



УКРАЇНА

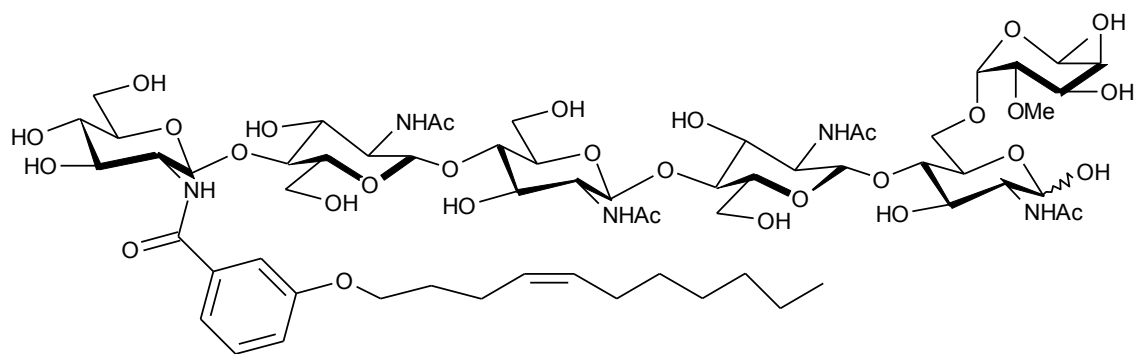
(19) **UA** (11) **98478** (13) **C2**  
(51) МПК (2012.01)**A01N 43/16** (2006.01)  
**A01N 37/50** (2006.01)  
**A01N 37/46** (2006.01)  
**A01N 43/56** (2006.01)  
**A01N 43/653** (2006.01)  
**A01P 3/00**  
**A01P 21/00**ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

<b>(21)</b> Номер заявки: <b>а 2009 06954</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Суті-Хайнце Анне (FR/DE),</b> <b>Вор Жан-П'єр (FR)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>11.12.2007</b>	<b>(73)</b> Власник(и): <b>БАЙЄР КРОПСАЙНС АГ,</b> Alfred-Nobel-Strasse 50, D-40789 Monheim, Germany (DE)
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на винахід: <b>25.05.2012</b>	<b>(74)</b> Представник: <b>Льгова Майя Миколаївна, реєстр. №12</b>
<b>(31)</b> Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>06356143.5</b>	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою: WO 2005063784, A, 14.07.2005 WO 2005062899, 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, 24.04.1997, pp. 1207-1224, <a href="http://dx.doi.org/10.1016/S0957-4166(97)00108-0">http://dx.doi.org/10.1016/S0957-4166(97)00108-0</a> (abstract)
<b>(32)</b> Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>12.12.2006</b>	
<b>(33)</b> Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: <b>EP</b>	
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заявку: <b>25.08.2009, Бюл.№ 16</b>	
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту: <b>25.05.2012, Бюл.№ 10</b>	
<b>(86)</b> Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ <b>РСТ/EP2007/063637,</b> <b>11.12.2007</b>	

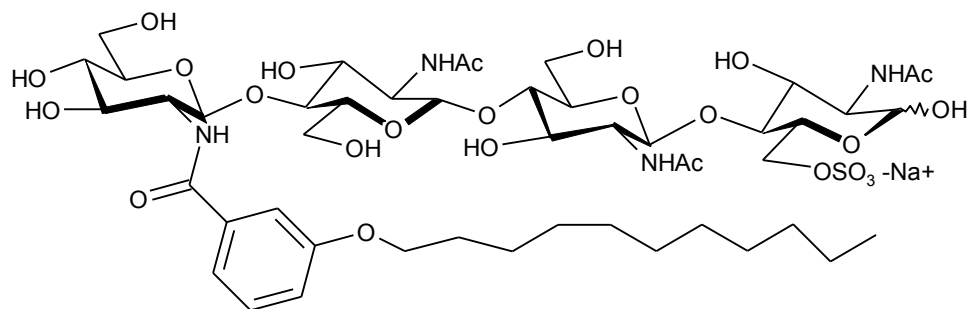
**(54) ФУНГІЦИДНА КОМПОЗИЦІЯ, СПОСІБ ОБРОБКИ СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКИХ КУЛЬТУР ТА ЗАСТОСУВАННЯ КОМПОЗИЦІЇ****(57) Реферат:**

Фунгіцидна композиція, яка містить: а) сполуку загальної формули (I) та b) фунгіцидну сполуку, вибрану зі: b1) сполуки, здатної інгібувати синтез нуклеїнових кислот; b3) сполуки, здатної інгібувати дихання, як інгібітор дихання CIII, b9) сполуки, здатної інгібувати біосинтез ергостеролу та b14) N-[2-(1,3-диметилбутил)феніл]-5-фтор-1,3-диметил-1H-піразол-4-карбоксамід у масовому співвідношенні (a)/(b) від 1/1 до 1/10<sup>14</sup>. Спосіб обробки сільськогосподарських культур та застосування композиції.

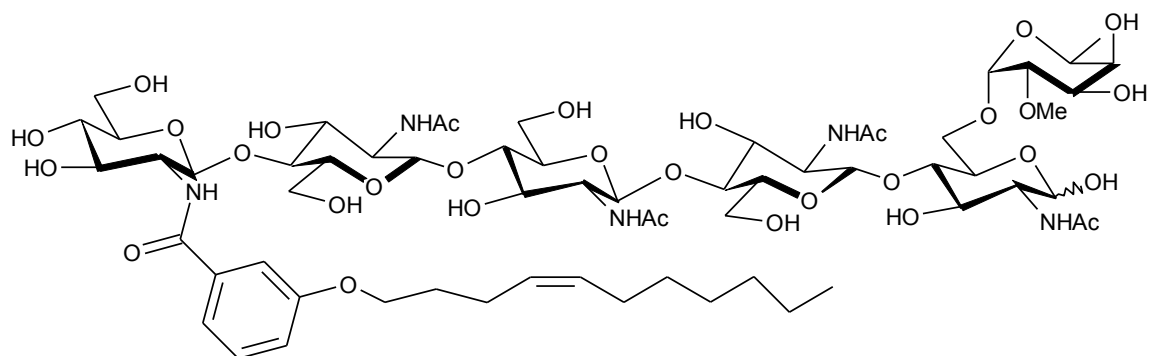
UA 98478 C2



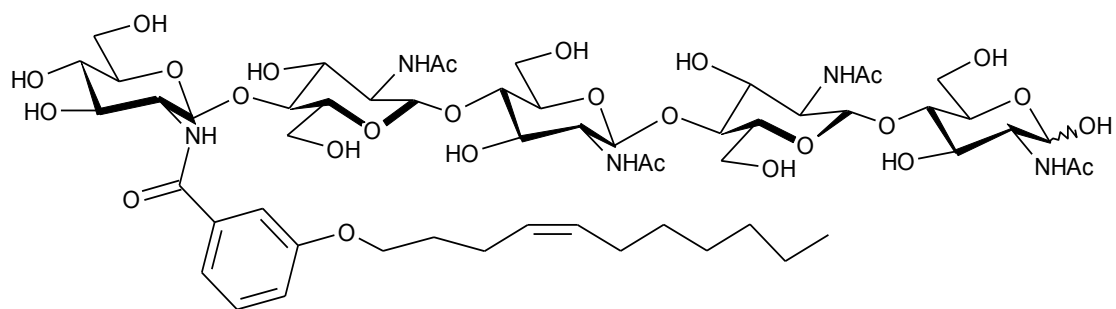
(11),



(12),



(13),



(14)

Даний винахід належить до нових пестицидних композицій, що містять синтетичну сполуку, корисну як агент клубочкоутворення бобових рослин та/або як стимулятор росту рослин та фунгіцидна 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 Nod-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 Nod-фактор і фунгіцид. Природний Nod-фактор, присутній в такій суміші, є очищеним від бактеріального джерела або є синтетичним, або біоінженерною версією генних Nod-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.

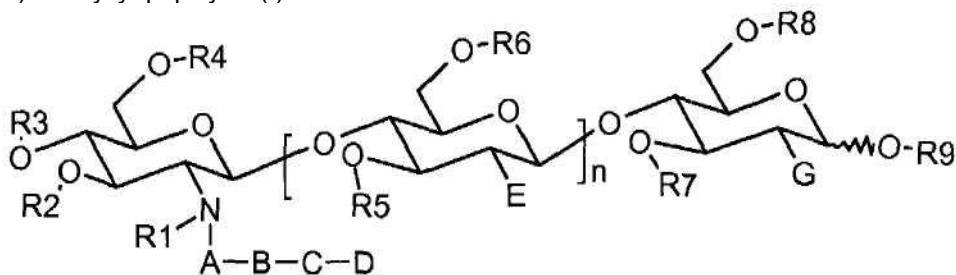
Нові пестицидні композиції, описані в даній заявці, продемонстрували значне покращення в комбінації над індивідуальними обробками відносно росту рослин, життєвої сили або урожаю бобових та небобових рослин або культур та/або фунгіцидного ефекту. Значне покращення, виходячи з ефективності та стабільності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



в якій

➤  $n \in 1, 2$  або  $3$ ;

➤ А являє собою замісник, вибраний з -C(O)-, -C(S)-, -CH<sub>2</sub>-, -CHR<sup>10</sup>-, -CR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>-, -C(O)O-, -C(O)S-, -C(S)O-, -C(S)S-, -C(O)NH-, -C(NH)NH- та -C(S)NH-;

➤ В 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

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;

5      • біфенілен;

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

10      ➤ С являє собою замісник, вибраний з -O-, -S-,  $-CH_2-$ ,  $-CHR^{17}-$ ,  $-CR^{17}R^{18}-$  та  $-NR^{19}$ ;

➤ 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,  $OR^{20}$ ,  $NH_2$  та  $NHR^{20}$ ;

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

➤  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$  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,  $-C(O)NH_2$ ,  $-C(S)NH_2$ ,  $-C(NH)NH_2$ ,  $-C(O)NHC_{1-6}$ -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  $R^{21}$ ;

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

➤  $R^6$  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,  $SO_3H$ ,  $SO_3Li$ ,  $SO_3Na$ ,  $SO_3K$ ,  $SO_3N(C_{1-8}\text{-алкілу})_4$  та  $R^{24}$ ;

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

➤  $R^{20}$ ,  $R^{21}$ ,  $R^{22}$ ,  $R^{23}$ ,  $R^{24}$  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;

30      а також можливі геометричні та/або оптичні ізомери, енантіомери та/або діастереоізомери, 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;

35      та

b) фунгіцидну сполуку;

при ваговому співвідношенні (a)/(b) від 1/1 до  $1/10^{14}$ .

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.

40      В контексті даного винаходу, термін "синергитичний ефект" визначений Colby згідно зі статтею, що має назву "Calculation of the synergistic та antagonistic responses of herbicide combinations" Weeds, (1967), 15, pages 20-22.

В цій статті наведена формула:

45      
$$E = x + y - \frac{x * y}{100}$$

в якій E є очікуваним відсотком пригнічення хвороби для комбінації двох фунгіцидів в певних 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, взятих окремо або у комбінації

55      ➤ n являє собою 2 або 3;

➤ A являє собою  $-C(O)-$  або  $-CH_2-$ ;

➤ 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;

- Е та G являють собою  $\text{NHC(O)CH}_3$ ;
- $\text{R}^1$  являє собою замісник, вибраний з H,  $\text{CH}_3$  або  $\text{C(O)CH}_3$ ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$  та  $\text{R}^9$  являють собою H;
- 5 ➤  $\text{R}^4$  являє собою H,  $\text{C(O)CH}_3$  або  $\text{C(O)NH}_2$ ;
- $\text{R}^8$  являє собою H,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $\text{SO}_3\text{K}$ ,  $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{алкіл})_4$ , фукозил або метилфукозил.

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

- 10 ➤ n являє собою 2 або 3;
- A являє собою  $-\text{C(O)}-$  або  $-\text{CH}_2-$ ;
- Е та G являють собою  $\text{NHC(O)CH}_3$ ;
- $\text{R}^1$  являє собою H,  $\text{CH}_3$ ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$  та  $\text{R}^9$  являють собою H;
- 15 ➤  $\text{R}^4$  являє собою H,  $\text{C(O)CH}_3$  або  $\text{C(O)NH}_2$ ;
- $\text{R}^8$  являє собою H,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $\text{SO}_3\text{K}$ ,  $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{алкіл})_4$ , фукозил або метилфукозил;

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

- 20 ➤ n являє собою 2 або 3;
- A являє собою  $-\text{C(O)}-$  або  $-\text{CH}_2-$ ;
- D являє собою лінійний, насичений або ненасичений вуглеводневий ланцюг, що містить від 3 до 17 атомів вуглецю;
- Е та G являють собою  $\text{NHC(O)CH}_3$ ;
- 25 ➤  $\text{R}^1$  являє собою H,  $\text{CH}_3$  або  $\text{C(O)CH}_3$ ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$  та  $\text{R}^9$  являють собою H;
- $\text{R}^4$  являє собою H,  $\text{C(O)CH}_3$  або  $\text{C(O)NH}_2$ ;
- $\text{R}^8$  являє собою H,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $\text{SO}_3\text{K}$ ,  $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{алкіл})_4$ , фукозил або метилфукозил;

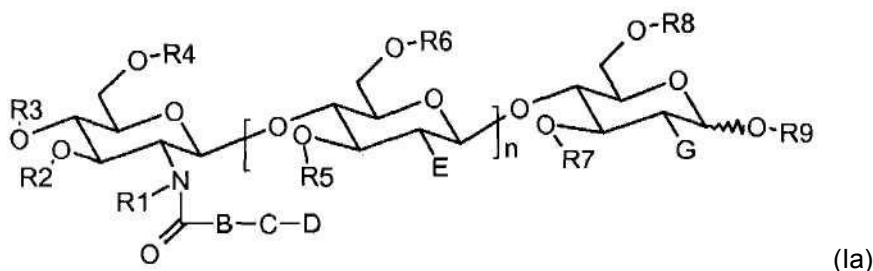
та найбільш переважні сполуки формули (I) одночасно мають такі характеристики:

- 30 ➤ n являє собою 2 або 3;
- A являє собою  $-\text{C(O)}-$  або  $-\text{CH}_2-$ ;
- C являє собою  $-\text{O}-$ ;
- D являє собою лінійний, насичений або ненасичений вуглеводневий ланцюг, що містить від 3 до 17 атомів вуглецю;
- 35 ➤ Е та G являють собою  $\text{NHC(O)CH}_3$ ;
- $\text{R}^1$  являє собою H,  $\text{CH}_3$  або  $\text{C(O)CH}_3$ ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$  та  $\text{R}^9$  являють собою H;
- $\text{R}^4$  являє собою H,  $\text{C(O)CH}_3$  або  $\text{C(O)NH}_2$ ;
- $\text{R}^8$  являє собою H,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $\text{SO}_3\text{K}$ ,  $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{алкіл})_4$ , фукозил або метилфукозил.
- 40

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

- n являє собою 2 або 3;
- A являє собою  $-\text{C(O)}-$  або  $-\text{CH}_2-$ ;
- 45 ➤ B являє собою фенілен;
- C являє собою  $-\text{O}-$ ;
- D являє собою лінійний вуглеводневий ланцюг, що містить 11 вуглеців, що є насиченим або ненасиченим між 4 та 5 вуглецями;
- Е та G являють собою  $\text{NHC(O)CH}_3$ ;
- 50 ➤  $\text{R}^1$  являє собою H,  $\text{CH}_3$  або  $\text{C(O)CH}_3$ ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$  та  $\text{R}^9$  являють собою H;
- $\text{R}^4$  являє собою H,  $\text{C(O)CH}_3$  або  $\text{C(O)NH}_2$ ;
- $\text{R}^8$  являє собою H,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $\text{SO}_3\text{K}$ ,  $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{алкіл})_4$ , фукозил або метилфукозил.
- 55

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:



в якій

- n являє собою 1, 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, вибраних з азоту, кисню та сірки;
- дивалентний радикал, одержаний з 2 злитих ароматичних кільця, що містять 5 або 6
- 10 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;

15

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

- С являє собою замісник, вибраний з -O-, -S-,  $-CH_2-$ ,  $-CH R^{17}-$ ,  $-C R^{17} R^{18}-$ , -NH- та  $-NR^{19}$ ;
- D являє собою лінійний або розгалужений, насичений або ненасичений вуглеводневий

20

ланцюг, що містить від 2 до 20 атомів вуглецю;

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

25

- $R^4$  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  $R^{23}$ ;

30

- $R^8$  являє собою замісник, вибраний з H,  $C_{1-6}$ -алкілу, фукозилу, метилфукозилу, сульфорукозилу, ацетилфукозилу, арабінозилу,  $SO_3H$ ,  $SO_3Li$ ,  $SO_3Na$ ,  $SO_3K$ ,  $SO_3N(C_{1-8}алкілу)_4$  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;

35

- $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$  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;

40

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.

