-2 та ArH-6), 7.39 (dd, 1 H, ArH-5, J_{5,4} ≈ J_{5,6} 7.9 Гц), 7.10 (ddd, 1 H, ArH-4, J_{4,2} ≈ J_{4,6} 2.1 Гц), 5.05 (d, 0.7 H, H-1α', J_{1α2} 3.0 Гц), 4.70-4.40 (m, 3.3 H, H-1 β^{I,III,IV}), 4.22 (m, 1 H, H-6α'), 4.10-3.20 (m, 24 H, CH₂-OAr та інші H цукру), 2.03-1.99-1.96 (3 s, 9 H, CH₃CO), 1.80 (m, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂), 1.35-1.25 (m, 8 H, 4 CH₂), 0.92 (t, 3 H, CH₃, J 6.5 Гц)

Мас-спектр:

Негативна ESI m/z=1141.5 [M-Na]-

Натрієва сіль 2-ацетамід-4-О-[2-ацетамід-4-О-[2-ацетамід-2-деокси-4-О-(2-деокси-2N-3-(ундек-4Z-інілокси)бензоїл)аміно-β-D-глюкопіранозил]-β-D-глюкопіранозил]-2-деокси-β-D-глюкопіранозил]-2-деокси-6-О-сульфо-D-глюкопіранози (7)



14 мг CO-IV(NH₂,S) (16 μмоль) розчинили в 100 мл води та 250 мл диметилформаміду. Потім
 5 додали 5 мг бікарбонату натрію (60 μмоль), а зати́м 25 мл розчину 27 в THF при концентрації
 190 мг/мл (16 μмоль). Реакційне середовище нагрівали до 601 °С та 200 мл розчину хлориду і
 16 мг бікарбонату натрію додали у вісім впродовж 24 годин. Після концентрування залишок
 10 очищали шляхом його перенесення в DCM/метанол (5/1) на капілярну кварцеву колонку, при
 цьому сильно його розводили, для того, щоб видалити ліпідний ланцюг. Елюцію здійснювали з
 Е/М/В (4/1/1). Таким чином виділили 5,7 мг очікуваного продукту у вигляді білого осаду, тобто,
 вихід становив 31 %.

¹H ЯМР (400 МГц, DMSO-CD₃OD (1/2)) δ (проміле):

7.43 (m, 2 H, ArH-2 та ArH-6), 7.37 (dd, 1 H, ArH-5, J_{5,4} 8.1 Hz та J_{5,6} 8.0 Гц), 7.10 (ddd, 1 H,
 ArH-4, J_{4,2} ≈ J_{4,6} 2.0 Гц), 5.04 (d, 0.7 H, H-1α', J_{1α2} 3.3 Гц), 4.65-4.59 (2 d, 2 H, H-1 β^{II,III}, J_{1β2} 8.4 Hz та
 15 J_{1β2} 8.5 Гц), 4.54 (d, 0.3 H, H-1β', J_{1β2} 7.9 Гц), 4.49 (d, 1 H, H-1β^{IV}, J_{1β2} 8.7 Гц), 4.23 (dd, 1 H, H-6α',
 J_{6αβ} 11.1 Hz та J_{6α5} 3.7 Гц), 4.12 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6.2 Гц), 4.10-3.40 (m, 21 H, інші H цукрів), 2.35-
 2.13 (2 m, 4 H, CH₂-C=C-CH₂), 2.02-1.98-1.96 (3 s, 9 H, 3 CH₃CO), 1.92 (m, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂),
 1.45-1.25 (m, 8 H, 4 CH₂), 0.88 (t, 3 H, CH₃, J 6.7 Гц)

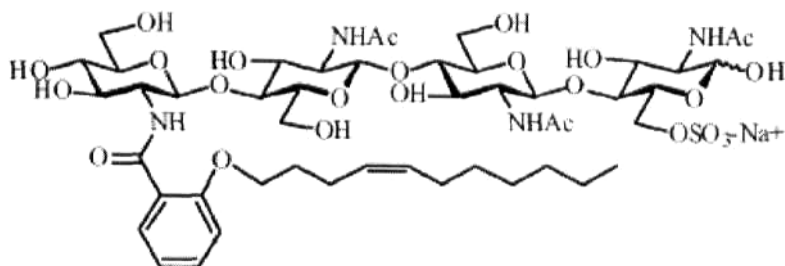
¹³C ЯМР (62.5 МГц, DMSO-CD₃OD (1/2)) δ (проміле):

173 (3 CH₃CO), 170 (NCOAr), 158 (ArC-3), 137 (ArC-1), 131 (ArC-5), 121 (ArC-6), 119 (ArC-4),
 115 (ArC-2), 103 (C-β^{II,III,IV}), 96 (C-1β'), 92 (C-1α'), 82-50 (20 C цукрів, C≡C та CH₂-OAr), 33-16 (7
 20 CH₂ та 3 CH₃CO), 15 (CH₃)

Мас-спектр:

Негативна ESI m/z=1137.1 [M-Na]-

25 Натрієва сіль 2-ацетамід-4-О-{2-ацетамід-4-О-[2-ацетамід-2-деокси-4-О-(2-деокси-2N-2-
 (ундек-4Z-енілокси)бензоїл)аміно-β-D-глюкопіранозил]-β-D-глюкопіранозил]-2-деокси-β-D-
 глюкопіранозил}-2-деокси-6-О-сульфо-D-глюкопіранози (8)



10 мг CO-IV(NH₂,S) (11 μмоль) розчинили в 100 мл води та 250 мл диметилформаміду. Додали
 ще 2 мг бікарбонату натрію (24 μмоль), а потім 15 μл розчину 31 в THF при концентрації 115
 мг/мл (6 μмоль). Реакційне середовище нагрівали до 60 °С та 105 μл розчину хлориду та 6 мг
 бікарбонату натрію додали в сім порцій протягом 18 годин. Після концентрування залишок
 35 очищали шляхом його перенесення в DCM/метанол (5/1) на капілярну кварцеву колонку,
 причому сильно його розводили, для того, щоб видалити ліпідний ланцюг. Елюцію здійснювали
 з Е/М/В (9/2/1). Таким чином виділили 6,2 мг білого осаду, тобто, вихід становив 48 % (але
 конверсія тільки 50 %).

¹H ЯМР (400 МГц, DMSO-CD₃OD (1/2)) δ (проміле):

40 7.99 (dd, 1 H, ArH-6, J_{6,5} 7.5 Hz та J_{6,4} 1.8 Гц), 7.55 (ddd, 1 H, ArH-4, J_{4,3} 8.3 Hz та J_{4,5} 7.8 Гц), 7.20
 (d, 1 H, ArH-3), 7.10 (dd, 1 H, ArH-5), 5.52 (m, 2 H, CH=CH), 5.06 (d, 0.7 H, H-1α', J_{1α2} 3.0 Гц), 4.70-
 4.60-4.53 (4 d накладений, 3.6 H, H-1 β^{I,II,III,IV}), 4.20-3.40 (m, 25 H, інші H цукрів та CH₂-OAr), 2.33-

2.11 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 2.03-2.01-2.00 (3 s, 9 H, 3 CH₃CO), 2.05 (m, 2 H, AtO-CH₂-CH₂-CH₂), 1.50-1.20 (m, 8 H, 4 CH₂), 0.94 (t, 3 H, CH₃, J 6.8 Гц)

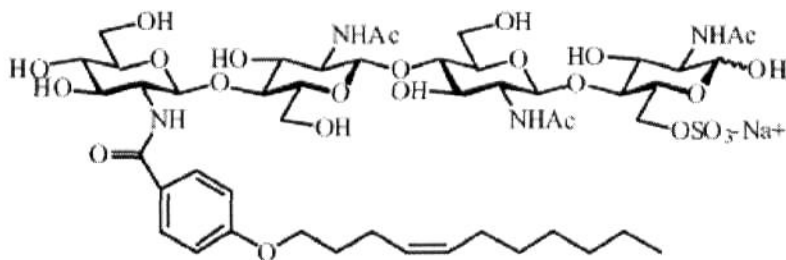
¹³C ЯМР (62.5 МГц, DMSO-CD₃OD (1/2)) δ (проміле):

172 (3 CH₃CO), 171 (NCOAr), 158 (ArC-1), 133 (ArC-4, CH=CH), 129 (ArC-6), 122 (ArC-5), 114 (ArC-3), 103 (C-1 β^{I,II,III,IV}), 96 (C-1β^I), 92 (C-1α^I), 82-50 (усі інші Cs цукрів та CH₂OAr), 33-24 (7 CH₂ та 3 CH₃CO), 15 (CH₃)

Мас-спектр:

Негативна ESI m/z=1139.5 [M-Na]-

Натрієва сіль 2-ацетамід-4-О-[2-ацетамід-4-О-[2-ацетамід-2-деокси-4-О-(2-деокси-2-(N-4-(ундек-4Z-енілокси)бензоїл)аміно-β-D-глюкопіранозил)-β-D-глюкопіранозил]-2-деокси-β-D-глюкопіранозил]-2-деокси-6-О-сульфо-D-глюкопіранози (9)



10 мг CO-IV(NH₂,S) (11 μмоль) розчинили в 100 мл води та 250 мл диметилформаміду. Потім додали 2 мг бікарбонату натрію (24 μмоль) та 15 μл розчину 35 в THF при концентрації 115 мг/мл (6 μмоль). Реакційне середовище нагрівали до 60 °C та додали у сім впродовж 17 годин 105 μл розчину хлориду і 6 мг бікарбонату натрію. Після концентрування залишок очищали шляхом його перенесення в DCM/метанол (5/1) на капілярну кварцеву колонку, сильно його розводячи, для того, щоб видалити ліпідний ланцюг. Потім здійснювали елюцію з Е/М/В (9/2/1). Таким чином було одержано 5,2 мг білого осаду, тобто, вихід становив 40 % (але конверсія тільки 60 %).

¹H ЯМР (400 МГц, DMSO-CD₃OD (1/2)) δ (проміле):

7.89 (d, 2 H, ArH-2 та ArH-6, J_{2,3} ≈ J_{6,5} 8.8 Гц), 7.04 (d, 2 H, ArH-3 та ArH-5), 5.48 (m, 2 H, CH=CH), 5.05 (d, 0.6 H, H-1α, J_{1α2} 3.1 Гц), 4.69-4.55-4.50 (4 d накладений, 3.6 H, H-1β^{I,II,III,IV}), 4.30-3.40 (m, 23 H, інші H цукрів), 4.10 (t, CH₂-OAr, J 6.3 Гц), 2.28-2.09 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 2.02-1.99-1.97 (3 s, 9 H, 3 CH₃CO), 1.89 (m, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂), 1.45-1.25 (m, 8 H, 4 CH₂), 0.93 (t, 3 H, CH₃, J 7.0 Гц)

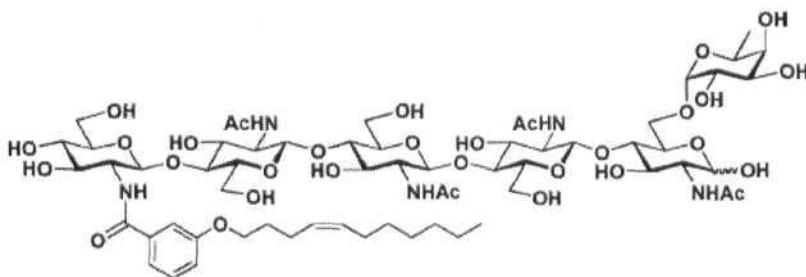
¹³C ЯМР (62.5 МГц, DMSO-CD₃OD (1/2)) δ (проміле):

172 (3 CH₃CO), 169 (NCOAr), 163 (ArC-1), 132-130-129 (ArC-2, ArC-6, CH=CH), 115 (ArC-3, ArC-5), 103 (C-1 β^{I,II,III,IV}), 97 (C-1β^I), 92 (C-1α^I), 83-50 (усі інші Cs цукрів та CH₂OAr), 33-23 (7 CH₂ та 3 CH₃CO), 15 (CH₃)

Мас-спектр:

Негативна ESI m/z=1139.5 [M-Na]-

2-ацетамід-4-О-[2-ацетамід-4-О-[2-ацетамід-4-О-[2-ацетамід-2-деокси-4-О-(2-деокси-2-(N-3-(ундек-4Z-енілокси)бензоїл)аміно-β-D-глюкопіранозил)-β-D-глюкопіранозил]-деокси-β-D-глюкопіранозил]-2-деокси-6-О-(α-L-фукопіранозил)-D-глюкопіраноза (10)



Фукозильний пентамер CO-V(NH₂,Fuc) (7.3 мг, 6.4 μмоль) розчиняли в H₂O (140 мл), а потім додавали диметилформамід (350 мл), суміш довели до 30 °C. Потім додавали смолу Dowex 1 ×

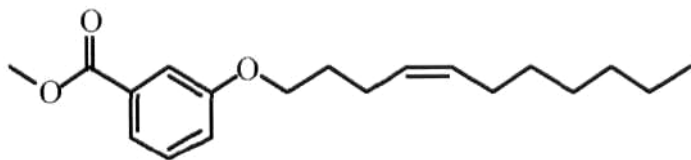
2-100 (HCO_3^-), після чого додавали розчин (THF, 110 мл) хлорангідриду 19 (6 мг). Реакційне середовище перемішували протягом 24 годин, протягом цього часу були здійснені три наступні додавання смоли та розчину хлорангідриду. Реакційне середовище потім розводили в $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (1/1, 2 мл), нагрівали до 56°C , після чого фільтрували супернатант через бавовняну вату. Намистини смоли та стінки посудини екстрагували кілька разів при 56°C з $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (4/1, 7/3, 3/2, 1/1, 2/3, 3/7 та 1/4, 2 мл кожний). Різні фракції пропускали через смолу Dowex 50 \times 8-100 (H^+), а потім об'єднували і концентрували. Залишок послідовно промивали EtOAc (3×1 мл), потім H_2O (3×1 мл), а потім розчиняли в $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (1/1, 10 мл), нагріваючи до 56°C та обробляючи ультразвуком. Після цього розчин ліофілізували, очікуваний продукт одержували у вигляді білого порошку (2,5 мг, 28 %).

Стартовий матеріал, затриманий кислою смолою, потім елюювали (2,3 мг, 31 %), використовуючи водний розчин амонію (H_2O , 2 %).

^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO-d}_6/\text{D}_2\text{O}$ 20/1) δ (проміле):

7.43-7.30 (m, 3 H, ArH-2, ArH-6 та ArH-5); 7.05 (t, 1 H, ArH-4); 5.45-5.32 (t, 2 H, $\text{CH}=\text{CH}$); 4.84 (d, 0.8H, $J_{\text{L2}}=1.9$ Hz, H-1a'); 4.66 (d, 0.8H, $J_{\text{L2}} < 1.0$ Hz, H-1Fuc-GlcNAc α), 4.65 (d, 0.2H, $J_{\text{u}} < 1.0$ Hz, H-1Fuc-GlcNAc β), 4.52 (d, H, $J=8.5$ Hz, H-1 β^{IV}), 4.45 / 4.35 / 4.33 (4d, 4H, $J=8.5$ Hz, H-1 $\beta^{\text{II-IV}}$), 4.42 (d, 0.2H, $J=7.0$ Hz, H-1 β^{I}); 3.99 (t, 2H, $J=6.1$ Hz, $\text{ArOCH}_2\text{-CH}_2$), 3.88 (dt, 1 H, H-5Fuc), 3.78-3.05 (m, 33H, інший цукор Hs), 2.17 (dt, 2H, $J=6.0$ та $J=6.8$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}$), 1.82 / 1.81 / 1.81 / 1.79 (4s, 121-1, 4 COCH_2), 1.80-1.72 (171, 2 H $\text{ArOCH}_2\text{-CH}_2$), 1.31-1.15 (m, 8 H, 4 C_{H_2}), 1.08 (d, 0.6H, $J_5=6.9$ Hz, H-6Fuc-GlcNAc β), 1.05 (d, 2.4H, $J_{5,6}=6.5$ Hz, H-6Fuc-GlcNAc α), 0.82 (t, 3 H, CH_3 , $J=6.5$ Гц).

метил 3-(ундек-4Z-енілокси)бензоат (15)



850 мг 14 (6,15 ммол) та 900 мг K_2CO_3 (6,51 ммол) додавали до 1.7 г 13 (6,07 ммол) в безводному диметилформаміді (20 мл). Реакцію проводили протягом 4 години при 90°C , реакційне середовище концентрували, внесли в DCM та потім промивали водою. Одержали 1,87 г жовтої олії та хроматографували на силікагелі в пентан/етилацетаті (50/1). Виділили 1,37 г жовтої олії, тобто, вихід становить 76 %.

^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ (проміле):

7.60 (ddd, 1 H, ArH-6, $J_{6,5}=8.0$ Hz та $J_{6,4} \sim J_{6,2}=0.5$ Гц), 7.52 (dd, 1 H, ArH-2, $J_{2,4}=3.0$ Гц), 7.31 (dd, 1 H, ArH-5, $J_{5,4}=8.0$ Гц), 7.07 (ddd, 1 H, ArH-4), 5.38 (m, 2 H, $\text{CH}=\text{CH}$), 3.98 (t, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OAr}$, $J=6.3$ Гц), 3.89 (s, 3 H, OCH_3), 2.22-1.99 (2 m, 4 H, $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH-CH}_2$), 1.83 (tt, 2 H, $\text{ArO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}$, $J=6.8$ Гц), 1.55-1.20 (m, 8 H, 4 CH_2), 0.84 (t, 3 H, CH_3 , $J=7.5$ Гц)

^{13}C ЯМР (62.5 МГц, CDCl_3) δ (проміле):

131-129-128 (C-5, $\text{CH}=\text{CH}$), 122 (C-6), 120 (C-4), 115 (C-2), 66 ($\text{CH}_2\text{-OAr}$), 52 (CH_3O), 32-22 (7 CH_2), 14 (CH_3)

Мас-спектр:

Позитивна ESI $m/z=327.2$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$

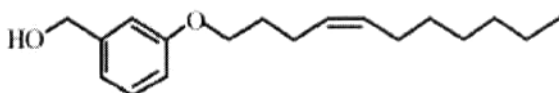
Розраховано з високою точністю для $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{Na}$: 327.193614, Found: 327.193200

Елементарний аналіз:

	розраховане	знайдене
C	74.96	74.68
H	9.27	9.37
O	15.77	15.79

Інфрачервоний (cm^{-1}): 2970-2950-2927-2858-1726-1586-1446-1288-1228-756

3-(ундекс-4Z-енілокси)бензиловий спирт (16)



Додають 35 мг літій-алюміній гідриду (922 цмоль) до 140 мг 15 (460 цмоль) в етері (3 мл) при 0 °С. Реакцію проводили протягом 1 години 30 хвилин, реакційне середовище розводили з етером та гідролізували з двома краплями води. Після фільтрування через целіт, висушування над Na₂SO₄ та концентрування виділили 127 мг безбарвної олії, тобто, вихід становить 99 %.