45

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

- n являє собою 2 або 3;

- В являє собою фенілен;

50

- С являє собою -O-;

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

- 5
- E та G являють собою  $\text{NHC(O)CH}_3$ ;
  - $\text{R}^1$  являє собою H або  $\text{CH}_3$ ;
  - $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$  та  $\text{R}^9$  являють собою H;
  - $\text{R}^4$  являє собою H,  $\text{C(O)CH}_3$  або  $\text{C(O)NH}_2$ ;
  - $\text{R}^8$  являє собою H,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $\text{SO}_3\text{K}$ ,  $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{алкіл})_4$ , фукозил або метил фукозил;

більш переважно, ці сполуки одночасно мають наступні характеристики:

- 10
- n являє собою 2 або 3;
  - E та G являють собою  $\text{NHC(O)CH}_3$ ;
  - $\text{R}^1$  являє собою H або  $\text{CH}_3$ ;
  - $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$  та  $\text{R}^9$  являють собою H;
  - $\text{R}^4$  являє собою H,  $\text{C(O)CH}_3$  або  $\text{C(O)NH}_2$ ;
  - $\text{R}^8$  являє собою H,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $\text{SO}_3\text{K}$ ,  $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{алкіл})_4$ , фукозил або метилфукозил;

15 ще більш переважно, ці сполуки одночасно мають наступні характеристики:

- 20
- 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  $\text{NHC(O)CH}_3$ ;
  - $\text{R}^1$  являє собою H або  $\text{CH}_3$ ;
  - $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$  та  $\text{R}^9$  являють собою H;
  - $\text{R}^4$  являє собою H,  $\text{C(O)CH}_3$  або  $\text{C(O)NH}_2$ ;
  - $\text{R}^8$  являє собою H,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $\text{SO}_3\text{K}$ ,  $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{алкіл})_4$ , фукозил або метилфукозил.

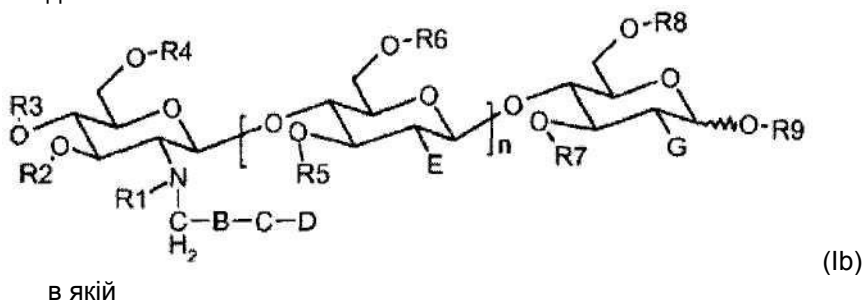
25 Серед цих сполук формули (Ia) переважними є такі сполуки, що мають наступні характеристики:

- 30
- 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  $\text{NHC(O)CH}_3$ ;
  - $\text{R}^1$  являє собою H або  $\text{CH}_3$ ;
  - $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$  та  $\text{R}^9$  являють собою H;
  - $\text{R}^4$  являє собою H,  $\text{C(O)CH}_3$  або  $\text{C(O)NH}_2$ ;
  - $\text{R}^8$  являє собою H,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $\text{SO}_3\text{K}$ ,  $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{алкіл})_4$ , фукозил або метилфукозил;

або такі сполуки, що одночасно мають наступні характеристики:

- 40
- 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  $\text{NHC(O)CH}_3$ ;
  - $\text{R}^1$  являє собою H або  $\text{CH}_3$ ;
  - $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$  та  $\text{R}^9$  являють собою H;
  - $\text{R}^4$  являє собою H,  $\text{C(O)CH}_3$  або  $\text{C(O)NH}_2$ ;
  - $\text{R}^8$  являє собою H,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $\text{SO}_3\text{K}$ ,  $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{алкіл})_4$ , фукозил або метил фукозил.

50 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:



- п являє собою 1, 2 або 3;
- В являє собою
  - арилен;
  - гетероарилен, що містить 1 або 2 гетероатома, вибраних з азоту, кисню та сірки;
- 5
  - 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
- 10 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)OR<sup>14</sup>, C(O)NR<sup>15</sup>R<sup>16</sup>, CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, N<sub>3</sub>, OR<sup>14</sup>,
- 15 SR<sup>14</sup>, N<sup>15</sup>R<sup>16</sup> та C<sub>1-6</sub>-алкілу;
  - С являє собою замісник, вибраний з -O-, -S-, -CH<sub>2</sub>-, -CHR<sup>17</sup>-, -NH- та -NR<sup>19</sup>;
  - 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, OR<sup>20</sup>,
- 20 NH<sub>2</sub> та NHR<sup>20</sup>;
  - R<sup>1</sup> являє собою замісник, вибраний з H, C<sub>1-6</sub>-алкілу, C(O)H та C(O)CH<sub>3</sub>;
  - R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> та R<sup>6</sup> являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з H, C<sub>1-6</sub>-алкілу, C(O)C<sub>1-6</sub>-алкілу, -C(S)C<sub>1-6</sub>-алкілу, -C(O)OC<sub>1-6</sub>-алкілу, -C(O)NH<sub>2</sub>, -C(S)NH<sub>2</sub>, -C(NH)NH<sub>2</sub>, -C(O)NHC<sub>1-6</sub>-алкілу, -C(S)NHC<sub>1-6</sub>-алкілу та -C(NH)NHC<sub>1-6</sub>-алкілу; > R<4> являє собою замісник,
- 25 вибраний з H, C<sub>1-6</sub>-алкілу та R<sup>21</sup>;
  - R<sup>6</sup> являє собою замісник, вибраний з H, C<sub>1-6</sub>-алкілу, фукозилу та R<sup>22</sup>;
  - R<sup>7</sup> являє собою замісник, вибраний з H, C<sub>1-6</sub>-алкілу, арабінозилу та R<sup>23</sup>;
  - R<sup>8</sup> являє собою замісник, вибраний з H, C<sub>1-6</sub>-алкілу, фукозилу, метилфукозилу, сульфомукозилу, ацетилфукозилу, арабінозилу, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>Li, SO<sub>3</sub>Na, SO<sub>3</sub>K, SO<sub>3</sub>N(C<sub>1-8</sub>алкілу)<sub>4</sub> та R<sup>24</sup>;
- 30
  - R<sup>9</sup> являє собою замісник, вибраний з H, C<sub>1-6</sub>-алкілу, манози, гліцерилу та R<sup>25</sup>;
  - R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>17</sup> та R<sup>18</sup> являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з C<sub>1-6</sub>-алкілу та F;
  - R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> та R<sup>19</sup> являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з H,
- 35 C<sub>1-6</sub>-алкілу, -C(O)C<sub>1-6</sub>-алкілу, -C(S)C<sub>1-6</sub>-алкілу, -C(O)OC<sub>1-6</sub>-алкілу, -C(O)NH<sub>2</sub>, -C(S)NH<sub>2</sub>, -C(NH)NH<sub>2</sub>, -C(O)NHC<sub>1-6</sub>-алкілу, -C(S)NHC<sub>1-6</sub>-алкілу та -C(NH)NHC<sub>1-6</sub>-алкілу;
  - R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>, R<sup>23</sup>, R<sup>24</sup> та R<sup>25</sup> являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з C(O)C<sub>1-6</sub>-алкілу, -C(S)C<sub>1-6</sub>-алкілу, -C(O)OC<sub>1-6</sub>-алкілу, -C(O)NH<sub>2</sub>, -C(S)NH<sub>2</sub>, -C(NH)NH<sub>2</sub>, -C(O)NHC<sub>1-6</sub>-алкілу, -C(S)NHC<sub>1-6</sub>-алкілу та -C(NH)NHC<sub>1-6</sub>-алкілу;
- 40 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
- 45 характеристики, взяті окремо чи у комбінації:
  - п являє собою 2 або 3;
  - В являє собою фенілен;
  - С являє собою -O-;
  - D являє собою лінійний, насичений або ненасичений вуглеводневий ланцюг, що містить
- 50 від 3 до 17 атомів вуглецю;
  - E та G являють собою NHC(O)CH<sub>3</sub>;
  - R<sup>1</sup> являє собою H або C(O)CH<sub>3</sub>;
  - R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> та R<sup>9</sup> являють собою H;
  - R<sup>4</sup> являє собою H, C(O)CH<sub>3</sub> або C(O)NH<sub>2</sub>;
- 55
  - R<sup>8</sup> являє собою H, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>Li, SO<sub>3</sub>Na, SO<sub>3</sub>K, SO<sub>3</sub>N(C<sub>1-8</sub>алкіл)<sub>4</sub>, фукозил або метилфукозил;
 більш переважно, такі сполуки одночасно мають наступні характеристики:
  - п являє собою 2 або 3;
  - E та G являють собою NHC(O)CH<sub>3</sub>;
- 60
  - R<sup>1</sup> являє собою H або C(O)CH<sub>3</sub>;

➤  $R^2, R^3, R^5, R^6, R^7$  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;

5 ➤ 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;

10 ➤ 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.

15 Серед цих сполук формули (Ib) більш переважними є такі сполуки, що одночасно 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;

20 ➤ 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  $C(O)NH_2$ ;

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

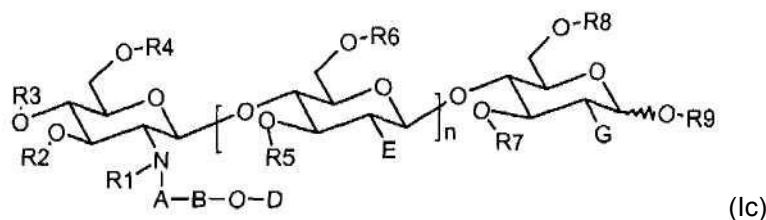
або такі сполуки одночасно мають наступні характеристики:

30 ➤ n являє собою 2 або 3;  
 ➤ B являє собою фенілен;  
 ➤ C являє собою -O-;  
 ➤ D являє собою лінійний вуглеводневий ланцюг, що містить 11 вуглеців, що є насиченими або ненасиченими між 4 та 5 вуглець;

35 ➤ 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.

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



в якій

45 ➤ n являє собою 1, 2 або 3, переважно 2 або 3;  
 ➤ A являє собою замісник, вибраний з -C(O)-, -C(S)-, -CH<sub>2</sub>-, -CHR<sup>10</sup>-, -CR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>-, -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

50 • 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  $-C(NH)NHC_{1-6}$ -алкілу; 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, сульфомукозилу, 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,  $-C(O)NH_2$ ,  $-C(S)NH_2$ ,  $-C(NH)NH_2$ ,  $-C(O)NHC_{1-6}$ -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 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:

➤ n являє собою 2 або 3;

➤ A являє собою  $-C(O)-$  або  $-CH_2-$ ;

➤ B 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  $NHC(O)CH_3$ ;

➤  $R^1$  являє собою H,  $CH_3$  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,  $CC(O)CH_3$  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;

більш переважно, такі сполуки одночасно мають наступні характеристики:

➤ n являє собою 2 або 3;

➤ A являє собою  $-C(O)-$  або  $-CH_2-$ ;

➤ E та G являють собою  $NHC(O)CH_3$ ;

➤  $R^1$  являє собою H,  $CH_3$  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;

ще більш переважно, такі сполуки одночасно мають наступні характеристики:

5 ➤ n являє собою 2 або 3;  
 ➤ A являє собою  $-C(O)-$  або  $-CH_2-$ ;  
 ➤ D являє собою лінійний, насичений або ненасичений вуглеводневий ланцюг, що містить від 3 до 17 атомів вуглецю;

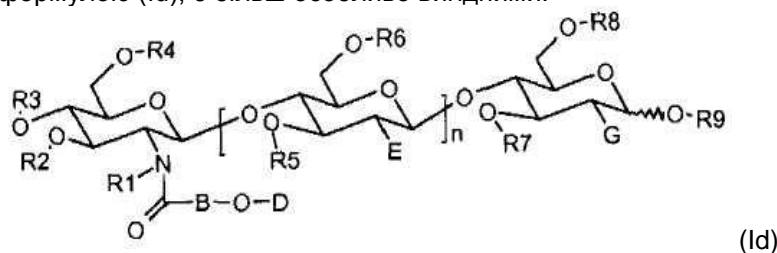
10 ➤ E та G являють собою  $NHC(O)CH_3$ ;  
 ➤  $R^1$  являє собою H,  $CH_3$  або  $C(O)CH_3$ ;  
 ➤  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  та  $R^9$  являють собою H;  
 ➤  $R^4$  являє собою H,  $C(O)CH_3$  або  $C(O)NH_2$ ;  
 ➤  $R^8$  являє собою H,  $SO_3H$ ,  $SO_3Li$ ,  $SO_3Na$ ,  $SO_3K$ ,  $SO_3N(C_{1-8}алкіл)_4$ , фукозил або метилфукозил;

15 більш переважно, такі сполуки одночасно мають наступні характеристики:

➤ n являє собою 2 або 3;  
 ➤ A являє собою  $-C(O)-$  або  $-CH_2-$ ;  
 ➤ B являє собою фенілен;  
 ➤ D являє собою лінійний вуглеводневий ланцюг, що містить 11 атомів вуглецю, що є насиченим або ненасиченим між 4 та 5 вуглецьми;

20 ➤ E та G являють собою  $NHC(O)CH_3$ ;  
 ➤  $R^1$  являє собою H,  $CH_3$  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 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:



30 (Id)

в якій

➤ n являє собою 1, 2 або 3, переважно 2 або 3;

➤ B являє собою

• арилен;

35 • гетероарілен, 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;

40 • 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;

45 ці групи можливо будуть заміщеними одним або двома замісниками  $R^{12}$  та  $R^{13}$ , вибраними, незалежно один від одного, з галогену, CN,  $C(O)OR^{14}$ ,  $C(O)NR^{15}R^{16}$ ,  $CF_3$ ,  $OCF_3$ ,  $-NO_2$ ,  $N_3$ ,  $OR^{14}$ ,  $SR^{14}$ ,  $NR^{15}R^{16}$  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 атомів вуглецю, який є насиченим або ненасиченим між 4 та 5 вуглецьми;

50 ➤ 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<sub>3</sub>;

➤ R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> та R<sup>6</sup> являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з H, C<sub>1-6</sub>-алкілу, -C(O)C<sub>1-6</sub>-алкілу, -C(S)C<sub>1-6</sub>-алкілу, -C(O)OC<sub>1-6</sub>-алкілу, -C(O)NH<sub>2</sub>, -C(S)NH<sub>2</sub>, -C(NH)NH<sub>2</sub>, -C(O)NHC<sub>1-6</sub>-алкілу, -C(S)NHC<sub>1-6</sub>-алкілу та -C(NH)NHC<sub>1-6</sub>-алкілу; переважно H;

5 ➤ R<sup>4</sup> являє собою замісник, вибраний з H, C<sub>1-6</sub>-алкілу та R<sup>21</sup>, переважно H, C(O)CH<sub>3</sub> або C(O)NH<sub>2</sub>;

➤ R<sup>5</sup> являє собою замісник, вибраний з H, C<sub>1-6</sub>-алкілу, фукозилу та R<sup>22</sup>, переважно H;

➤ R<sup>7</sup> являє собою замісник, вибраний з H, C<sub>1-6</sub>-алкілу, арабінозилу та R<sup>23</sup>, переважно H;

10 ➤ R<sup>8</sup> являє собою замісник, вибраний з H, C<sub>1-6</sub>-алкілу, фукозилу, метилфукозилу, сульфомукозилу, ацетилфукозилу, арабінозилу, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>Li, SO<sub>3</sub>Na, SO<sub>3</sub>K, SO<sub>3</sub>N(C<sub>1-8</sub>алкілу)<sub>4</sub> та R<sup>24</sup>, переважно H, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>Li, SO<sub>3</sub>Na, SO<sub>3</sub>K, SO<sub>3</sub>N(C<sub>1-8</sub>алкілу)<sub>4</sub>, фукозилу або метилфукозилу;

➤ R<sup>9</sup> являє собою замісник, вибраний з H, C<sub>1-6</sub>-алкілу, занози, гліцеролу та R<sup>25</sup>, переважно H;

15 ➤ R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>17</sup> та R<sup>18</sup> являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з C<sub>1-6</sub>-алкілу та F;

➤ R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> та R<sup>19</sup> являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з H, C<sub>1-6</sub>-алкілу, -C(O)C<sub>1-6</sub>-алкілу, -C(O)OC<sub>1-6</sub>-алкілу, -C(O)OC<sub>1-6</sub>-алкілу, -C(O)NH<sub>2</sub>, -C(S)NH<sub>2</sub>, -C(NH)NH<sub>2</sub>, -C(O)NHC<sub>1-6</sub>-алкілу, -C(S)NHC<sub>1-6</sub>-алкілу та -C(NH)NHC<sub>1-6</sub>-алкілу;

20 ➤ R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>, R<sup>23</sup>, R<sup>24</sup> та R<sup>25</sup> являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з -C(O)C<sub>1-6</sub>-алкілу, -C(O)OC<sub>1-6</sub>-алкілу, -C(O)OC<sub>1-6</sub>-алкілу, -C(O)NH<sub>2</sub>, -C(S)NH<sub>2</sub>, -C(NH)NH<sub>2</sub>, -C(O)NHC<sub>1-6</sub>-алкілу, -C(S)NHC<sub>1-6</sub>-алкілу та -C(NH)NHC<sub>1-6</sub>-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.

25 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;

30 ➤ n 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;

➤ E та G являють собою NHC(O)CH<sub>3</sub>;

35 ➤ R<sup>1</sup> являє собою H або CH<sub>3</sub>;

➤ R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> та R<sup>9</sup> являють собою H;

➤ R<sup>4</sup> являє собою H, C(O)CH<sub>3</sub> або C(O)NH<sub>2</sub>;

➤ R<sup>8</sup> являє собою H, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>Li, SO<sub>3</sub>Na, SO<sub>3</sub>K, SO<sub>3</sub>N(C<sub>1-8</sub>алкіл)<sub>4</sub>, фукозил або метилфукозил;

40 більш переважно, такі сполуки одночасно мають наступні характеристики:

➤ n являє собою 2 або 3;

➤ E та G являють собою NHC(O)CH<sub>3</sub>;

➤ R<sup>1</sup> являє собою H або CH<sub>3</sub>;

➤ R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> та R<sup>9</sup> являють собою H;

45 ➤ R<sup>4</sup> являє собою H, C(O)CH<sub>3</sub> або C(O)NH<sub>2</sub>;

➤ R<sup>8</sup> являє собою H, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>Li, SO<sub>3</sub>Na, SO<sub>3</sub>K, SO<sub>3</sub>N(C<sub>1-8</sub>алкіл)<sub>4</sub>, фукозил або метилфукозил;

ще більш переважно, такі сполуки одночасно мають наступні характеристики:

➤ n являє собою 2 або 3;

50 ➤ 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<sub>3</sub>;

➤ R<sup>1</sup> являє собою H або CH<sub>3</sub>;

➤ R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> та R<sup>9</sup> являють собою H;

55 ➤ R<sup>4</sup> являє собою H, C(O)CH<sub>3</sub> або C(O)NH<sub>2</sub>;

➤ R<sup>8</sup> являє собою H, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>Li, SO<sub>3</sub>Na, SO<sub>3</sub>K, SO<sub>3</sub>N(C<sub>1-8</sub>алкіл)<sub>4</sub>, фукозил або метилфукозил;

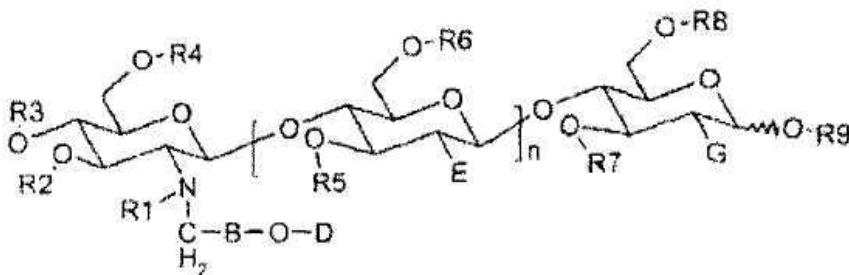
та найбільш переважно такі сполуки одночасно мають наступні характеристики:

➤ n являє собою 2 або 3;

60 ➤ В являє собою фенілен;

- D являє собою лінійний вуглеводневий ланцюг, що містить 11 вуглеців, який є насиченим або ненасиченим між 4 та 5 вуглецьми;
- E та G являють собою  $\text{NHC(O)CH}_3$ ;
- $\text{R}^1$  являє собою H або  $\text{CH}_3$ ;
- $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$  та  $\text{R}^9$  являють собою H;
- $\text{R}^4$  являє собою H,  $\text{C(O)CH}_3$  або  $\text{C(O)NH}_2$ ;
- $\text{R}^8$  являє собою H,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $\text{SO}_3\text{K}$ ,  $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{алкіл})_4$ , фукозил або метилфукозил.

Серед композицій даного винаходу, композиція, що містить сполуку (I) для якої А являє собою метильну групу та С 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;
  - В 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  $\text{R}^{12}$  та  $\text{R}^{13}$ , вибраними, незалежно один від одного, з галогену, CN,  $\text{C(O)OR}^{14}$ ,  $\text{C(O)NR}^{15}\text{R}^{16}$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{OCF}_3$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_3$ ,  $\text{OR}^{14}$ ,  $\text{SR}^{15}$ ,  $\text{NR}^{15}\text{R}^{16}$  та  $\text{C}_{1-6}$ -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 вуглецьми;
  - E та G являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з H, OH,  $\text{OR}^{20}$ ,  $\text{NH}_2$  та  $\text{NHR}^{20}$ , переважно  $\text{NHC(O)CH}_3$ ;
  - $\text{R}^1$  являє собою замісник, вибраний з H,  $\text{C}_{1-6}$ -алкілу,  $\text{C(O)H}$  та  $\text{C(O)CH}_3$ , переважно H або  $\text{CH}_3$ ;
  - $\text{R}^2, \text{R}^3$  та  $\text{R}^6$  являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з H,  $\text{C}_{1-6}$ -алкілу,  $\text{C(O)C}_{1-6}$ -алкілу,  $-\text{C(S)C}_{1-6}$ -алкілу,  $-\text{C(O)OC}_{1-6}$ -алкілу,  $-\text{C(O)NH}_2$ ,  $-\text{C(S)NH}_2$ ,  $-\text{C(NH)NH}_2$ ,  $-\text{C(O)NHC}_{1-6}$ -алкілу,  $-\text{C(S)NHC}_{1-6}$ -алкілу та  $-\text{C(NH)NHC}_{1-6}$ -алкілу; переважно H;
  - $\text{R}^4$  являє собою замісник, вибраний з H,  $\text{C}_{1-6}$ -алкілу та  $\text{R}^{21}$ , переважно H,  $\text{C(O)CH}_3$  або  $\text{C(O)NH}_2$ ;
  - $\text{R}^5$  являє собою замісник, вибраний з H,  $\text{C}_{1-6}$ -алкілу, фукозилу та  $\text{R}^{22}$ , переважно H;
  - $\text{R}^7$  являє собою замісник, вибраний з H,  $\text{C}_{1-6}$ -алкілу, арабінозилу та  $\text{R}^{23}$ , переважно H;
  - $\text{R}^8$  являє собою замісник, вибраний з H,  $\text{C}_{1-6}$ -алкілу, фукозилу, метилфукозилу, сульфомукозилу, ацетилфукозилу, арабінозилу,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $\text{SO}_3\text{K}$ ,  $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{алкілу})_4$  та  $\text{R}^{24}$ , переважно H,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $\text{SO}_3\text{K}$ ,  $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{алкілу})_4$ , фукозилу або метилфукозилу;
  - $\text{R}^9$  являє собою замісник, вибраний з H,  $\text{C}_{1-6}$ -алкілу, занози, гліцеролу та  $\text{R}^{25}$ , переважно H;
  - $\text{R}^{10}, \text{R}^{11}, \text{R}^{17}$  та  $\text{R}^{18}$  являють собою, незалежно один від одного, замісник, вибраний з  $\text{C}_{1-6}$ -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,  $-C(O)NH_2$ ,  $-C(S)NH_2$ ,  $-C(NH)NH_2$ ,  $-C(O)NHC_{1-6}$ -алкілу,  $-C(S)NHC_{1-6}$ -алкілу та  $-C(NH)NHC_{1-6}$ -алкілу;

5 ➤  $R^{20}$ ,  $R^{21}$ ,  $R^{22}$ ,  $R^{23}$ ,  $R^{24}$  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 та їх металічні 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:

15 ➤ n 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;

20 ➤ 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;

більш переважно, такі сполуки одночасно мають наступні характеристики:

25 ➤ n являє собою 2 або 3;  
➤ E та G являють собою  $NHC(O)CH_3$ ;  
➤  $R^1$  являє собою H або  $C(O)CH_3$ ;  
➤  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  та  $R^9$  являють собою H;  
➤  $R^4$  являє собою H,  $CC(O)CH_3$  або  $C(O)NH_2$ ;  
30 ➤  $R^8$  являє собою H,  $SO_3H$ ,  $SO_3Li$ ,  $SO_3Na$ ,  $SO_3K$ ,  $SO_3N(C_{1-8}алкіл)_4$ , фукозил або метилфукозил;

ще більш переважно, такі сполуки одночасно мають наступні характеристики:

35 ➤ n являє собою 2 або 3;  
➤ D являє собою лінійний, насичений або ненасичений вуглеводневий ланцюг, що містить від 3 до 17 атомів вуглецю;

40 ➤ 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;

та найбільш переважно такі сполуки одночасно мають наступні характеристики:

45 ➤ 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 вуглецями;  
➤ E та G являють собою  $NHC(O)CH_3$ ;  
➤  $R^1$  являє собою H або  $C(O)CH_3$ ;  
50 ➤  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  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:

55 ➤ 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.

5 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,  $C(O)OR^{14}$ ,  $C(O)NR^{15}R^{16}$ ,  $CF_3$ ,  $OCF_3$ ,  $-NO_2$ ,  $N_3$ ,  $OR^{14}$ ,  $SR^{14}$ ,  $NR^{15}R^{16}$  та  $C_{1-6}$ -алкілу;

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;

більш переважно, такі, для яких

➤ В являє собою

- фенілен;
- або гетерофенілен, 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;

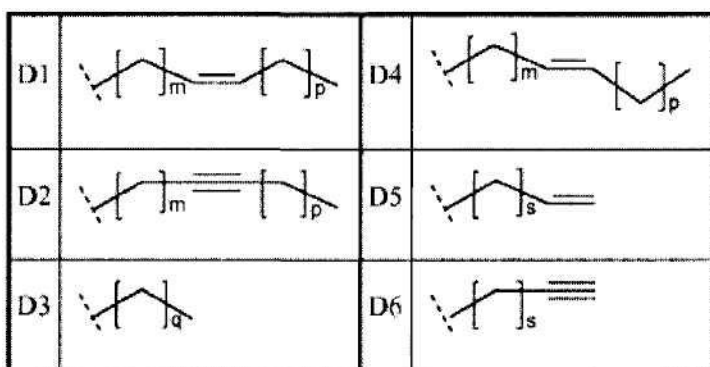
вказівка може бути зроблена особливо на такі, для яких

➤ 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.