¹H ЯМР (250 МГц, CDCl₃) δ (проміле):

7.18 (dd, 1 H, ArH-5, J_{5,6} 8.0 Hz та J_{5,4} 8.3 Гц), 6.84 (m, 2 H, ArH-2 та ArH-4), 6.75 (dd, 1 H, ArH-4, J_{4,2} 2.9 Гц), 5.32 (m, 2 H, CH=CH), 4.58 (s, 2 H, CH₂OH), 3.89 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6.3 Гц), 2.16-1.95 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 1.76 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂-CH=CH, J 6.8 Гц), 1.45-1.18 (m, 8 H, 4 CH₂), 0.84 (t, 3 H, CH₃, J 6.3 Гц)

¹³C ЯМР (62.5 МГц, CDCl₃) δ (проміле):

159 (C-3), 142 (C-1), 131-130-128 (C-5, CH=CH), 119 (C-6), 114 (C-4), 113 (C2), 67 (CH₂-OAr), 65 (CH₂OH), 32-23 (7 CH₂), 14 (CH₃)

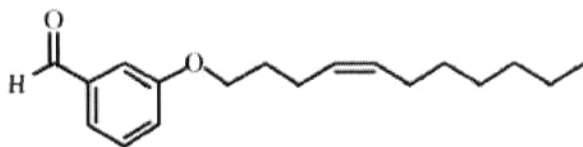
Мас-спектр:

Позитивна ESI m/z=299.2 [M + Na]⁺

Розраховано з високою точністю C₁₈H₂₈O₂Na: 299.198700, знайдено: 299.199250

Інфрачервоний (см⁻¹): 3329, 3005, 2940, 2925, 2855, 1669, 1602, 1452, 1264

3-(ундек-4Z-енілокси)бензальдегід (17)



10 мл безводного DCM та потім 190 мг PCC (881 цмоль) додали над аргоном до 120 мг спирту 16 (434 цмоль), висушеного співвипаровуванням з толуолом. Реакційне середовище підігрівали до точки зрошування DCM протягом 1 години. Після охолодження реакційне середовище розводили з етером та фільтрували через флоризил. Після концентрування одержали 118 мг жовтої олії, тобто, вихід становить 99 %.

¹H ЯМР (250 МГц, CDCl₃) δ (проміле):

9.95 (s, 1 H, CHO), 7.42 (m, 2 H, ArH-6 та ArH-5), 7.36 (d, 1 H, ArH-2, J_{2,4} 2.9 Гц), 7.15 (m, 1 H, ArH-4), 5.39 (m, 2 H, CH=CH), 3.99 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6.3 Гц), 2.21-1.99 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 1.84 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂-CH=CH, J 6.8 Гц), 1.40-1.15 (m, 8 H, 4 CH₂), 0.84 (t, 3 H, CH₃, J 6.6 Гц)

¹³C ЯМР (62.5 МГц, CDCl₃) (проміле):

192 (CHO), 160 (C-3), 138 (C-1), 131-130-128 (C-5, CH=CH), 123 (C-6), 122 (C-4), 113 (C-2), 67 (CH₂-OAr), 52 (CH₃O), 32-23 (7 CH₂), 14 (CH₃)

Мас-спектр:

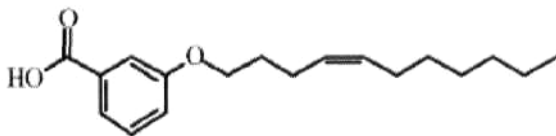
Хімічна іонізація (CI) 1 % розчин в DCM

Чіткий пік десорбції

M + 1=275

Інфрачервоний (см⁻¹): 3005-2940-2927-2855-2723-1700-1599-1452-1263-787

3-(ундек-4Z-енілокси)бензойна кислота (18)



4 мл 1 N розчину гідроксиду натрію (4.0 ммол) порціями додавали до 1.14 г 15 (3.74 ммол) в метанолі (30 мл). Розчин зрошували протягом ночі. Потім додавали 4 мл 1 N розчину гідроксиду натрію та суміш далі зрошували протягом 1 години 30 хвилин. Після випаровування розчинника реакційне середовище підкисляли 0,5 N HCl та екстрагували DCM. Одержали 1,04 г жовтої олії, тобто, вихід становить 96 %.

¹H ЯМР (200 МГц, CDCl₃) δ (проміле):

10.00-9.00 (bd, 1 H, CO₂H), 7.69 (d, 1 H, ArH-6, J_{6,5} 7.8 Гц), 7.60 (d, 1 H, ArH-2, J_{2,4} 2.4 Гц), 7.35 (dd, 1 H, ArH-5, J_{5,4} 8.3 Гц), 7.14 (dd, 1 H, ArH-4), 5.40 (m, 2 H, CH=CH), 4.00 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6.3 Гц), 2.21-2.00 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 1.85 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂ CH=CH, J 6.8 Гц), 1.35-1.05 (m, 8 H, 4 CH₂), 0.85 (t, 3 H, CH₃, J 6.5 Гц)

5 ¹³C ЯМР (50 МГц, CDCl₃) δ (проміле):

172 (CO₂H), 159 (C-3), 131-130-130-128 (C-1, C-5, CH=CH), 121-122 (C-4, C-6), 115 (C-2), 67 (CH₂-OAr), 32-23 (7 CH₂), 14 (CH₃)

Мас-спектр:

Негативна ESI m/z=289.1 [M-H]-

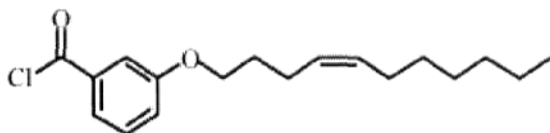
10 Розраховано з високою точністю для C₁₈H₂₅O₃: 289.180370, знайдене: 289.180730

Елементарний аналіз:

	розраховане	знайдене
C	74.45	74.29
H	9.02	9.01

Інфрачервоний (см⁻¹): 2970-2950-2925-2854-1695-1585-1286-757

15 3-(ундек-4Z-енілокси)бензоїлхлорид (19)



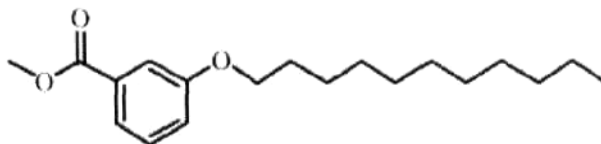
20 1 мл оксалілхлориду (11.5 ммол) та дві краплі безводного диметилформаміду додали над аргонем до 100 мг висушеного толуолом 18 (345 цмоль), розчинили в 20 мл безводного DCM. Середовище перемішували при кімнатній температурі протягом двох годин та потім концентрували до одержання 106 мг очікуваного хлориду в формі жовтої олії, тобто, вихід становить 99 %.

¹H ЯМР (250 МГц, CDCl₃) δ (проміле):

25 7.71 (ddd, 1 H, ArH-6, J_{6,5} 8.3 Hz, J_{6,4} 2.4 Hz та J_{6,2} 0.9 Гц), 7.57 (dd, 1 H, ArH-2, J_{2,4} 1.6 Гц), 7.39 (dd, 1 H, ArH-5, J_{5,4} 8.3 Гц), 7.20 (ddd, 1 H, ArH-4), 5.40 (m, 2 H, CH=CH), 3.99 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6.3 Гц), 2.23-2.00 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 1.85 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂-CH=CH, J 7.0 Гц), 1.28-1.15 (m, 8 H, 4 CH₂), 0.85 (t, 3 H, CH₃, J 6.5 Гц)

метил 3-(ундекілокси)бензоат (21)

30



35 350 мг 14 (2.30 ммол) та 330 мг K₂CO₃ (2.39 ммол) додавали до 554 мг 1-бромундекану (2.35 ммол) в безводному диметилформаміді (7 мл). Реакцію проводили протягом 16 години при 90 °С, реакційне середовище концентрували, внесли в DCM та потім промивали водою. Одержали 607 мг жовтої олії та хроматографували на силікагелі в пентан/етилацетаті (60/1). Виділили 579 мг очікуваного продукту зв'язування у вигляді жовтої олії, тобто, вихід становить 82 %.

¹H ЯМР (200 МГц, CDCl₃) δ (проміле):

40 7.62 (m, 1 H, ArH-6), 7.55 (m, 1 H, ArH-2), 7.34 (dd, 1 H, ArH-5, J_{5,4} 8.1 Hz та J_{5,6} 7.7 Гц), 7.10 (ddd, 1 H, ArH-4, J_{4,6} 2.8 Hz та J_{4,2} 0.8 Гц), 4.00 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6.6 Гц), 3.92 (s, 3 H, OCH₃), 1.80 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂, J 6.6 Hz та J 6.4 Гц), 1.52-1.20 (m, 16 H, 8 CH₂), 0.89 (t, 3 H, CH₃, J 6.7 Гц)

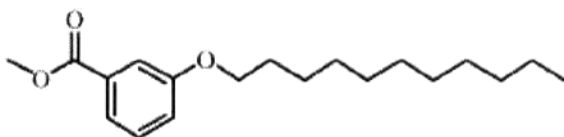
¹³C ЯМР (62.5 МГц, CDCl₃) δ (проміле):

45 167 (CO₂CH₃), 159 (C-3), 131 (C-1), 129 (C-5), 122 (C-6), 120 (C-4), 115 (C-2), 68 (CH₂-OAr), 52 (CH₃O), 32-23 (9 CH₂), 14 (CH₃)

Мас-спектр:

Позитивна ESI m/z=329.2 [M + Na]⁺

Розраховано з високою точністю $C_{19}H_{30}O_3Na$: 329.209264, знайдено: 329.207940
 Інфрачервоний (cm^{-1}): 2950-2925-2854-1727-1586-1446-1287-1228-756
 3-(ундекілокси)бензойна кислота (22)



5

600 л 1 N розчину гідроксиду натрію (600 цмоль) порціями додавали до 112 мг 21 (366 цмоль) в метанолі (4 мл). Розчин зрошували протягом двох годин. Після випаровування розчинника реакційне середовище підкисляли 0.5 N HCl та екстрагували DCM. Одержали 107 мг очікуваної кислоти у вигляді білого осаду, тобто, вихід становить 99 %.