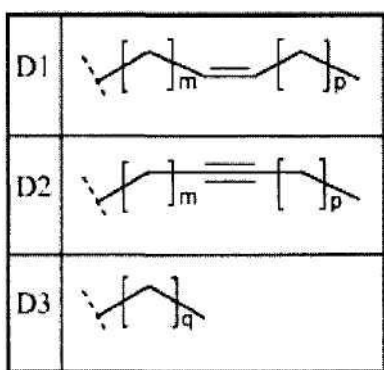
Серед переважних композицій даного винаходу, вказівка також може бути зроблена на такі, що містять сполуку (I), яка має одну з наступних характеристик, взятих окремо або в комбінації:

➤  $n=2$  або 3;

- 5
- А являє собою -C(O)- або -CH<sub>2</sub>-;
  - С являє собою -O-;
  - Е та G являють собою NHC(O)CH<sub>3</sub>;
  - R<sup>1</sup> являє собою H або C(O)CH<sub>3</sub>;
  - R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> та R<sup>7</sup> являють собою а hydrogen atom;
  - R<sup>4</sup> являє собою замісник, вибраний з H, C(O)CH<sub>3</sub> та C(O)NH<sub>2</sub>;
  - R<sup>8</sup> являє собою замісник, вибраний з H, фукозили, метилфукозили, сульфофукозили, ацетилфукозили, арабінозили, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>Li, SO<sub>3</sub>Na, SO<sub>3</sub>K та SO<sub>3</sub>N(C<sub>1-8</sub>алкілу)<sub>4</sub>;
  - R<sup>9</sup> являє собою атом водню;
- 10
- це більш більш переважно, такі, що мають наступну комбінацію характеристик:
- n=2 або 3;
  - А являє собою -C(O)- або -CH<sub>2</sub>-;
  - С являє собою -O-;
  - D являє собою лінійний, насичений або
- 15
- ненасичений вуглеводневий ланцюг, що містить від 7 до 15 атомів вуглецю; переважно вуглеводневий ланцюг згідно з однією з формул, репрезентованих нижче



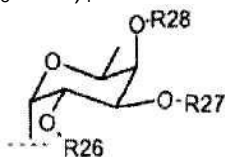
- 20
- в якій
- m=1-12
  - p=0-11
  - q=6-14
  - s=5-13
- 25
- з m+p<12 та m+p>4; це більш переважно вуглеводневий ланцюг згідно з однією з формул, репрезентованих нижче



- 30
- в якій
- m=1-12
  - p=0-11
  - q=6-14
  - з m+p<12 та m+p>4; та більш переважно лінійний вуглеводневий ланцюг, що містить 11
- 35
- атомів вуглецю, який є насиченим або ненасиченим між 4 та 5 атомами вуглецю;
- Е та G являють собою NHC(O)CH<sub>3</sub>;
  - R<sup>1</sup> являє собою H або C(O)CH<sub>3</sub>;
  - R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> та R<sup>7</sup> 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  $H$ , фукозилу, метилфукозилу, сульфофукозилу, ацетилфукозилу, арабінозилу,  $SO_3H$ ,  $SO_3Li$ ,  $SO_3Na$ ,  $SO_3K$  та  $SO_3N(C_{1-8}алкілу)_4$ ;
- $R^9$  являє собою атом водню;

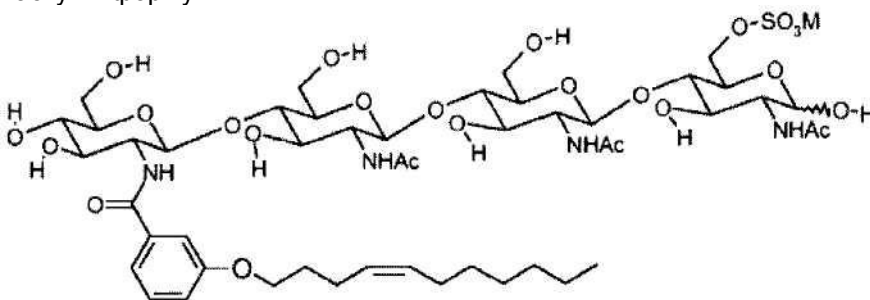
5 зокрема, зокрема сполуки, для яких  $R^8$  являє собою  $H$ ,  $SO_3H$ ,  $SO_3Li$ ,  $SO_3Na$ ,  $SO_3K$ ,  $SO_3N(C_{1-8}алкілу)_4$  або замісник формули:



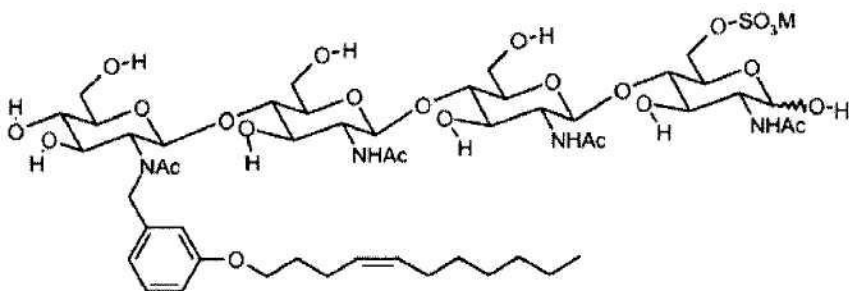
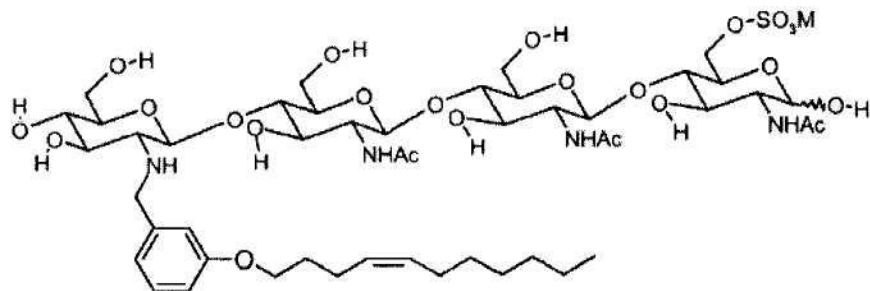
в якій

- 10  $R^{26}$  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  $SO_3N(C_{1-8}алкілу)_4$ , переважно  $R^{27}$  та  $R^{28}$  являють собою  $H$ .

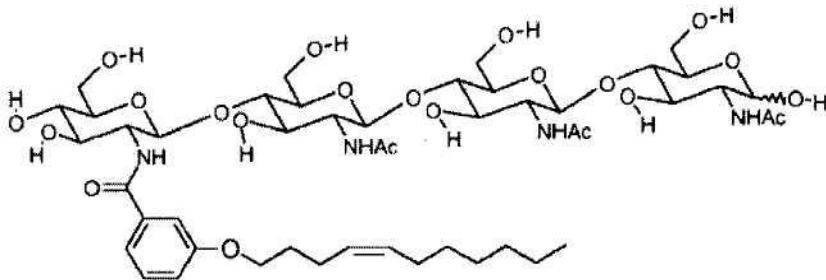
Як приклади композицій згідно з винаходом, що є особливо важливими і переважними, можуть бути вказані композиції, що містять сполуку, вибрану зі списку L1 сполук, що мають наступні формули:

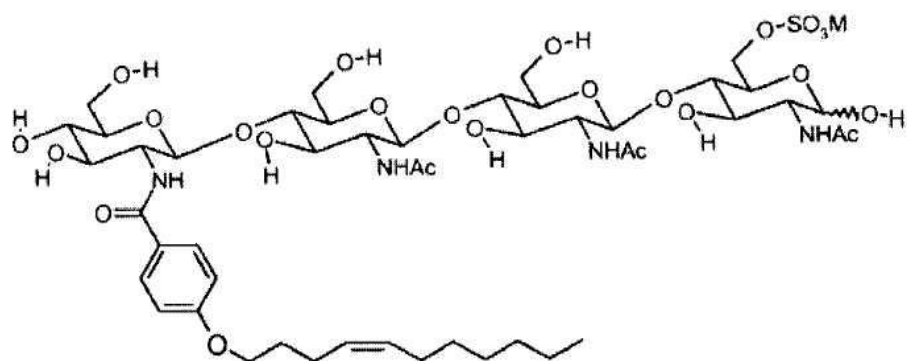
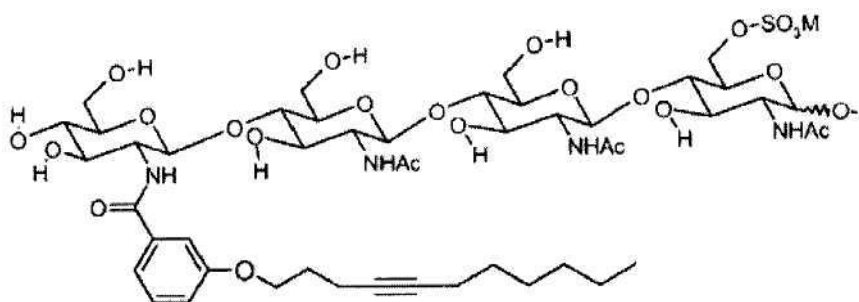
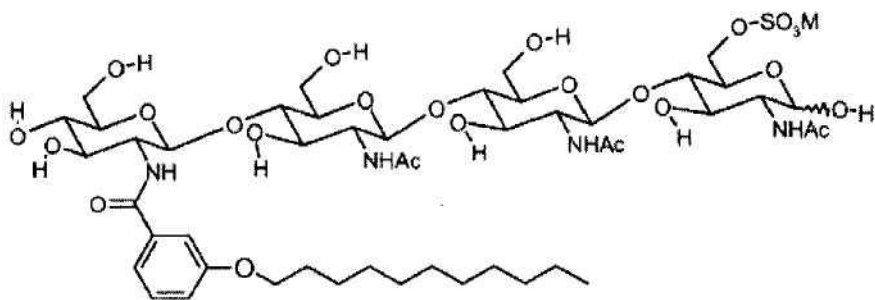


15

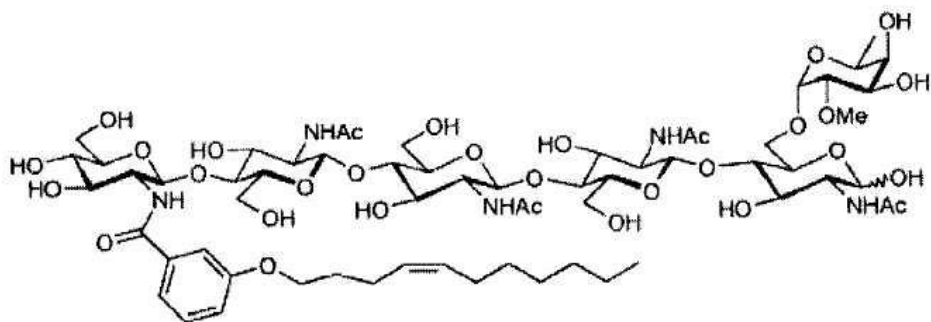
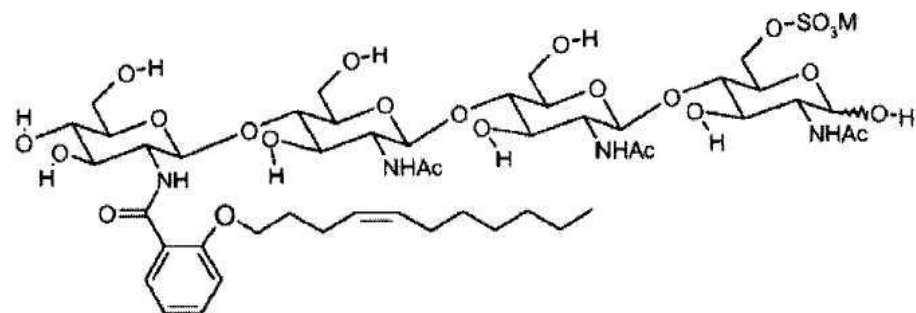


20

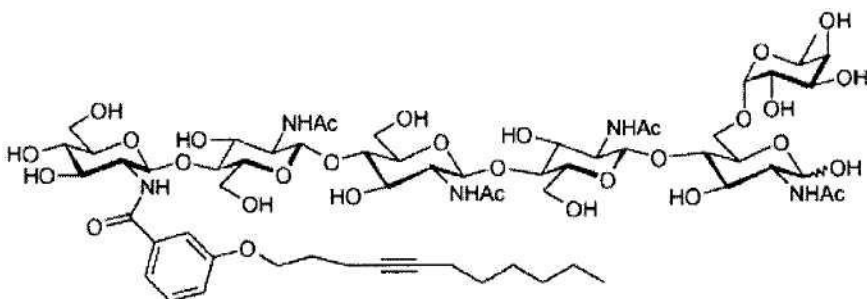
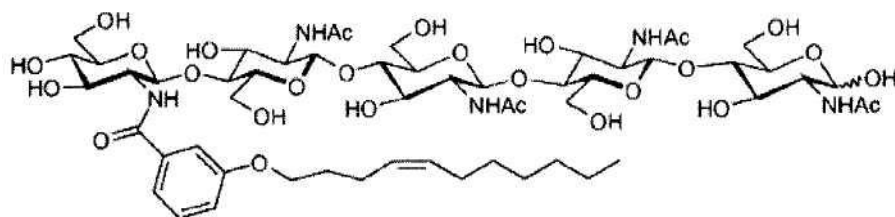
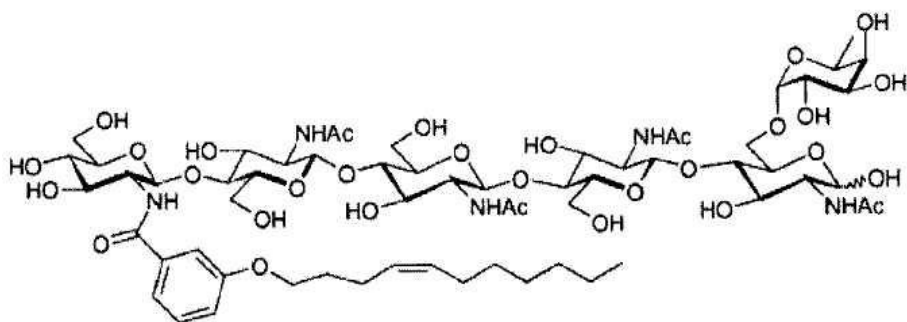




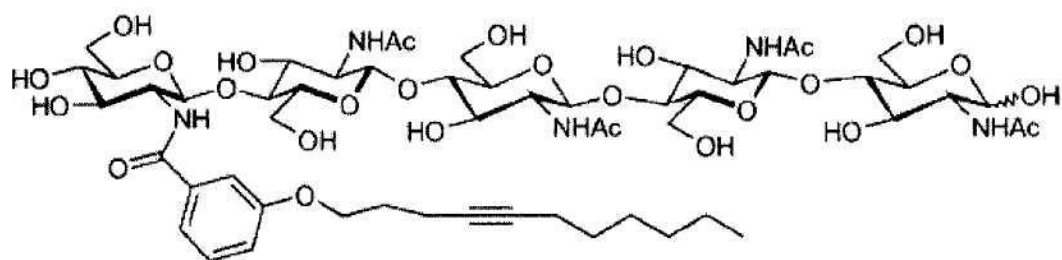
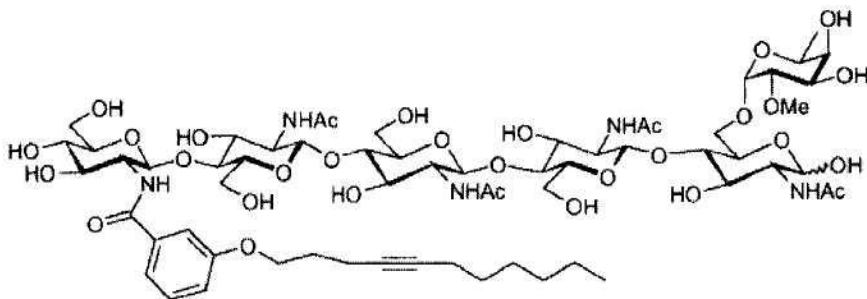
5



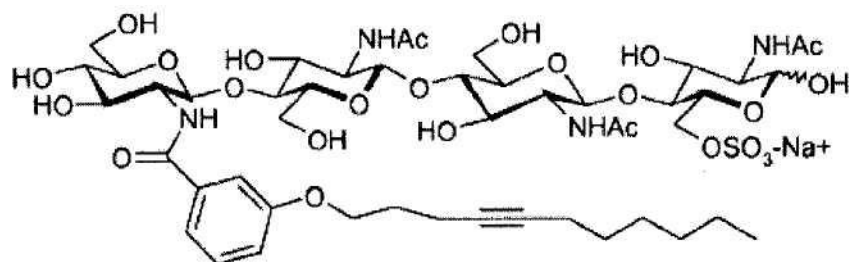
10

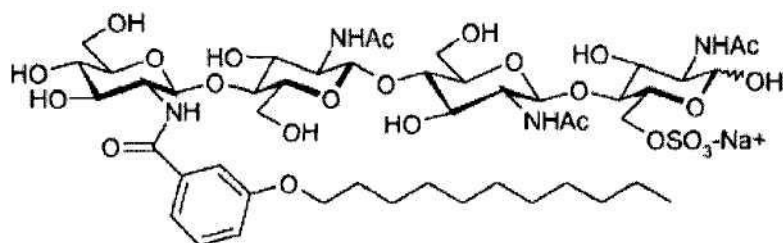
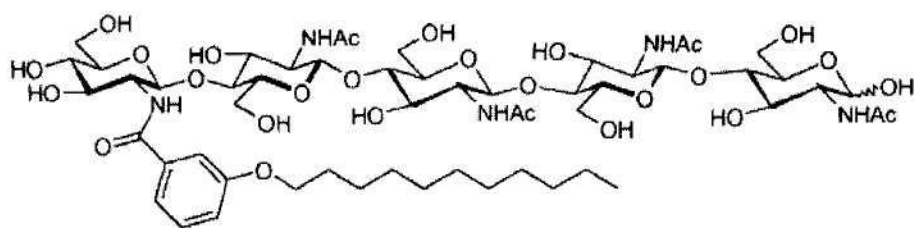
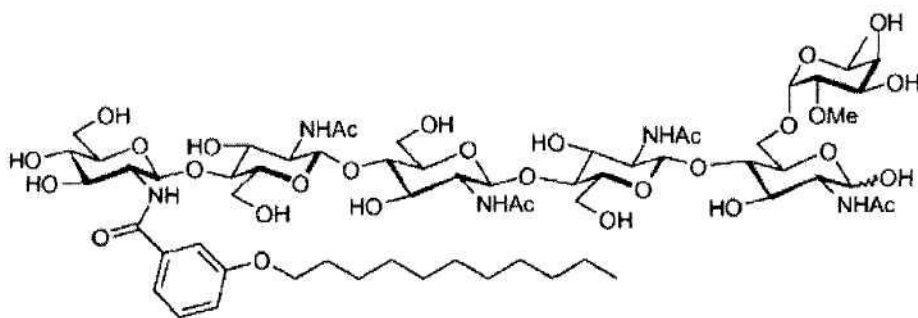
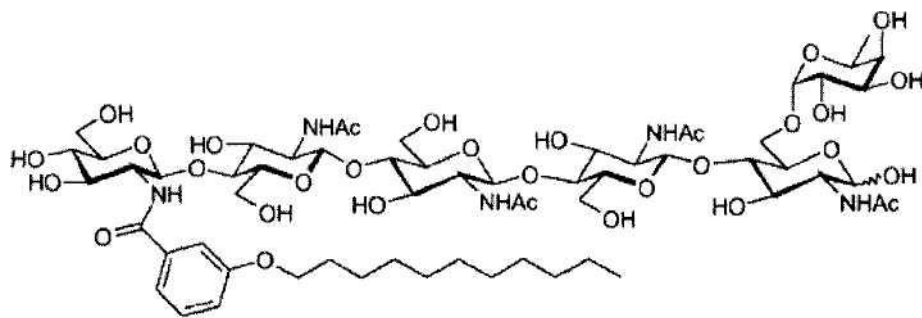


5



10





5

в якій, якщо присутній, М являє собою катіон, вибраний з Н<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> та (C<sub>1-8</sub>алкілу)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>.

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.

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.

Композиція згідно з даним винаходом містить фунгіцидну сполуку (b). Приклади придатних фунгіцидних партнерів можуть бути вибрані з наступного переліку:

b1) сполука, здатна пригнічувати синтез нуклеїнових кислот подібно беналаксилу, беналаксилу-М, бупіримату, клозилакону, диметиримолу, етиримолу, фуралаксилу, гімексазолу, мефеноксаму, металаксилу, металаксилу-М, офураце, оксадиксил, оксоліновій кислоті;

b2) сполука, здатна пригнічувати мітоз та поділ клітин, подібно беномілу, карбендазиму, діетофенкарбу, етабоксаму, фуберідазолу, пенцикурону, тіабендазолу, тіафанатметилу, зоксаміду;

b3) сполука, здатна пригнічувати дихання, наприклад, як інгібітор дихання CI, подібний дифуметориму; як інгібітор дихання CII, подібний боскаліду, карбоксину, фенфураму, флутоланілу, фураметпуру, фурмециклоксу, мепронілу, оксикарбоксину, фентіопіраду, тифлузаміду;

як інгібітор дихання СНІ, подібний амисульбром, азоксистробіну, ціазофаміду, димоксистробіну, еностробіну, фамоксодону, фенамідону, флуоксастробіну, крезоксимметилу, метобіностробіну, орізастробіну, пікоксистробіну, піраклостробіну, трифлуксистробіну;

5 b4) сполука, здатна діяти як роз'єднуючий агент подібно динокапу, флуазиному, мептилдинокапу;

b5) сполука, здатна пригнічувати продукування АТФ подібно фентинацетату, фентинхлориду, фентингідроксиду, силтіофаму;

10 b6) сполука, здатна пригнічувати АА та протеїновий біосинтез подібно андоприму, бластицидину-S, ципроденілу, касугаміцину, гідрату касугаміцингідрохлориду, мепанімпіриму, піриметанілу;

b7) сполука, здатна пригнічувати передачу сигналу подібно фенпіклонілу, флудиоксонілу, хіноксифену;

15 b8) сполука, здатна пригнічувати ліпідний та мембранний синтез подібно біфенілу, хлоралілату, едіфенфосу, етридіазолу, йодокарбу, іпробенфосу, іпродіону, ізопротіолану, процимідону, пропамокарбу, пропамокарбу гідрохлориду, піразофосу, толкофосметилу, вінклозоліну;

20 b9) сполука, здатна пригнічувати біосинтез ергостеролу подібно алдиморфу, азаконазолу, бітертанолу, бромуконазолу, ципроконазолу, диклбутразолу, дифеноконазолу, диніконазолу, диніконазолу-М, додеморфу, додеморфу ацетату, епоксиазолу, етаконазолу, фенарімоу, фенбуконазолу, фенгексаміду, фенпропридину, фенпроприморфу, флуквінказолу, флурпримідолу, флусілазолу, флутриафолу, фурконазолу, фурконазолу-цис, гексаконазолу, імазалілу, імазалілу сульфату, імібенконазолу, іпконазолу, метконазолу, міклобутанілу, нафтіфину, нуарімоу, окспоконазолу, паклбутазолу, пефуразоату, пенконазолу, прохлоразу, пропіконазолу, протіоконазолу, пірибутикарбу, пірифеноксу, симеконазолу, спіроксаміну, тебуконазолу, тербінафму, тетраконазолу, триадеміфону, триадемінолу, тридеморфу, трифлумізолу, трифорину, тритіконазолу, уніконазолу, вініконазолу, воріконазолу;

25 b10) сполука, здатна пригнічувати синтез клітинних стінок подібно бентіаваликарбу, диметоморфу, флуморфу, іпроваликарбу, мандипропаміду, поліоксинаму, поліоксоримаму, валідаміцину А;

30 b11) сполука, здатна пригнічувати біосинтез меланіну подібно карпропаміду, диклоцимету, феноксанілу, фталіду, піроквілону, трициклазолу;

b12) сполука, здатна індукувати захисні механізми хазяїна подібно ацибензолар-S-метилу, пробеназолу, тіадинілу;

35 b13) 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 цинку, оксину міді, пропінебу, сірці та препаратам сірки, включаючи полісульфід кальцію, тіраму, толілфлуаніду, зінебу, зираму;

40 b14) 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-([1-(1E)-1-(3-([E)-1-фтор-2-фенілвініл]окси)феніл)етиліден]аміно)окси)метил]феніл)-2-(метоксиіміно)-N-метилацетамід, 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-бутоксид-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-[(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-диметилізоксазолідин-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-метилпіперидин-1-іл)-6-(2,4,6-трифторфеніл)[1,2,4]триазоло[1,5-a]піримідин, сульфат 8-гідроксифіноліну, бентіазол, безоксазин, капсимицин, карвон, хінометіонат, цуфранеб, цифлуфенамід, цимоксаніл, дазомет, дебакарб, дихлорофен, дикломезин, диклоран, дифензокват, дифензокват метилсульфонат, дифеніламін, екомат, феримзон, флуметовер, 60 флуопіколід, фторімід, флусульфамід, фозетилалюміній, фозетилкальцій, фозетилнатрій,

гексахлоробензен, ірумаміцин, ізотіаніл, метасульфокарб, метил (2E)-2-{2-[(циклопропіл(4-метоксифеніл)іміно)метил]тіо}метил]феніл}-3-метоксиакрилат, метилу 1-(2,2-диметил-2,3-дигідро-1H-інден-1-іл)-1H-імідазол-5-карбоксилат, метилізотіоціанат, метрафенон, мілдіоміцину N-(3',4'-дихлоро-5-фторбіфенілу-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-бromo-3-хлоропіридин-2-іл)метил]-2,4-дихлоронікотинамід, N-[1-(5-бromo-3-хлоропіридин-2-іл)етил]-2,4-дихлоронікотинамід, N-[1-(5-бromo-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-дифторметил]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) імідоформамід, N-етил-N-метил-N'-(2-метил-5-(дифторметил)-4-[3-(триметилсиліл)пропокси]феніл) імідоформамід, 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, 5-аліл-5-аміно-2-ізопропіл-4-(2-метилфеніл)-3-оксо-2,3-дигідро-1H-піразол-1-карботіонат, теклофталам, текназен, тріазоксид, трихламід, валіфенал, зариламід.

Переважно, фунгіцидну сполуку (b) вибирають з наступного переліку: 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, флуоксастробін, метобіностробін, орізастробін, пікоксистробін, піраклостробін, трифлуксистробін, флуазинам, силтіофам, ципроденіл, касугаміцин, мепанімпірим, піриметаніл, фенпиклоніл, флудиоксоніл, іпродіон, процимідон, пропамокарб, толкофос-метил, бітертанол, ципроконазол, дифенокконазол, диніконазол, епоксиазазолу, етаконазол, фенгексамід, флуквінканазол, флутриафол, гексаконазол, імазаліл, імібенконазол, іпконазол, метконазол, прохлораз, протіоконазол, симеконазол, спіроксамін, тебуконазол, тетраконазол, триадеміфон, триадемінол, трифлумізол, тритіконазол, карпропамід, толілфлуанід, флуопіколід, ізотіаніл, N-{2-[1,1'-бі(циклопропіл)-2-іл]феніл}-3-(дифторметил)-, 1-метил-1H-піразол-4-карбоксамід, пропамокарбу фозетилат, тріазоксид, N-(3',4'-дихлоро-5-фторбіфенілу-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 (b) вибирають з наступного переліку L2: N-[2-(1,3-диметилбутил)феніл]-5-фтор-1,3-диметил-1H-піразол-4-карбоксамід, металаксил, карбендазим, пенцикурон, фенамідон, флуоксастробін, трифлуксистробін, піриметаніл, іпродіон, бітертанол, флуквінканазол, іпконазол, прохлораз, протіоконазол, тебуконазол, триадемінол, тритіконазол, карпропамід, толілфлуанід, флуопіколід, ізотіаніл, N-{2-[1,1'-бі(циклопропіл)-2-іл]феніл}-3-(дифторметил)-, 1-метил-1H-піразол-4-карбоксамід, пропамокарбу фозетилат, тріазоксид, N-(3',4'-дихлоро-5-фторбіфенілу-2-іл)-3-(дифторметил)-1-метил-1H-піразол-4-карбоксамід, N-{2-[3-хлоро-5-(трифторметил)піридин-2-іл]етил}-2-(трифторметил)бензамід.

Композиція згідно з даним винаходом містить сполуку загальної формули (I) (a) та фунгіцидну сполуку (b) при ваговому співвідношенні (a)/(b) від 1/1 до 1/10<sup>14</sup>. Переважно, вагове співвідношення (a)/(b) становить від 1/10 до 1/10<sup>13</sup>. Ще більш переважно, вагове співвідношення (a)/(b) становить від 1/10<sup>2</sup> до 1/10<sup>12</sup>. Для деяких застосувань, як наприклад, коли композицію наносять для обробки насіння, вагове співвідношення (a)/(b) становить від 1/10<sup>2</sup> до 1/10<sup>8</sup>, переважно від 1/10<sup>3</sup> до 1/10<sup>6</sup>, ще більш переважно від 1/10<sup>3</sup> до 1/10<sup>5</sup>. Фахівець, обізнаний в даній галузі, буде здатний визначити адекватні співвідношення згідно зі способами та сполуками за заявкою.