1H ЯМР (250 МГц, $CDCl_3$) δ (проміле):

7.70 (d, 1 H, ArH-6, $J_{6,5}$ 7.8 Гц), 7.62 (m, 1 H, ArH-2), 7.38 (dd, 1 H, ArH-5, $J_{5,4}$ 8.0 Гц), 7.16 (dd, 1 H, ArH-4, $J_{4,2}$ 2.1 Гц), 4.02 (t, 2 H, CH_2-OAr , J 6.5 Гц), 1.99 (tt, 2 H, $ArO-CH_2-CH_2-CH_2$, J 6.6 Гц), 1.55-1.20 (m, 16 H, 8 CH_2), 0.89 (t, 3 H, CH_3 , J 6.5 Гц)

^{13}C ЯМР (62.5 МГц, $CDCl_3$) δ (проміле):

171 (CO_2H), 159 (C-3), 130 (C-1), 129 (C-5), 122 (C-6), 121 (C-4), 115 (C-2), 68 (CH_2-OAr), 32-23(9 CH_2), 14(CH_3)

Мас-спектр:

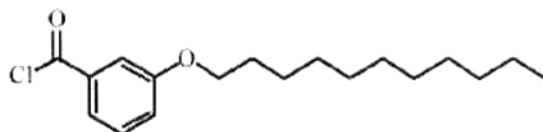
Негативна ESI $m/z=291.2$ [M-H]-

Розраховано з високою точністю $C_{18}H_{27}O_3$: 291.196020, знайдено: 291.196560

Інфрачервоний (cm^{-1}): 2950-2920-2850-2700-2400-1680-1603-1455-1420-1312-1247-757

Точка плавлення: 88 °C

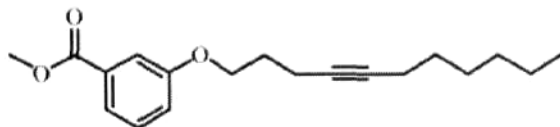
3-(ундекапілокси)бешоїлхлорид (23)



25

1 мл оксалілхлориду (11.5 ммол) та дві краплини безводного диметилформаміду додали над аргоном до 93 мг висушеної толуолом кислоти 22 (318 μ моль), розчиненої в 20 мл безводного DCM. Середовище перемішували при кімнатній температурі протягом двох годин та потім концентрували до одержання 99 мг жовтої олії, тобто, вихід становить 99 %.

метил 3-(ундек-4-инілокси)бензоат (25)



35

325 мг 14 (2.14 ммол) та 300 мг K_2CO_3 (2.17 ммол) додали до 600 мг 24 (2.16 ммол) в безводному диметилформаміді (7 мл). Реакцію проводили протягом 6 годин при 90 °C, реакційне середовище концентрували, відмивали DCM, а потім переносили у воду.

Одержали 639 мг жовтої олії та хроматографували на силікагелі в пентан/етилацетаті (50/1). Виділили 429 мг жовтої олії, тобто, вихід становив 66 %.

1H ЯМР (200 МГц, $CDCl_3$) δ (проміле):

7.63 (m, 1 H, ArH-6), 7.57 (m, 1 H, ArH-2), 7.31 (dd, 1 H, ArH-5, $J_{5,4}$ 8.1 Hz та $J_{5,6}$ 7.8 Гц), 7.11 (ddd, 1 H, ArH-4, $J_{4,6}$ 2.4 Hz та $J_{4,2}$ 0.8 Гц), 4.11 (t, 2 H, CH_2-OAr , J 6.2 Гц), 3.92 (s, 3 H, OCH_3), 2.39-2.15 (2 m, 4 H, $CH_2-C=C-CH_2$), 1.98 (tt, 2 H, $ArO-CH_2-CH_2-CH_2-C=C$, J 6.5 Гц), 1.52-1.23 (т, 8 H, 4 CH_2), 0.88 (t, 3 H, CH_3 , J 6.7 Гц)

^{13}C ЯМР (62.5 МГц, $CDCl_3$) δ (проміле):

167 (CO_2CH_3), 159 (C-3), 131 (C-1), 129 (C-5), 122 (C-6), 120 (C-4), 115 (C-2), 81-79 ($C\equiv C$), 67 (CH_2-OAr), 52 (CH_3O), 31-15 (7 CH_2), 14 (CH_3)

Мас-спектр:

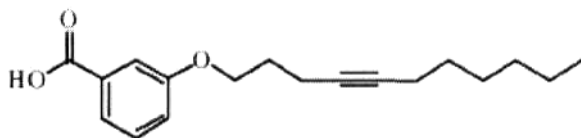
Позитивна ESI $m/z=325.1$ $[M + Na]^+$

Розраховано з високою точністю для $Q_{19}H_{26}C_3Na$: 325.177964, Знайдено: 325.178070

Інфрачервоний (cm^{-1}): 2950-2931-2857-1726-1586-1446-1288-1228-756

3-(ундек-4-інілокси)бензойна кислота (26)

5



300 мл 1 N розчину гідроксиду натрію (300 μ моль) порціями додали до 48 мг 25 (157 μ моль) в метанолі (2 мл). Розчин зрошували протягом 1 години 30 хвилин. Після випаровування розчинника реакційне середовище підкисляли 0.5 N HCl та екстрагували DCM. Одержали 45 мг блідожовтої олії, тобто, вихід становив 99 %.

1H ЯМР (250 МГц, $CDCl_3$) δ (проміле):

11.00-10.00 (bd, 1 H, CO_2H), 7.72 (d, 1 H, ArH-6, $J_{6,5}$ 1.1 Гц), 7.64 (m, 1 H, ArH-2), 7.38 (dd, 1 H, ArH-5, $J_{5,4}$ 8.1 Гц), 7.17 (dd, 1 H, ArH-4, $J_{4,2}$ 2.7 Гц), 4.13 (t, 2 H, CH_2-OAr , J 6.1 Гц), 2.39-2.15 (2 m, 4 H, $CH_2-C\equiv C-CH_2$), 1.99 (tt, 2 H, $ArO-CH_2-CH_2-CH_2-C\equiv C$, J 6.5 Гц), 1.50-1.20 (m, 8 H, 4 CH_2), 0.88 (t, 3 H, CH_3 , J 6.7 Гц)

^{13}C ЯМР (62.5 МГц, $CDCl_3$) δ (проміле):

172 (CO_2H), 159 (C-3), 131 (C-1), 129 (C-5), 123 (C-6), 121 (C-4), 115 (C-2), 81-79 ($C\equiv C$), 67 (CH_2-OAr), 31-15 (7 CH_2), 14 (CH_3)

Мас-спектр:

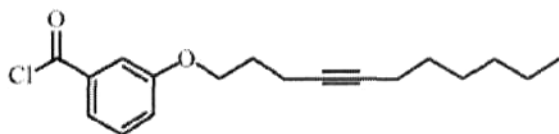
Негативна ESI $m/z=287.1$ $[M-H]^-$

Розраховано з високою точністю для $C_{18}H_{23}O_3$: 287.164719, Знайдено: 287.164820

Інфрачервоний (cm^{-1}): 2954-2929-2855-2700-2400-1690-1592-1452-1414-1288-1247-756

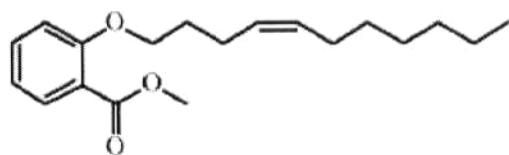
3-(ундек-4Z-інілокси)бензоїлхлорид (27)

25



850 мл оксалілхлориду (9.74 ммоль) та дві краплини безводного диметилформаміду додавали над аргоном до 80 мг висушеної толуолом кислоти 26 (278 μ моль), розчиненої в 17 мл безводного DCM. Середовище перемішували при кімнатній температурі протягом двох годин, а потім концентрували до одержання 85 мг жовтої олії, тобто, вихід становив 99 %.

метил 2-(ундек-4Z-енілокси)бензоат (29)



35

88 мг 28 (578 μ моль) та 77 мг K_2CO_3 (557 μ моль) додали до 140 мг 13 (500 μ моль) в безводному диметилформаміді (2 мл). Реакцію проводили протягом 8 годин при 90 $^{\circ}C$, реакційне середовище концентрували, перенесли в DCM та потім відмивали водою. Одержали 137 мг жовтої олії та хроматографували на силікагелі в пентан/етилацетаті (40/1). Виділили 100 мг жовтої олії, тобто, вихід становив 66 %.

1H ЯМР (250 МГц, $CDCl_3$) δ (проміле):

7.79 (dd, 1 H, ArH-6, $J_{6,5}$ 8.1 Hz та $J_{6,4}$ 1.9 Гц), 7.43 (ddd, 1 H, ArH-4, $J_{4,3}$ 8.5 Hz, $J_{4,5}$ 7.3 Гц), 6.94 (m, 2 H, ArH-5 та ArH-3), 5.40 (m, 2 H, $CH=CH$), 4.02 (t, 2 H, CH_2-OAr , J 6.3 Гц), 3.89 (s, 3 H, OCH_3), 2.28-2.01 (2 m, 4 H, $CH_2-CH=CH-CH_2$, J 6.6 Гц), 1.89 (tt, 2 H, $ArO-CH_2-CH_2-CH_2$, J 6.6 Гц), 1.50-1.16 (m, 8 H, 4 CH_2), 0.86 (t, 3 H, CH_3 , J 6.6 Гц)

^{13}C ЯМР (62.5 МГц, $CDCl_3$) δ (проміле):

167 (C=O), 158 (C-2), 133 (C-4), 131 ($CH=CH$), 128 (C-6), 120 (C-1), 119 (C-5), 113 (C-3), 68

45

(CH₂-OAr), 52 (CH₃O), 32-22 (7 CH₂), 14 (CH₃)

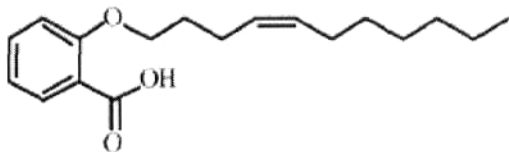
Мас-спектр:

Позитивна ESI m/z=327.2 [M + Na]⁺

Розраховано з високою точністю для C₁₉H₂₈O₃Na: 327.193914, Знайдено: 327.192560

5 Інфрачервоний (см⁻¹): 3000-2962-2925-2855-1734-1601-1491-1456-1305-1250-754

2-(ундек-4г-енілокси)бензойна кислота (30)



10 500 мл 1 N розчину гідроксиду натрію (500 μмоль) порціями додали до 80 мг 29 (263 μмоль) в метанолі (3 мл). Розчин зрошували протягом 24 годин. Після випаровування розчинника реакційне середовище підкисляли 0.5 N HCl та екстрагували DCM. Одержали 76 мг жовтої олії, тобто, вихід становив 99 %.

¹H ЯМР (250 МГц, CDCl₃) δ (проміле):

15 12.00-10.00 (bd, 1 H, CO₂H), 8.16 (dd, 1 H, ArH-6, J_{6,5} 7.8 Hz та J_{6,4} 1.9 Гц), 7.54 (ddd, 1 H, ArH-4, J_{4,3} 8.4 Hz та J_{4,5} 7.6 Гц), 7.10 (ddd, 1 H, ArH-5, J_{5,3} 0.8 Гц), 7.03 (dd, 1 H, ArH-3), 5.40 (m, 2 H, CH=CH), 4.24 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6.4 Гц), 2.25 (m, 2 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 1.97 (m, 4 H, ArO-CH₂-CH₂-CH=CH-CH₂), 1.35-1.10 (m, 8 H, 4 CH₂), 0.84 (t, 3 H, CH₃, J 6.6 Гц)

¹³C ЯМР (62.5 МГц, CDCl₃) δ (проміле):

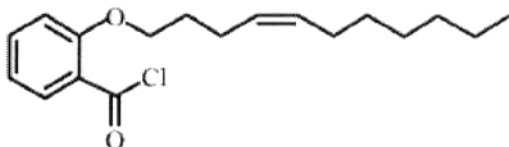
20 165 (CO₂H), 157 (C-2), 135 (C-4), 134-132 (CH=CH), 127 (C-6), 122 (C-5), 117 (C-1), 112 (C-3), 69 (CH₂-OAr), 32-22 (7 CH₂), 14 (CH₃)

Мас-спектр:

Негативна ESI m/z=289.2 [M-H]⁻

Розраховано з високою точністю для C₁₈H₂₅O₃: 289.180370, Знайдено: 289.179060

25 2-(ундек-4Z-енілокси)бензоїлхлорид (31)

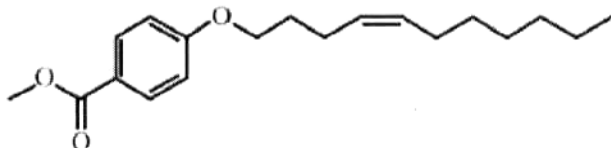


30 800 мл оксалілхлориду (9,17 ммоль) та дві краплі безводного диметилформаміду додавали над аргоном до 76 мг висушеної толуолом кислоти 30 (262 μмоль), розчиненої в 15 мл безводного DCM. Середовище перемішували при кімнатній температурі протягом двох годин, а потім концентрували до одержання 80 мг жовтої олії, тобто, вихід становив 99 %.

¹H ЯМР (250 МГц, CDCl₃) δ (проміле):

35 7.97 (dd, 1 H, ArH-6, J_{6,5} 7.9 Hz та J_{6,4} 1.7 Гц), 7.46 (m, 1 H, ArH-4), 6.90 (m, 2H, ArH-5 та ArH-3), 5-30 (m, 2 H, CH=CH), 3.95 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6.3 Гц), 2.20-1.90 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 1.79 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH=CH, J 6.6 Гц), 1.20-1.09 (m, 8 H, 4 CH₂), 0.76 (t, 3 H, CH₃, J 6.7 Гц)

метил 4-(ундек-4Z-енілокси)бензоат (33)



40

90 мг 32 (590 μмоль) та 81 мг K₂CO₃ (590 μмоль) додали до 150 мг 13 (535 μмоль) в безводному диметилформаміді (2 мл). Реакцію проводили протягом 7 годин при 90 °C, реакційне середовище концентрували, переносили в DCM та потім відмивали водою. Одержали 163 мг жовтої олії та хроматографували на силікагелі в пентан/етилацетаті (80/1). Виділили 129 мг очікуваного продукту зв'язування у вигляді жовтої олії, тобто, вихід становив 79 %.

45 ¹H ЯМР (250 МГц, CDCl₃) δ (проміле):

7.97 (d, 2 H, ArH-2 та ArH-6, $J_{6,5} \approx J_{2,3}$ 8.8 Гц), 6.89 (d, 2 H, ArH-3 та ArH-5), 5.39 (m, 2 H, CH=CH), 3.99 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6.3 Гц), 3.88 (s, 3 H, OCH₃), 2.22-2.00 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-C), 1.84 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂, J 6.8 Гц), 1.40-1.12 (m, 8 H, 4 CH₂), 0.85 (t, 3 H, CH₃, J 6.6 Гц)

¹³C ЯМР (62.5 МГц, CDCl₃) δ (проміле):

167 (C=O), 163 (C-4), 131 (C-2 та C-6), 130-128 (CH=CH), 122 (C-1), 114 (C-5 та C-3), 67 (CH₂-OAr), 52 (CH₃O), 32-23 (7 CH₂), 14 (CH₃)

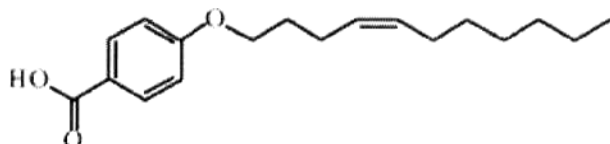
Мас-спектр:

Позитивна ESI m/z=327.2 [M + Na]⁺

Розраховано з високою точністю для C₁₉H₂₈O₃Na: 327.193914, знайдено: 327.192630

Інфрачервоний (см⁻¹): 3000-2962-2925-2855-1720-1607-1511-1435-1279-1254-846

4-(ундек-4Z-енілокси)бензойна кислота (34)



550 мл 1 N розчину гідроксиду натрію (550 μмоль) порціями додали до 109 мг 33 (358 μмоль) в метанолі (4 мл). Розчин зрошували протягом 20 годин. Після випаровування розчинника реакційне середовище підкисляли 0,5 N HCl та екстрагували DCM. Одержали 102 мг білого осаду, тобто, вихід становив 98 %.

¹H ЯМР (250 МГц, CDCl₃) δ (проміле):

12.00-11.00 (bd, 1 H, CO₂H), 8.07 (d, 2 H, ArH-2 та ArH-6, $J_{2,3} \approx J_{6,5}$ 8.5 Гц), 6.94 (d, 2 H, ArH-3 та ArH-5), 5.42 (m, 2 H, CH=CH), 4.03 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6.3 Гц), 2.26-2.03 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 1.88 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂, J 6.8 Гц), 1.40-1.10 (m, 8 H, 4 CH₂), 0.89 (t, 3 H, CH₃, J 6.6 Гц)

¹³C ЯМР (62.5 МГц, CDCl₃) δ (проміле):

172 (CO₂H), 164 (C-4), 132 (C-2 та C-6), 131-128 (CH=CH), 121 (C-1), 114 (C-3 та C-5), 67 (CH₂-OAr), 32-22 (7 CH₂), 14 (CH₃)

Мас-спектр:

Негативна ESI m/z=289.2 [M-H]⁻

Розраховано з високою точністю для C₁₈H₂₅O₃: 289.180370, знайдено: 289.178710

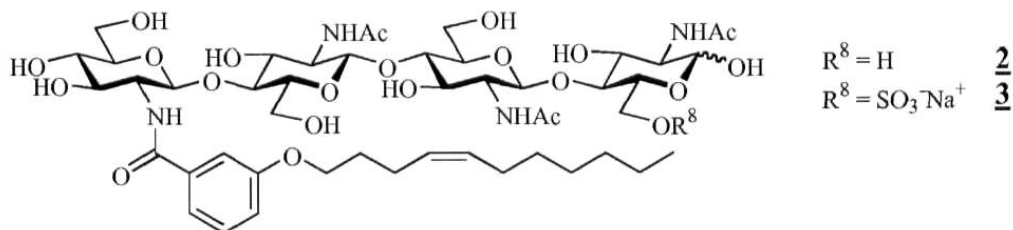
4-(ундек-4Z-енілокси)бензоїлхлорид (35)

мінеральній ваті або перліту. Доза нанесеного активного субстрату в основному складає від 0,5 до 200 г на 100 кг насіння, переважно від 1 до 150 г на 100 кг насіння у випадку обробки насіння. Цілком зрозуміло, що дози, визначені вище, подані як ілюстративні приклади винаходу. Фахівець, обізнаний в даній галузі, буде знати як адаптувати застосовувані дози згідно з природою культури, що підлягає обробці.