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

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

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

c1) сполука, здатна пригнічувати синтез нуклеїнових кислот подібно беналаксилу, беналаксилу-М, бупіримату, клозилакону, диметиримол, етиримол, фуралаксилу, гімексазолу, мефеноксаму, металаксилу, металаксилу-М офураце, оксадиксил, оксоліновій кислоті;

5 c2) сполука, здатна пригнічувати мітоз та поділ клітин подібно беномілу, карбендазиму, дієтофенкарбу, етабоксаму, фуберідазолу, пенцикурону, тіабендазолу, тіафанатметилу, зоксаміду;

c3) сполука здатна пригнічувати дихання, наприклад,

як інгібітор дихання CI, подібний дифлуметориму;

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

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

15 c4) сполука, здатна діяти як роз'єднуючий агент подібно динокапу, флуазиному, мептилдинокарпу;

c5) сполука, здатна пригнічувати продукування АТФ подібно фентинацетату, фентинхлориду, фентингідроксиду, силтіофаму;

20 c6) сполука, здатна пригнічувати АА та протеїновий біосинтез подібно андоприму, бластицидину-S, ципроденілу, касугаміцину, гідрату касугаміцингідрохлориду, мепанімпіриму, піриметанілу;

c7) сполука, здатна пригнічувати передачу сигналу подібно фенпиклонілу, флудиоксонілу, хіноксифену;

25 c8) сполука, здатна пригнічувати ліпідний та мембранний синтез біфенілу, хлосалінату, едіфенфосу, етридіазолу, йодокарбу, іпробенфосу, іпродіону, ізопротіолану, процимідону, пропамокарбу, пропамокарбу гідрохлориду, піразофосу, толкофос-метил, вінклозоліну;

30 c9) сполука, здатна пригнічувати біосинтез ергостеролу подібно алдиморфу, азаконазолу, бітертанолу, бромуконазолу, ципроконазолу, диклобутразолу, дифенокназолу, диніконазолу, диніконазолу-М, додеморфу, додеморфу ацетату, епоксиназолу, етаконазолу, фенарімолу, фенбуконазолу, фенгексаміду, фенпропридину, фенпроприморфу, флуквінконазолу, флурпримідолу, флусілазолу, флутриафолу, фурконазолу, фурконазолу-цис, гексаконазолу, імазалілу, імазалілу сульфату, імібенконазолу, іпконазолу, метконазолу, міклобутанілу, нафтіфину, нуарімолу, окспоконазолу, паклобутазолу, пефуразоату, пенконазолу, прохлоразу, пропіконазолу, протіконазолу, пірибутикарбу, пірифеноксу, симеконазолу, спіроксаміну, тебуконазолу, тербінафму, тетраконазолу, триадеміфону, триадемінолу, тридеморфу,

35 трифлумізолу, трифорину, тритіконазолу, уніконазолу, виніконазолу, воріконазолу; c10) сполука, здатна пригнічувати синтез клітинних стінок подібно бентіаваликарбу, диметоморфу, флуморфу, іпроваликарбу, мандипропраміду, поліоксинам, поліоксоримам, валідаміцину А;

40 c11) сполука, здатна пригнічувати біосинтез меланіну подібно карпропаміду, диклоцимету, феноксанілу, фталіду, піроквілону, трициклазолу;

c12) сполука, здатна індукувати захисні механізми хазяїна подібно ацибензолар-S-метилу, пробеназолу, тіадинілу;

45 c13) 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 цинку, оксину міді, пропінебу, сірці та препаратам сірки, включаючи полісульфід кальцію, тіраму, толілфлуаніду, зінебу, зираму;

50 c14) 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, 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-бутоксид-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-[(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-1Н-піразол-4-карбоксамід, 3-(дифторметил)-N-[4'-(3,3-диметилбут-1-ин-1-іл)біфеніл-2-іл]-1-метил-1Н-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]тріазоло[1,5-а]піримідин, сульфат 8-гідроксигіноліну, бентіазол, 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}метилфеніл-3-метоксиакрилат, метил 1-(2,2-диметил-2,3-дигідро-1Н-інден-1-іл)-1Н-імідазол-5-карбоксилат, метил ізотіоціанат, метрафенон, мілдіоміцин N-(3',4'-дихлоро-5-фторбіфеніл-2-іл)-3-(дифторметил)-1-метил-1Н-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-1Н-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-1Н-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]імідоформамід, N-етил-N-метил-N'-(2-метил-5-(дифторметил)-4-[3-(триметилсиліл)пропокси]феніл]імідоформамід, нікелю диметилдитіокарбамат, нітрозалізопропіл, O-{1-[(4-метоксифенокси)метил]-2,2-диметилпропіл}1Н-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-1Н-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-1Н-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, флуоксастробін, метобіностробін, орізастробін, пікоксистробін, піраклостробін, трифлуксистробін, флуазином, силтіофам, ципроденіл, касугаміцин, мепанімпірім, піриметаніл, фенпіклоніл, флудіоксоніл, іпродіон, процімідон, пропамокарб, толкофос-метил, бітертанол, ципроконазол, дифеноконазол, диніконазол, епоксиназол, етаконазол, фенгексамід, флуквінконазол, флутриафол, гексаконазол, імазаліл, імібенконазол, іпконазол, метконазол, прохлораз, протіоконазол, симеконазол, спіроксамін, тебуконазол, тетраконазол, триадеміфон, триадемінол, трифлумізол, тритіконазол, карпропамід, толілфлуанід, флуопіколід, ізотіаніл, N-{2-[1,1'-бі(циклопропіл)-2-іл]феніл}-3-(дифторметил)-, 1-метил-1Н-піразол-4-карбоксамід, пропамокарб фозетилат, тріазоксид, N-(3',4'-дихлоро-5-фторбіфеніл-2-іл)-3-(дифторметил)-1-метил-1Н-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-1Н-піразол-4-карбоксамід, металаксил, карбендазим, пенцикурон, фенамідон, флуоксастробін, трифлуксистробін, піриметаніл, іпродіон, бітертанол, флуквінконазол, іпконазол, прохлораз, протіоконазол, тебуконазол, триадемінол, тритіконазол, карпропамід, толілфлуанід, флуопіколід, ізотіаніл, N-{2-[1,1'-бі(циклопропіл)-2-іл]феніл}-3-(дифторметил)-, 1-метил-1Н-піразол-4-карбоксамід, пропамокарб фозетилат, тріазоксид, N-(3',4'-дихлоро-5-фторбіфеніл-2-іл)-3-(дифторметил)-1-метил-1Н-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<sup>14</sup>/10<sup>14</sup>. Переважно, вагове співвідношення (а):(b):(с) складає від 1/10/10 до 1/10<sup>13</sup>/10<sup>13</sup>. Ще більш переважно, вагове співвідношення (а):(b):(с) складає від 1/10<sup>2</sup>/10<sup>2</sup> до 1/10<sup>12</sup>/10<sup>12</sup>. Для деяких застосування, як наприклад, коли композицію наносять для обробки насіння, вагове співвідношення (а):(b):(с) складає від 1/10<sup>2</sup>/10<sup>2</sup> до 1/10<sup>8</sup>/10<sup>8</sup>, переважно від 1/10<sup>3</sup>/10<sup>3</sup> до 1/10<sup>6</sup>/10<sup>6</sup>, ще більш переважно від

$1/10^3/10^3$  до  $1/10^5/10^5$ . Фахівець, обізнаний в даній галузі, буде здатний визначити адекватні співвідношення згідно зі способами та сполуками за заявкою.

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

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, загущувальні агенти, тиксотропні агенти, стабілізатори, секвестранти. В цілому активні матеріали можуть бути зкомбіновані з будь якою твердою або рідкою добавкою, яка піддається звичайним способам формування. В цілому композиція згідно з винаходом може містити від 0,05 до 99 % (за вагою) активного матеріалу, переважно від 10 до 70 % за вагою.

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 для 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, сплучених 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

трубках, 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), Ribesioideae 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., Cruciferae 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), Cruciferae 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.

Серед захворювань рослин або культур, які можуть контролюватись за допомогою способу згідно з даним винаходом, можуть бути згадані:

Справжня мучниста роса, така як:

захворювання, спричинене *Blumeria*, наприклад, *Blumeria graminis*;

захворювання, спричинене *Podosphaera*, наприклад, *Podosphaera leucotricha*;

захворювання, спричинене *Sphaerotheca*, наприклад, *Sphaerotheca fuliginea*;

захворювання, спричинене *Uncinula*, наприклад, *Uncinula necator*;

іржа, така як:

захворювання, спричинене *Gymnosporangium*, наприклад, *Gymnosporangium sabinae*;

захворювання, спричинене *Hemileia*, наприклад, *Hemileia vastatrix*;

захворювання, спричинене *Phakopsora*, наприклад, *Phakopsora pachyrhizi* або *Phakopsora meibomia*;

захворювання, спричинене *Puccinia*, наприклад, *Puccinia recondita*;

захворювання, спричинене *Uromyces*, наприклад, *Uromyces appendiculatus*;

захворювання, спричинені *Oomycete*, такі як:

захворювання, спричинене *Bremia*, наприклад, *Bremia lactucae*;

захворювання, спричинені *Peronospora*, наприклад, *Peronospora pisi* або *P. brassicae*;

захворювання, спричинені *Phytophthora*, наприклад, *Phytophthora infestans*;

захворювання, спричинені *Plasmopara*, наприклад, *Plasmopara viticola*;

- захворювання, спричинені *Pseudoperonospora*, наприклад, *Pseudoperonospora humuli* або *Pseudoperonospora cubensis*;
- захворювання, спричинені *Pythium*, наприклад, *Pythium ultimum*;
- плямистість листя, плямистість листя огірків або хризантем, такі як:
- 5 захворювання, спричинені *Alternaria*, наприклад, *Alternaria solani*;
- захворювання, спричинені *Cercospora*, наприклад, *Cercospora beticola*;
- захворювання, спричинені *Cladosporium*, наприклад, *Cladosporium syciterypit*;
- захворювання, спричинені *Cochlio bolus*, наприклад, *Cochliobolus sativus*;
- захворювання, спричинені *Colletotrichum*, наприклад, *Colletotrichum lindemuthianum*;
- 10 захворювання, спричинені *Cycloconium*, наприклад, *Cycloconium oleaginum*;
- захворювання, спричинені *Diaporthe*, наприклад, *Diaporthe citri*;
- захворювання, спричинені *Elsinoe*, наприклад, *Elsinoe fawcettii*;
- захворювання, спричинені *Gloeosporium*, наприклад, *Gloeosporium laeticolor*;
- захворювання, спричинені *Glomerella*, наприклад, *Glomerella cingulata*;
- 15 захворювання, спричинені *Guignardia*, наприклад, *Guignardia bidwelli*;
- захворювання, спричинені *Leptosphaeria*, наприклад, *Leptosphaeria maculans*; *Leptosphaeria nodorum*;
- захворювання, спричинені *Magnaporthe*, наприклад, *Magnaporthe grisea*;
- захворювання, спричинені *Mycosphaerella*, наприклад, *Mycosphaerella graminicola*;
- 20 *Mycosphaerella arachidicola*; *Mycosphaerella fijiensis*;
- захворювання, спричинені *Phaeosphaeria*, наприклад, *Phaeosphaeria nodorum*;
- захворювання, спричинені *Pyrenophora*, наприклад, *Pyrenophora teres*;
- захворювання, спричинені *Ramularia*, наприклад, *Ramularia collo-cygni*;
- захворювання, спричинені *Rhynchosporium*, наприклад, *Rhynchosporium secalis*;
- 25 захворювання, спричинені *Septoria*, наприклад, *Septoria apii* або *Septoria lycopersici*;
- захворювання, спричинені *Typhula*, наприклад, *Typhula incarnata*;
- захворювання, спричинені *Venturia*, наприклад, *Venturia inaequalis*;
- захворювання коріння та стебел, такі як:
- захворювання, спричинені *Corticium*, наприклад, *Corticium graminearum*;
- 30 захворювання, спричинені *Fusarium*, наприклад, *Fusarium oxysporum*;
- захворювання, спричинені *Gaeumannomyces*, наприклад, *Gaeumannomyces graminis*;
- захворювання, спричинені *Rhizoctonia*, наприклад, *Rhizoctonia solani*;
- захворювання, спричинені *Tapesia*, наприклад, *Tapesia acuformis*;
- захворювання, спричинені *Thielaviopsis*, наприклад, *Thielaviopsis basicola*;
- 35 захворювання колосся і мітлоподібних суцвіть, такі як:
- захворювання, спричинені *Alternaria*, наприклад, *Alternaria* spp.;
- захворювання, спричинені *Aspergillus*, наприклад, *Aspergillus flavus*;
- захворювання, спричинені *Cladosporium*, наприклад, *Cladosporium* spp.;
- захворювання, спричинені *Claviceps*, наприклад, *Claviceps purpurea*;
- 40 захворювання, спричинені *Fusarium*, наприклад, *Fusarium culmorum*;
- захворювання, спричинені *Gibberella*, наприклад, *Gibberella zeae*;
- захворювання, спричинені *Monographella*, наприклад, *Monographella nivalis*;
- головня та тверда, мокра або смердюча головня, такі як:
- захворювання, спричинені *Sphacelotheca*, наприклад, *Sphacelotheca reiliana*;
- 45 захворювання, спричинені *Tilletia*, наприклад, *Tilletia caries*;
- захворювання, спричинені *Urocystis*, наприклад, *Urocystis occulta*;
- захворювання, спричинені *Ustilago*, наприклад, *Ustilago nuda*;
- плодова гниль та пліснява, такі як:
- захворювання, спричинені *Aspergillus*, наприклад, *Aspergillus flavus*;
- 50 захворювання, спричинені *Botrytis*, наприклад, *Botrytis cinerea*;
- захворювання, спричинені *Penicillium*, наприклад, *Penicillium expansum*;
- захворювання, спричинені *Sclerotinia*, наприклад, *Sclerotinia sclerotiorum*;
- захворювання, спричинені *Verticillium*, наприклад, *Verticillium albo-atrum*;
- захворювання насіння та захворювання, що передаються через ґрунт, такі як:
- 55 захворювання, спричинені *Fusarium*, наприклад, *Fusarium culmorum*;
- захворювання, спричинені *Phytophthora*, наприклад, *Phytophthora cactorum*;
- захворювання, спричинені *Pythium*, наприклад, *Pythium ultimum*;
- захворювання, спричинені *Rhizoctonia*, наприклад, *Rhizoctonia solani*;
- захворювання, спричинені *Sclerotium*, наприклад, *Sclerotium rolfsii*;
- 60 захворювання, спричинені *Microdochium*, наприклад, *Microdochium nivale*;

рак, відмирання верхівок, такі як:

захворювання, спричинені *Nectria*, наприклад, *Nectria galligena*;

захворювання, що характеризуються в'яненням, гниттям і припиненням росту, такі як:

захворювання, спричинені *Monilinia*, наприклад, *Monilinia laxa*;

5 бульбашковість листя або кучерявість листя, такі як:

захворювання, спричинені *Taphrina*, наприклад, *Taphrina deformans*;

відмирання деревних рослин, такі як:

еска, спричинене, наприклад, *Phaemoniella clamydospora*;

захворювання квітів та насіння, такі як:

10 захворювання, спричинені *Botrytis*, наприклад, *Botrytis cinerea*;

захворювання клубнів, такі як:

захворювання, спричинені *Rhizoctonia*, наприклад, *Rhizoctonia solani*.