Композиція згідно з даним винаходом може бути також застосована для обробки генетично модифікованих організмів сполуками згідно з винаходом або агрохімічними композиціями згідно з винаходом. Генетично модифікованими рослинами є рослини, в геном яких стабільно інтегровано гетерологічний ген, що кодує бажаний протеїн. Вираз "гетерологічний ген, що кодує бажаний протеїн" по суті означає гени, що забезпечують трансформовану рослину з новими агрономічними властивостями або гени для покращення агрономічної якості трансформованих рослин.

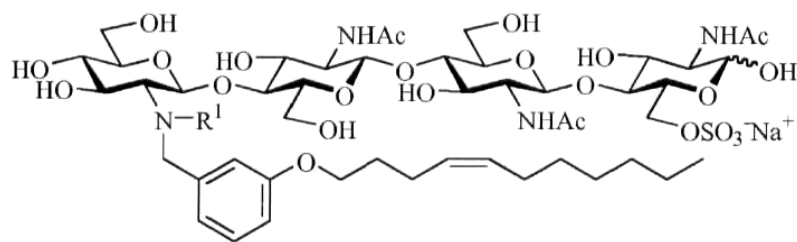
II-1. СТРУКТУРА СПОЛУК (I) ЗГІДНО З ВИНАХОДОМ

Були одержані сполуки, що містять мета-заміщену бензамідну групу. Переважним є збереження ідентичної кількості атомів вздовж ланцюга (16) а також ненасиченості цис-типу в положенні 9. На практиці, для одержання стартових матеріалів ліпідний ланцюг може бути з'єднаний з ароматичним кільцем через атом кисню.



Також були синтезовані аналог 4, що містить мета-заміщену бензиламінову функцію, та N-ацетильований аналог 5, які роблять можливим відновлення загального заряду природного продукту. Ці аналоги були одержані послідовним сульфатуванням.

5

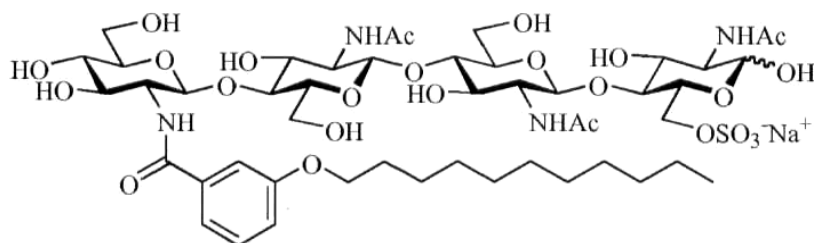
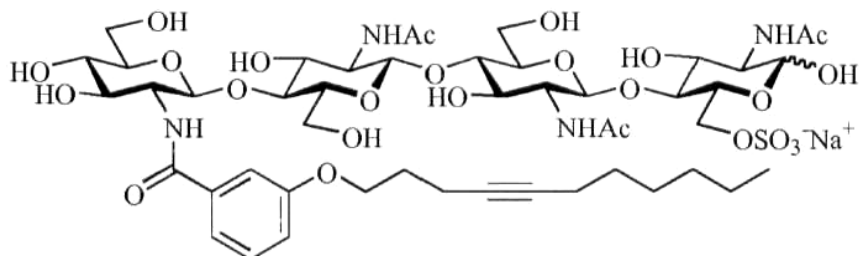


4 $R^1 = H$

5 $R^1 = Ac$

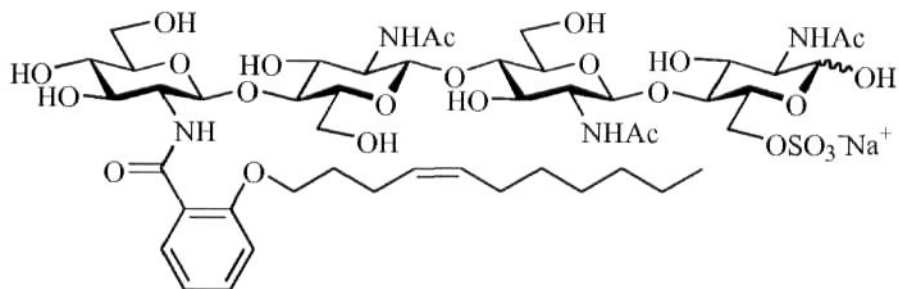
Два інших сульфатованих аналоги, один з яких містить повністю насичений ланцюг, інший є ненасиченим ланцюгом алкінового типу, роблять можливим вивчення ефекту ненасичення Z типу в положенні 9, присутньому в природному продукті.

10

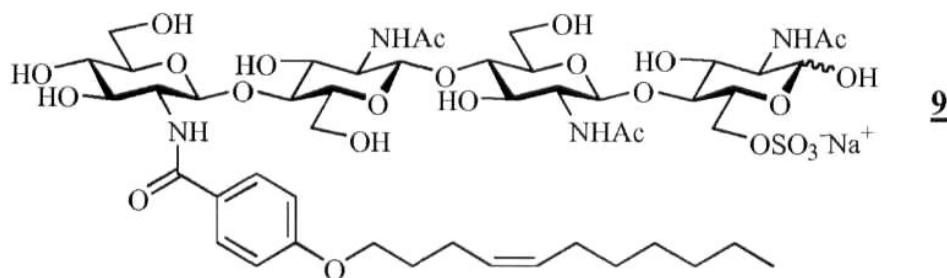
**6****7**

15

Остаточно, два сульфатовані аналоги, заміщення в ароматичному кільці яких присутні в орто-положенні для одного та в пара-положенні для іншого, роблять можливим вивчення ефекту ненасичення транс-типу, що знаходиться в положенні 2 в природному продукті.

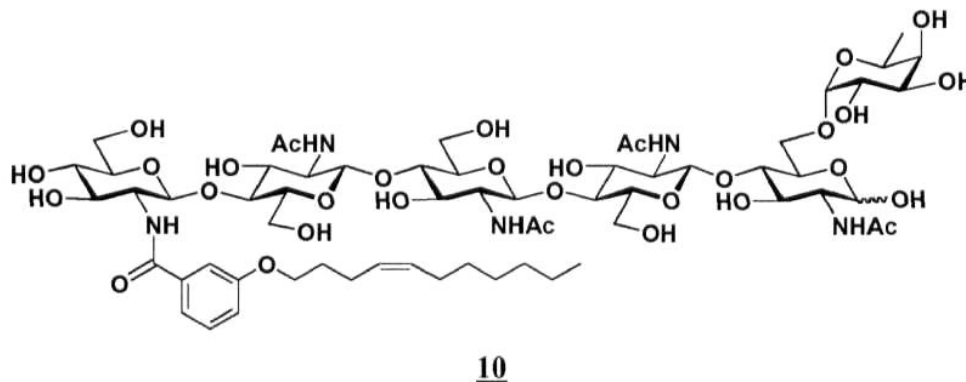
**8**

20

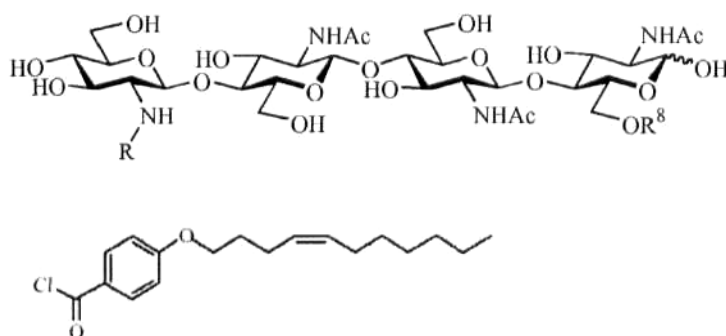


Остаточню, був приготований аналог, отриманий з фукозильного пентамеру, що несе мета-заміщення в ланцюзі.

5



Базовими для біологічних тестів є наступні сполуки:



10

1 мл оксалілхлориду (11.5 ммоль) та дві краплі безводного диметилформаміду додавали над аргонем до 101 мг висушеної толуолом кислоти 34 (348 μ моль), розчиненої в 18 мл безводного DCM. Середовище перемішували при кімнатній температурі протягом двох годин, а потім концентрували до одержання 107 мг жовтої олії, тобто, вихід становив 99 %.