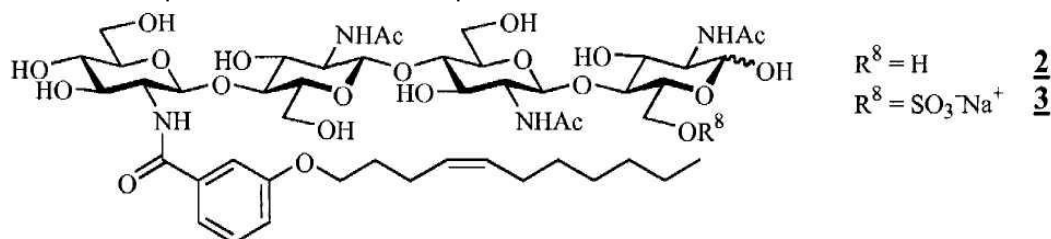
Фунгіцидна композиція згідно з даним винаходом може бути також застосована проти грибкових захворювань, схильних до росту на або поза деревиною. Термін "деревина" означає всі типи і види дерев та всі типи обробки цієї деревини, призначеної для будівництва, наприклад, тверде дерево, важка ДСП, ламінована 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.

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.

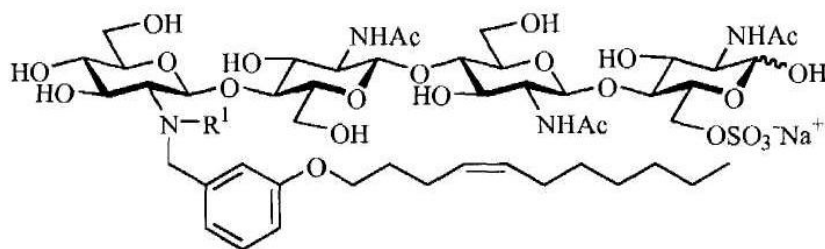
Доза активного матеріалу, що зазвичай наноситься для обробки згідно з даним винаходом в основному та переважно становить від 10 до 800 г/га, переважно від 50 до 300 г/га для нанесення при листовій обробці. Якщо є можливим поливне/крапельне нанесення або нанесення в борозну, то доза може бути нижчою,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

## 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.



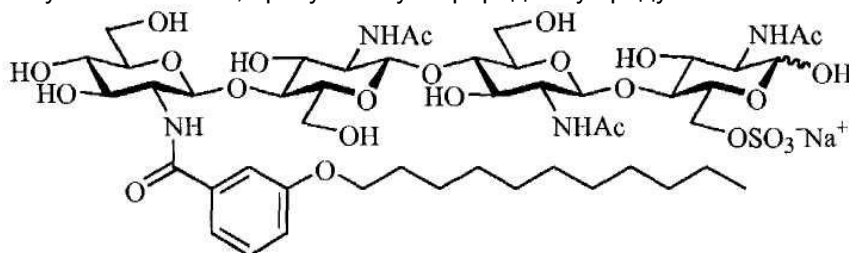
Також були синтезовані аналог 4, що містить мета-заміщену бензиламінову функцію, та N-ацетилований аналог 5, які роблять можливим відновлення загального заряду природного продукту. Ці аналоги були одержані послідовним сульфатуванням.



**4**  $R^1 = H$

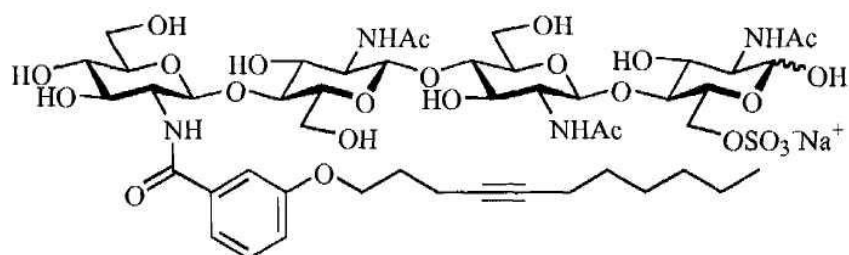
**5**  $R^1 = Ac$

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.



**6**

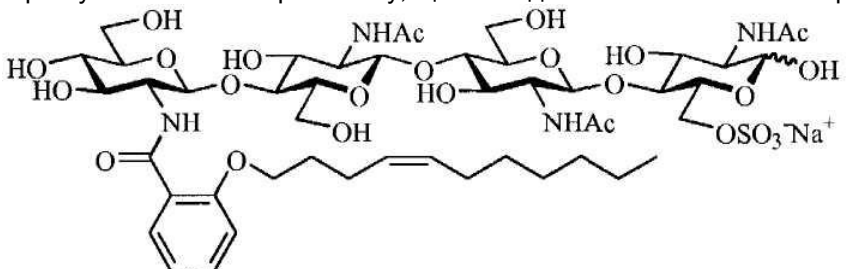
5



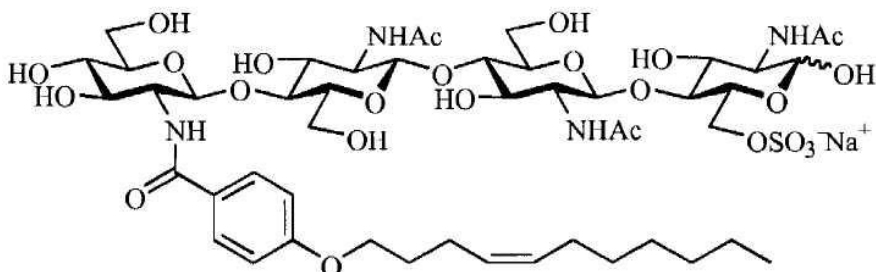
**7**

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.

10



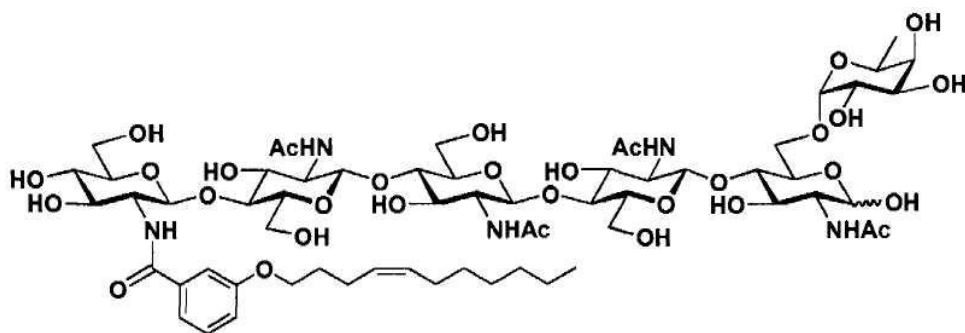
**8**



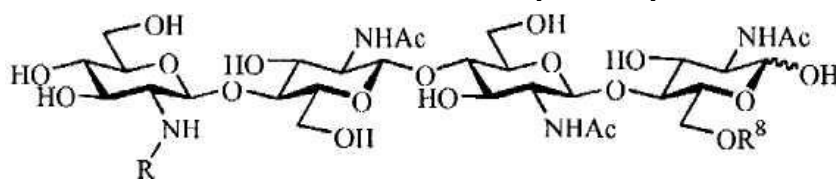
**9**

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

15

**10**

Базовими для біологічних тестів є наступні сполуки:

**11**  $R^8 = \text{SO}_3\text{Na}$   $R = \text{C16:1}\Delta 9\text{Z}$ **12**  $R^8 = \text{SO}_3\text{Na}$   $R = \text{C16:2}\Delta 2\text{E,9Z}$ 

### 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 тетра-JV-ацетилхітотентозу (Samain E., et al., Carbohydr. Res., 1997, 302, 35-42). Застосування *nodBC* з *Rhizobium meliloti* дозволяє приготувати три-JV-ацетилхітотетозу. Більше того, застосування додаткових генів, таких, як наприклад, *nodH* (ризобіальна сульфотрансфераза) або *nodL* (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 прийнятних 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, 2<sup>nd</sup> Edition, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2000 або in "Protective Groups in Organic Synthesis", T.W. Greene, P.G.M. Wuts, 3<sup>rd</sup> Edition, Wiley, New York, 1999.

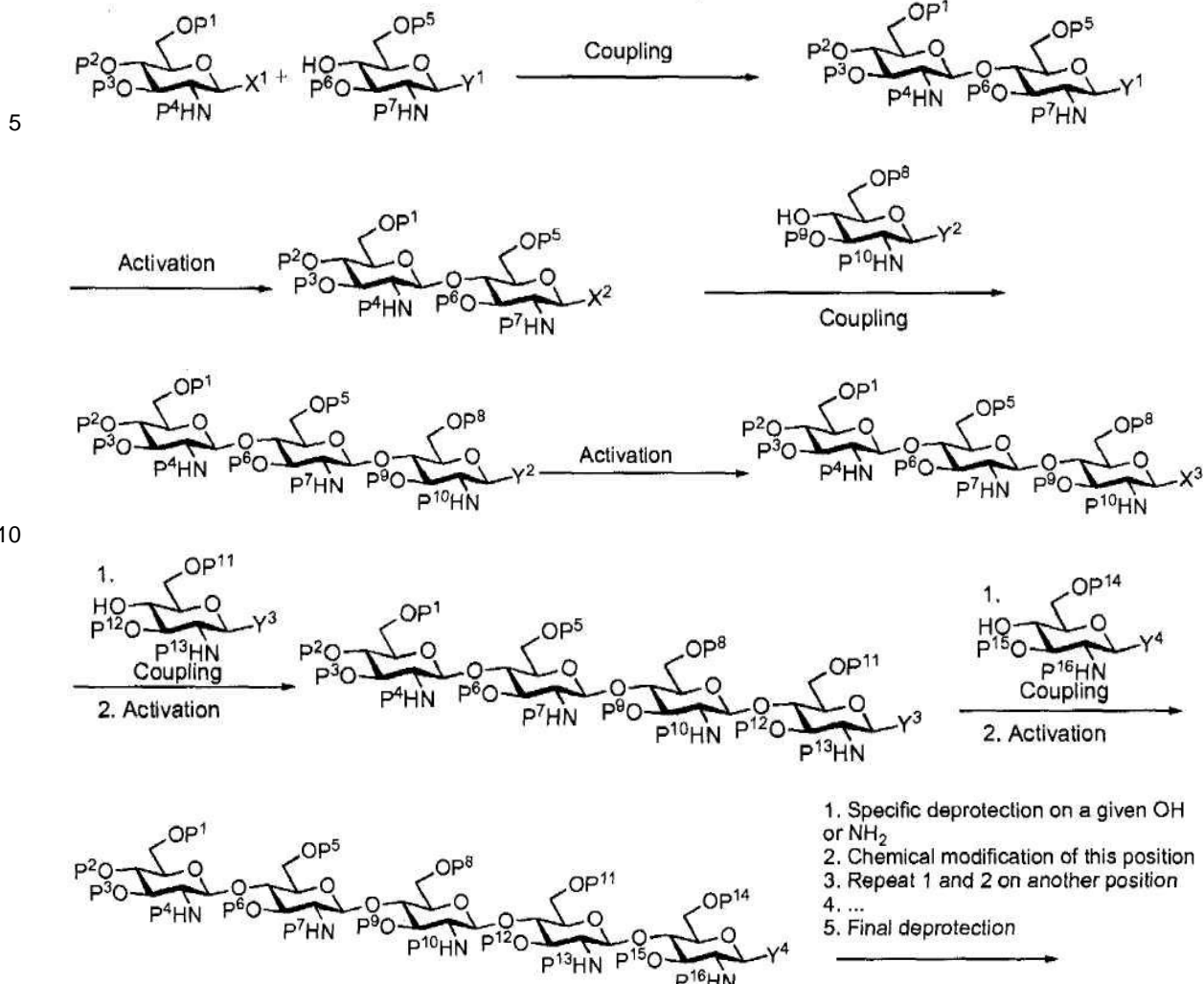
Скелети олігосахаридів можуть бути одержані шляхом контрольованої зборки моносахаридних будівельних блоків, коректно ховаючих вибрані протективні групи в бажаних положеннях. Таку зборку можна проводити згідно зі способами, що є класичними та стандартно використовуваними в галузі хімічного синтезу олігополісахаридів. 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, сульфоксидо, 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,  $P^XN$  в аміногрупах можуть також репрезентувати протективну групу, таку, як наприклад, фталімідна або тетрафлорофталімідна 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, сульфоксидо, 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 залишилися, 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,  $P^XN$  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).  $P^1$ - $P^{16}$  являють собою або тимчасові протективні групи або перманентно введену модифікацію, що є бажаними в остаточному скелеті, такі, як наприклад, ацилювання, алкілювання або гліколізування.  $X^2$ - $X^3$  являють собою аномерні здатні активізуватись збігаючи групи, такі, як наприклад, трихлорацетамідато-, О-пентил-, алкілтію-, арилтію-, сульфоксидо-, 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, трихлорацетамідато-, О-пентил-, алкілтію-, арилтію-, 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 активізуватись групу  $X^2$ , що дозволить з'єднати одержаний дисахарид з іншим моносахаридом. Активізування точно вибраної групи ( $Y^2$ ) дозволить ввести аномерну здатну активізуватись групу  $X^3$ , що дозволить з'єднати одержаний трисахарид з іншим моносахаридом. Активізування точно вибраної групи ( $Y^4$ ) дозволить ввести аномерну здатну активізуватись групу  $X^3$ , що дозволить з'єднати одержаний тетрасахарид з іншим моносахаридом, 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 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.

Надодати 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.