^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ (проміле):

7.96 (d, 2 H, ArH-2 та ArH-6, $J_{2,3}$ - $J_{6,5}$ 8.7 Гц), 6.99 (d, 2 H, ArH-3 та ArH-5), 5.43 (m, 2 H, $\text{CH}=\text{CH}$), 4.10 (t, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OAr}$, J 6.3 Гц), 2.27-2.03 (2 m, 4 H, $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH-CH}_2$), 1.91 (tt, 2 H, $\text{ArO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, J 6.7 Гц), 1.35-1.12 (m, 8 H, 4 CH_2), 0.89 (t, 3 H, CH_3 , J 6.6 Гц)

V. ТЕСТИ НА АКТИВНІСТЬ

V.I Тести на активність на помірних бобових групи Galegoid

У помірних бобових з групи Galegoid клубочкоутворення відбувається завдяки ризобіям, що продукують Nod фактори з гідрофобним ланцюгом, який має подвійний зв'язок, кон'югований до карбонілу. Ця група включає важливі культури з сімейства бобових, такі як люцерна, горох, кормові боби, нут та конюшина.

Композицію тестували на люцерні для індукування кореневого клубочкоутворення та на моделі *Medicago truncatula* для індукування експресії симбіотичного гена, що кодує раннє клубочкоутворення.

V.I. 1 Тести на утворення клубочків у люцерні.

Рослини люцерни вирощували в аксенічних умовах в пробірках із збідненим на азот агаровим середовищем (Demont-Caulet et al, Plant Physiol, 120, 83-92, 1999). Необроблені рослини або рослини, оброблені природними pod факторами або синтетичними LCO, служили контролем.

5 V.1.2. Тести індукування раннього клубочкоутворення у *Medicago truncatula*

Ці тести проводять, щоб визначити, котра з композицій індукує симбіотичні відповіді шляхом активації такого ж самого шляху сигнальної трансдукції, що й природні Nod-фактори. Тести проводили на моделі *Medicago truncatula*. Активність композицій вивчали на рослинах дикого типу та на мутанті в гені DMD, який змінений щодо передачі сигналу Nod фактору (Catoira et al. Plant Cell, 12, 1647-1665, 2000). Сполука, яка служить вихідною точкою, являє собою сульфатований тетрамер 12, ацильований з ланцюгом C16:2Δ2E, 9Z, який є аналогом природного Nod фактора. Необроблені рослини або рослини, оброблені природними pod факторами або синтетичними LCO, служили контролем.

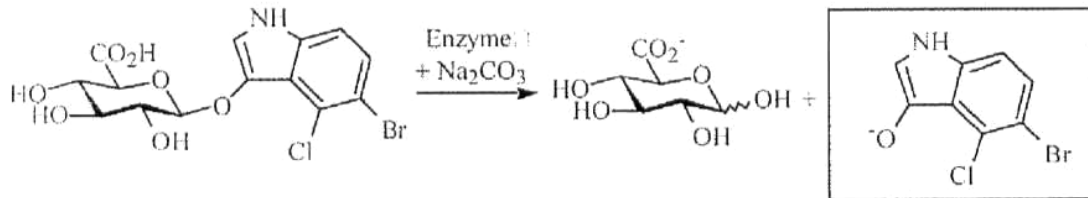
V.1.2.1 Ген-репортер

15 В цілому важко визначити регулювання експресії специфічного гена під час біологічного процесу, так як більшість специфічних продуктів цих генів не є швидко визначуваними або вимірюваними. Щоб подолати цю проблему використовували техніку злиття генів-репортерів, тобто генів, що кодують швидко визначуваний протеїн. Злиття полягає в комбінуванні послідовності ДНК, яка містить бажані для вивчення регуляторні ділянки гена, з послідовністю ДНК гена-репортера. Впорядковану структуру потім вводять в рослину шляхом трансформації. 20 Таким чином, якщо експресується цільовий ген, то й автоматично експресується ген-репортер. Він потім стає предметом дослідження протеїну гена-репортера.

Щоб уникнути негативної взаємодії з активністю рослини, використовують гени-репортери, що не кодують жодного ферменту, який нормально формується рослиною. Одним з ферментів, 25 що найбільш широко застосовуються, є β-глюкоронідаза (GUS) з *Escherichia coli*, гідролаза, що каталізує розщеплення широкого спектру β-глюкоронідаз. Його Як комерційний субстрат цього ферменту можна застосовувати:

X-Gluc (Sigma B-4782): 5-бромо-4-хлоро-3-індолілглюкоронід сформований аніон має блакитний колір.

30



блакитний

V.1.2.2 Enod1 1:GUSA

35 Гени бобових рослин, залучені в модулювання, можуть бути закласифіковані в два головних типи:

гени раннього клубочкоутворення (ENOD), що активуються в перші дні інфікування, та активують процес клубочкоутворення;

гени пізнього клубочкоутворення, які не активуються впродовж декількох днів після ведення бактерії та не втручаються впродовж періоду дозрівання клубочків.

40 Був ідентифікований новий ген *Medicago truncatula*, MtENODII, що кодує RPRP (повторний пролін-багатий білок) та транскрибується протягом перших кроків інфікування клубочкоутворення на коренях та тканинах клубочкових рослин (Journet et al. Mol. Plant-Microbe Interact., 14, 737-748, 2001). Використовуючи трансгенну рослину *Medicago truncatula*, що експресує злиття MtENODI 1: GUSA, стало можливим визначити, чи індукувала додана до 45 культурального середовища рослини композиція транскрипцію гена ENODII.

Для тестів транскрипції ENODII, так само як і для модулюючих тестів, використовували середовище Fahraeus, але без агару. Сіянци поміщали на папір в кишеньках, що містять культуральне середовище. Порівнювали відповіді двох типів трансгенних рослин, що несли злиття MtENODI 1:GUSA: дикого типу (WT) рослини Jemalong та рослини, що несе мутацію в 50 гені DMII, який не здатний перетворювати сигнал Nod фактору. Рослинам дозволяли рости протягом 5 днів, після чого проростки обробляли різними концентраціями LCO. Через 6 годин

проростки видаляли і поміщали в водне середовище, що містило X-Gluc, на 1-2 години. Потім підраховують кількість коренів з характерною блакитною реакцією.

Цей тест є відносно чутливим до діапазону, щоб можна було працювати при концентраціях LCO, нижчих за ті, що застосовуються в тестах клубочкоутворення.

5 V.2 Тести на активність на інших бобових культурах.

Lotus corniculatus є фуражною культурою, в якій клубочкоутворення відбувається завдяки ризобіям, які продукують Nod фактори, абсолютно подібні до тих, що продукуються ризобіями, які викликають клубочкоутворення у сої: хітиновий олгомерний скелет має п'ять глюкозамінних залишків, N-ацильний ланцюг по суті є вакценовою кислотою (C 18:1) та відновлюваний глюкоза мінний залишок не сульфитований, а O-заміщений залишком фукозили. Lotus corniculatus був

10 вибраний як модельна система через малий розмір насіння і сіянців та зручний догляд.

V.2.1 Оцінка деформації кореневих волосків на Lotus corniculatus

Насіння Lotus corniculatus (cv Rodeo) було простерилізовано. Пророщене насіння з корінцями довжиною приблизно 1 см були асептично перенесені в пробірки з м'яким агаром Farhaeus. Пробірки були закриті плівкою Parafilm та поміщені вертикально на два дні в камеру для вирощування рослин (при 25 °C, з 16-годинним періодом освітлення, при відносній вологості 75 %, OsramVFluora L 77 як тип освітлення, інтенсивність освітлення на верхньому рівні пробірок 30 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$), щоб дозволити ріст рослин та розвиток корінців.

Потім заливали 2 мл стерильного розчину похідного Nod фактору, щоб покрити кореневу систему Lotus, через 30 хв. надмір рідини зливали. Подальше інкубування здійснювали протягом 16 годин в камері для вирощування рослин. Коріння п'яти рослин розмістили між предметним склом і покривним склом та оглядали за допомогою мікроскопії за методом світлого поля після фарбування метиленовим синім. Щоб оцінити реакцію рослини за критерій вибрали чітко виражене розгалуження корінців (чисельні розгалуження на більше ніж одному сайті кореневої системи), та рослини, що демонстрували ці явні реакції, були класифіковані як " + ". Статистична значимість (при P = 0,05) пропорції реакцій " + " була підрахована, використовуючи відносту величину співставлення, що базується на тесті Fisher' "Exact" (програмне забезпечення SAS).

30 V.3 Тест in vitro

V.3.1 Розрахунок ефективності

Очікувана активність для наданої комбінації двох активних сполук може бути розрахована наступним чином (cf. Colby, S.R., "Calculating Synergistic та Antagonistic Responses of Herbicide Combinations", Weeds 15, pages 20-22, 1967):

якщо

35 X є ефективністю, вираженою у % смертності необробленого контролю для тестової сполуки A при концентрації m проміле відповідно m г/га;

Y є ефективністю, вираженою у % смертності необробленого контролю для тестової сполуки B при концентрації p проміле відповідно p г/га;

E є ефективністю, вираженою у % смертності необробленого контролю при застосуванні суміші A і B при ш та p проміле відповідно m та p г/га;

$$E = X + Y \frac{X \cdot Y}{100}$$

100 коли

45 Якщо спостережувана інсектицидна активність комбінації перевищує розраховане значення для очікуваної ефективності (E), розраховане за допомогою вищезазначеної формули, то комбінація двох сполук є більш ніж адитивною, тобто, присутній синергитичний ефект.

V.3.2. Тест на Myzus persicae

розчинник: 7 вагових частин диметилформаміду емульгатор: 2 дві вагові частини акрилакрилполігліколевого етеру.

Для приготування придатного препарату активної сполуки 1 вагову частину активної сполуки змішували з визначеними кількостями розчинника та емульгатора, концентрат розводили водою, що містить емульгатор, до бажаної концентрації.

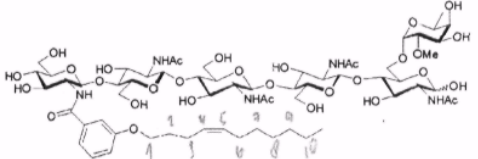
Листя капусти (Brassica oleracea), яке сильно заражене зеленою персиковою тлею (Myzus persicae), обробляли шляхом занурення в препарат активної сполуки бажаної концентрації.

Після визначеного періоду часу визначали смертність у %. 100 % означає, що загинули всі особини тлі; 0 % означає, що жодна тля не загинула.

55 Згідно з даним винаходом в цьому тесті, наприклад, наступна комбінація демонструє синергитичний ефект у порівнянні з індивідуальними речовинами:

Таблиця А

А шкідники, що пошкоджують рослини *Myzus persicae* - тест

Активна сполука	Концентрація активної сполуки у проміле	% смертності після 4 діб
Сполука А: 	0,00003 0,000003	0 0
Імідаклоприд	0,16	10
Сполука А + імідаклоприд (1: 5333,3)	0,00003+0,16	спостереж.* розрах.** 90 70
Сполука А + імідаклоприд (1: 5333,3) згідно з винаходом	0,000003+0,16	спостереж.* розрах.** 100 70

спостереж.* = спостережувана інсектицидна ефективність
розрах.** = ефективність, розрахована за формулою Colby

V.3.2 Тест на *Phaedon cochleariae*

розчинник: 7 вагових частин диметилформаміду

5 емульгатор: 2 дві вагові частини акрилакрилполігліколевого етеру.

Для приготування придатного препарату активної сполуки 1 вагову частину активної сполуки змішували з визначеними кількостями розчинника та емульгатора, концентрат розводили водою, що містить емульгатор, до бажаної концентрації.

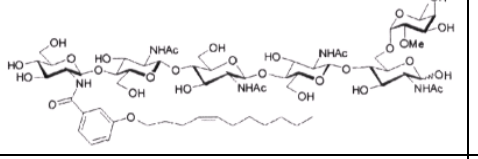
10 Листя капусти (*Brassica oleracea*) обробляли шляхом занурення в препарат активної сполуки бажаної концентрації та заражали личинками листоїда хрону (*Phaedon cochleariae*) доти, доки листя залишалось вологим.

Після установленого періоду часу визначали смертність у %. 100 % означає, що загинули всі личинки листоїда; 0 % означає, що жодна личинка не загинула.

15 Згідно з даним винаходом в цьому тесті, наприклад, наступна комбінація демонструє синергитичний ефект у порівнянні з індивідуальними речовинами:

Таблиця В

В шкідники, що пошкоджують рослини *Phaedon cochleariae* - тест

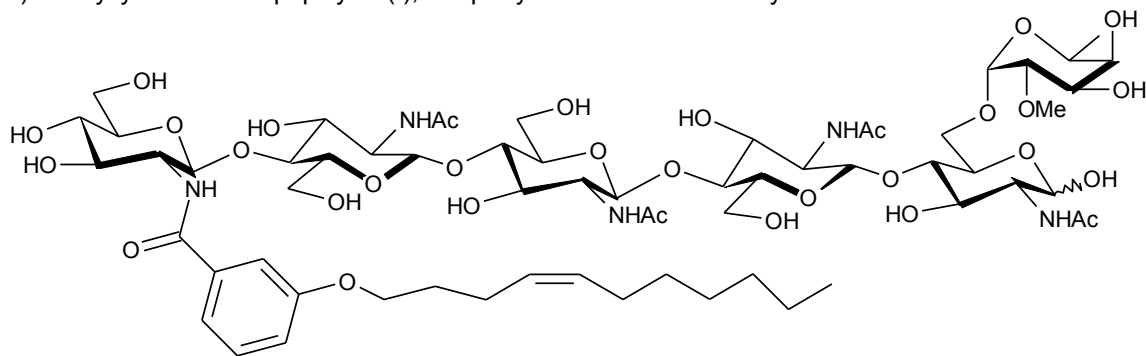
Активна сполука	Концентрація активної сполуки у проміле	% смертності після 4 діб
Сполука А: 	0,00003 0,000003	0 0
Імідаклоприд	20	70
Сполука А + імідаклоприд (1: 666666,67)	0,00003+20	спостереж.* 90 розрах.** 70
Сполука А + імідаклоприд (1: 666666,6)	0,000003+20	спостереж.* розрах.** 100 70

спостереж.* = спостережувана інсектицидна ефективність
розрах.** = ефективність, розрахована за формулою Colby

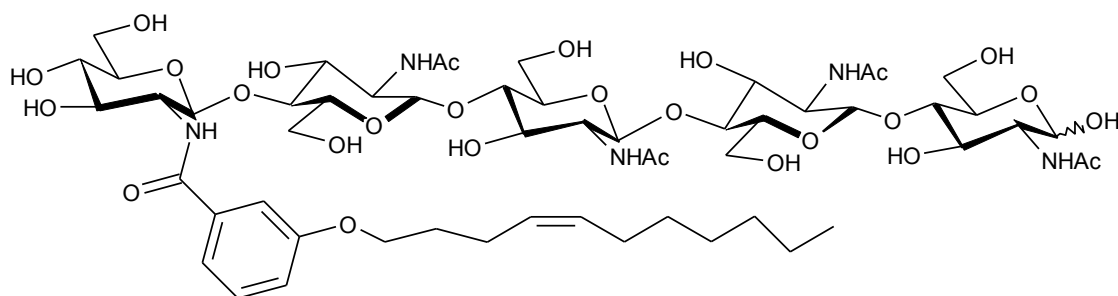
ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Інсектицидна композиція, яка містить:

а) сполуку загальної формули (I), вибрану з-поміж таких сполук:



, (I1)



, (I2)

а також її можливих геометричних та/або оптичних ізомерів, енантіомерів та/або діастереоізомерів, таутомерів, солей, N-оксидів, сульфоксидів, сульфонів та металевих або металоїдних комплексів,

та
b) інсектицидну сполуку, що є агоністом/антагоністом ацетилхолінового рецептора у масовому співвідношенні (a)/(b) від 1/1 до 1/10¹⁴.

2. Композиція за п. 1, яка **відрізняється** тим, що інсектицидну сполуку (b) вибирають із групи: нікотину, бенсультапу, картапу, ацетаміприду, клотіанідину, динотефурану, імідаклоприду, імідаклотизу, нітенпіраму, нітіазину, тіаклоприду та тіаметоксаму.

3. Композиція за п. 1 або 2, яка **відрізняється** тим, що інсектицидною сполукою (b) є клотіанідин або імідаклоприд.

4. Композиція за будь-яким із пп. 1-3, яка **відрізняється** тим, що вона додатково містить фунгіцидну сполуку (c).

5. Композиція за п. 4, яка **відрізняється** тим, що сполуки (a), (b) і (c) присутні в кількості масового співвідношення (a)/(b)/(c) від 1/1/1 до 1/10¹³/10¹⁴.

6. Композиція за п. 4 або 5, яка **відрізняється** тим, що фунгіцидну сполуку (c) вибирають з N-[2-(1,3-диметилбутил)феніл]-5-фтор-1,3-диметил-1H-піразол-4-карбоксаміду, флуопіраму, біксафену, металаксилу, карбендазиму, пенцикурону, фенамідону, флуоксастробіну, трифлуксистробіну, піриметанілу, іпродіону, бітертанолу, флухіконазолу, іконазолу, прохлоразу, протіоконазолу, тебуконазолу, тριάдименолу, тритиконазолу, карпропаміду, толілфлуаніду, флуопіколідіду, ізотіанілу, N-{2-[1,1'-бі(циклопропіл)-2-іл]феніл}-3-(дифторметил)-, 1-метил-1H-піразол-4-карбоксаміду, пропамокарб фозетилату, тріазоксиду.

7. Композиція за будь-яким із пп. 1-6, яка **відрізняється** тим, що вона додатково містить прийнятні для сільського господарства підкладку, носій, наповнювач та/або поверхнево-активну речовину.

8. Спосіб обробки сільськогосподарських культур, який **відрізняється** тим, що ефективну та нефітотоксичну кількість композиції за будь-яким із пп. 1-7 наносять шляхом обробки насіння, листя, стебла або хемігації насіння, рослини та/або плоду рослини або ґрунту та/або інертного субстрату: пемзи, пірокластичних матеріалів - туфу, синтетичних органічних субстратів, органічних субстратів та/або рідкого субстрату, в якому рослина росте або її вирощування є бажаним.

9. Спосіб за п. 8, який **відрізняється** тим, що композицію вносять у борозну на ґрунті.

10. Спосіб за п. 8 або 9, який **відрізняється** тим, що сільськогосподарська культура є бобовою або небобовою рослиною.
11. Застосування композиції за будь-яким із пп. 1-7 для радикальної або профілактичної боротьби з комахами та як агента клубочкоутворення у рослини.
- 5 12. Застосування за п. 11, яке **відрізняється** тим, що згадана рослина є бобовою.
13. Застосування композиції за будь-яким із пп. 1-6 для радикальної або профілактичної боротьби з комахами та підвищення врожайності сільськогосподарської культури.
14. Застосування за п. 13, яке **відрізняється** тим, що згаданою рослиною є бобова або небобова рослина.
- 10 15. Застосування композиції за будь-яким із пп. 1-6 для радикальної або профілактичної боротьби з комахами та як фактора стимуляції росту рослини.
16. Застосування за п. 15, яке **відрізняється** тим, що згаданою рослиною є бобова або небобова рослина.

Комп'ютерна верстка В. Мацело

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