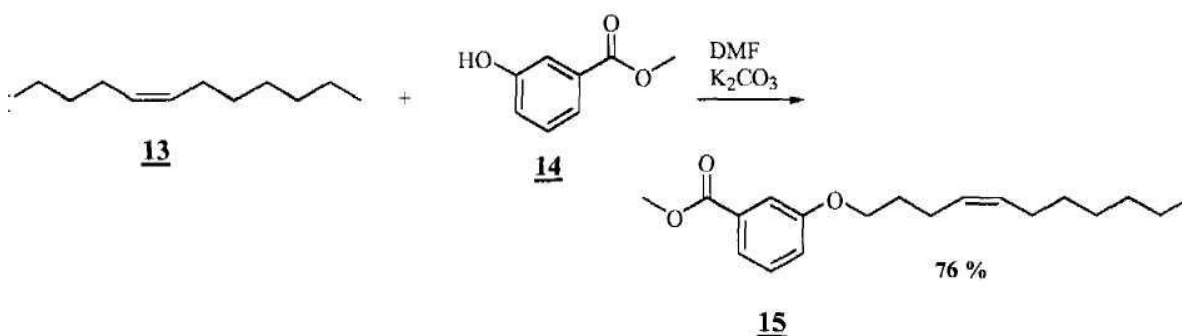
### III-2. СИНТЕЗУВАННЯ РІЗНИХ АРОМАТИЧНИХ ЛАНЦЮГІВ

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

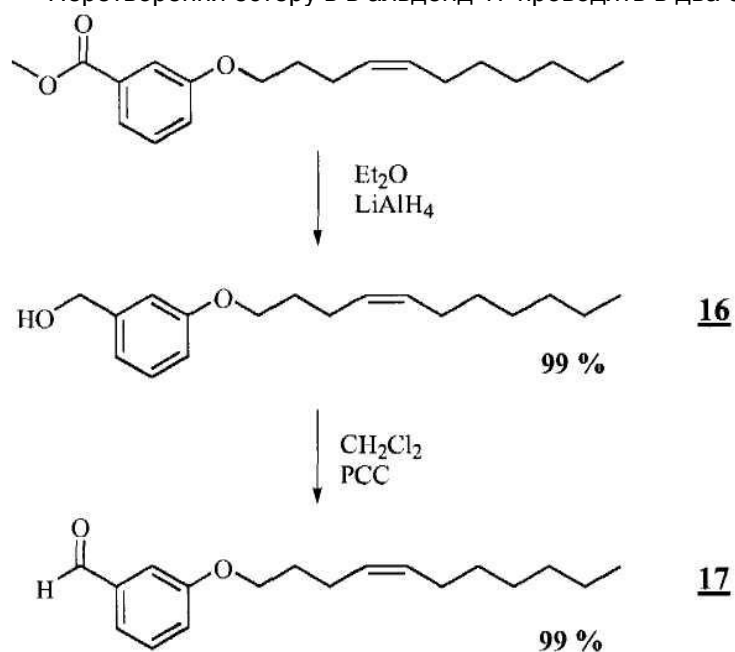
III-2.1. Синтези ароматичних ланцюгів, заміщених в мета-положенні ундек-4Z-енілоксиланцюгом

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

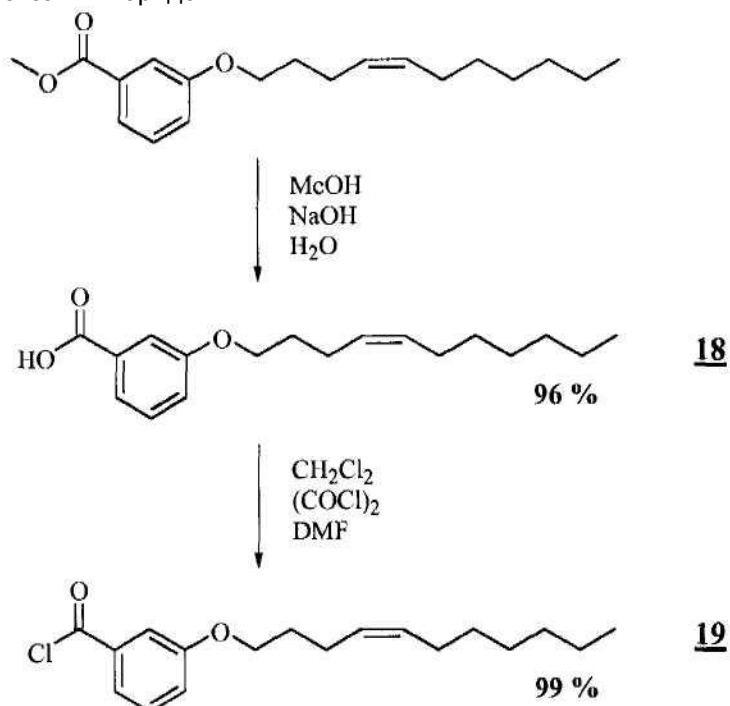
Щоб зробити це, 1-йодундек-4Z-ен 13 застосовують для алкілювання метил-3-гідроксибензоату. Естер 15 виділяють з виходом 76 %.



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

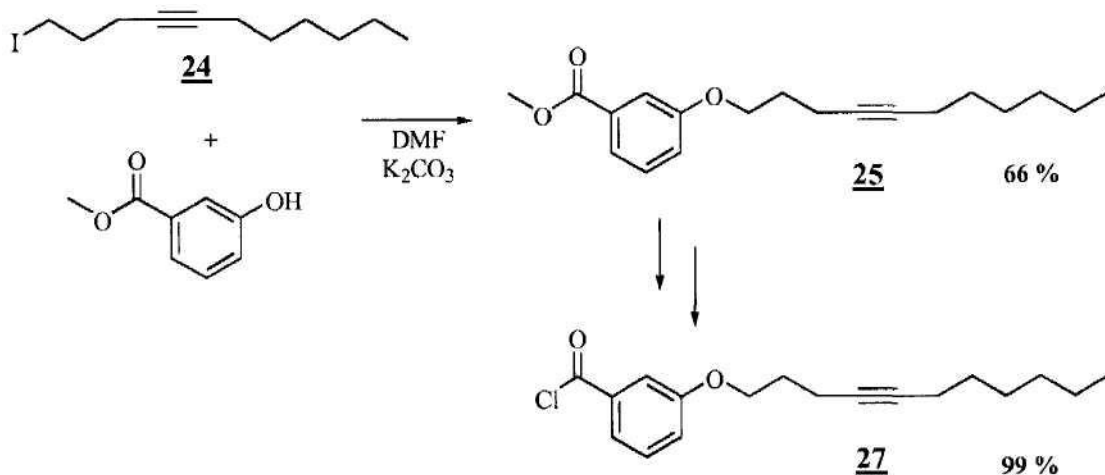
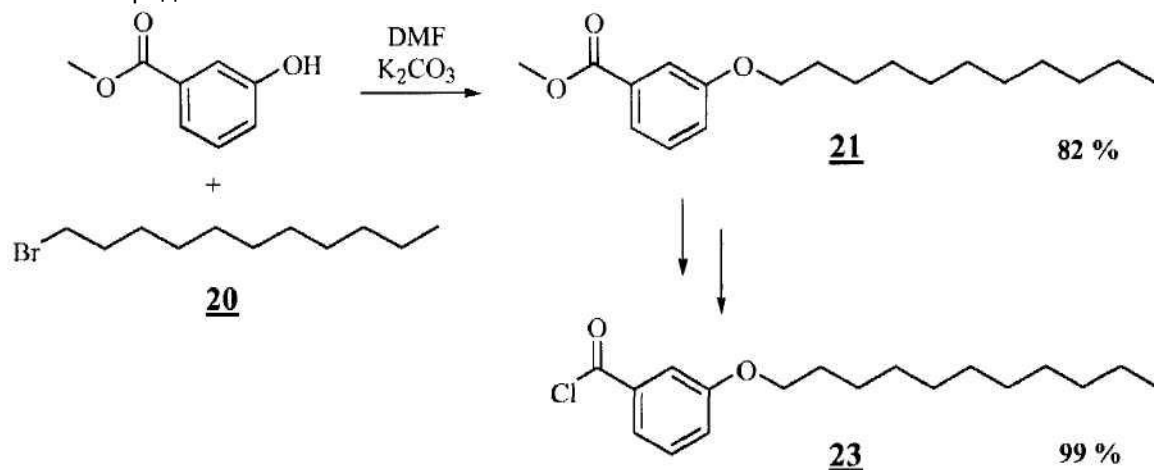


Крім того, ацилхлорид **19** одержують сапоніфікацією естеру **15**, яка завершується реакцією з оксалілхлоридом.



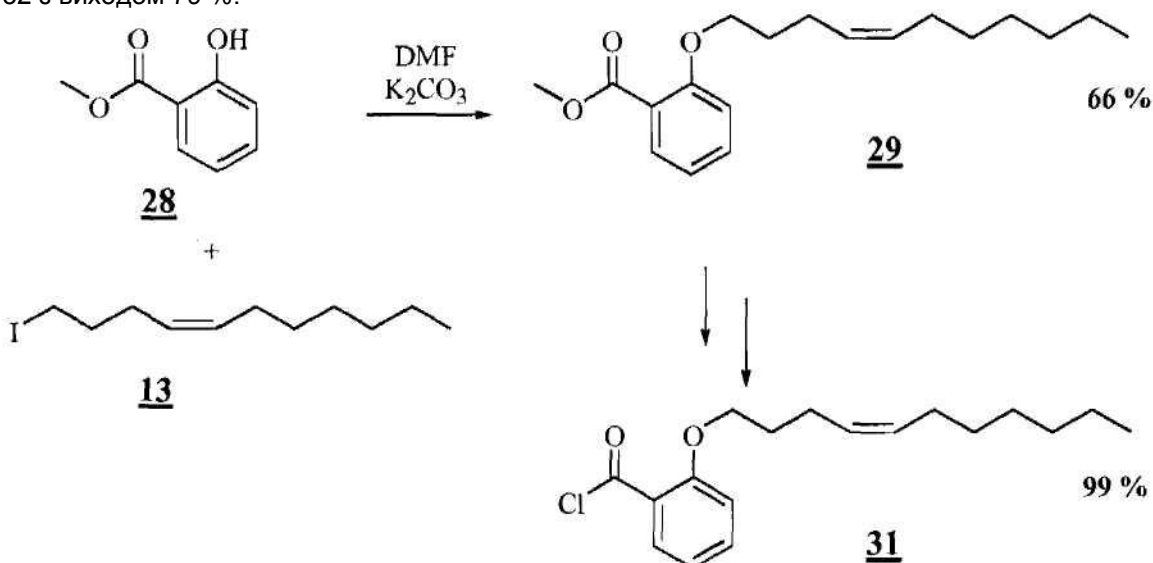
III-2.2. Синтез ароматичних ланцюгів, заміщених в мета-положенні ундеканілокси- та ундек-4-інілоксиланцюгами

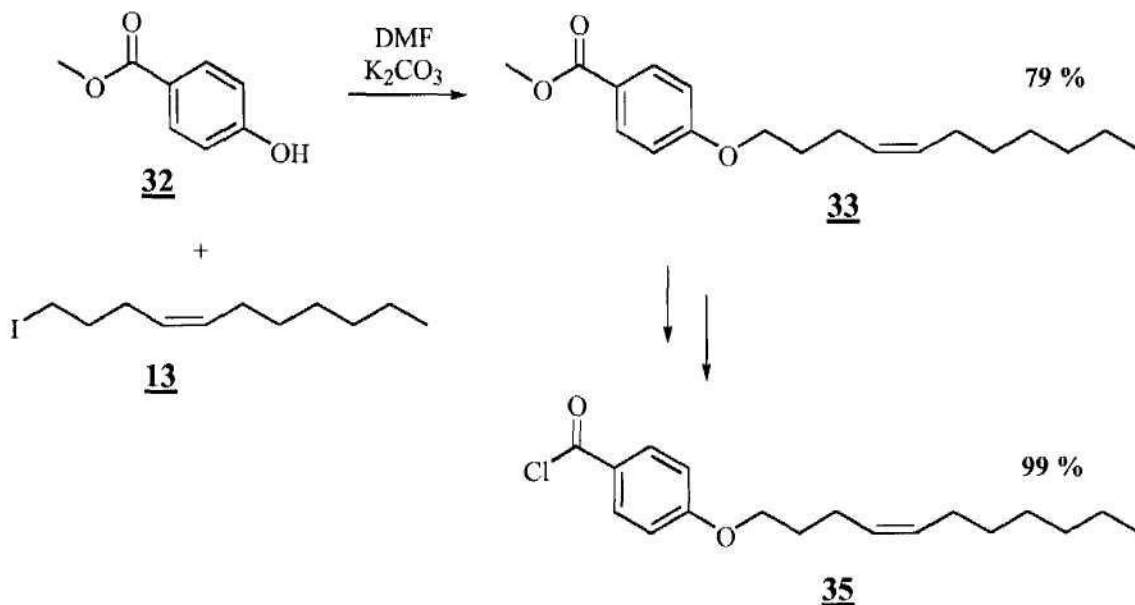
Та сама процедура з 1-бромундеканом або 1-йодундек-4-іном в безводному диметлформаміді (DMF), що завершується сапоніфікацією та формуванням хлориду, веде до кислих хлоридів 23 та 27.



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

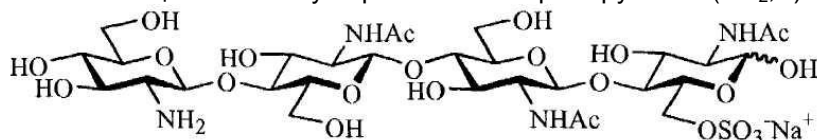
10 Кислі хлориди 31 та 35 одержують подібним чином з 29 та 33, які одержують як і в попередній процедурі за Вільямсом, з'єднуючи 1-йодундек-4Z-ен 13 з метил-2-гідроксибензоатом 28 (або метилсаліцилатом) з виходом 66 %, та з метил-4-гідроксибензоатом 32 з виходом 79 %.





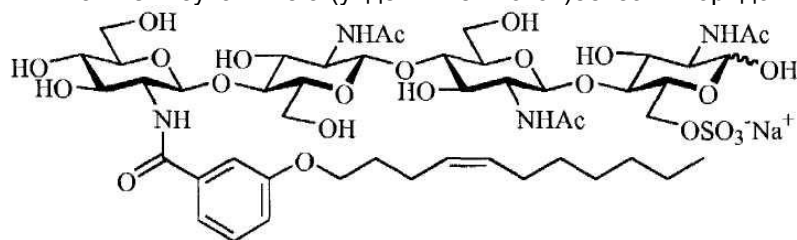
Сапоніфікації та перетворення в хлориди є кількісними в обох випадках.

III-3. N-ацилювання сульфатованого тетрамеру CO-IV(NH<sub>2</sub>,S) з різними бензоїлхлоридами



### CO-IV(NH<sub>2</sub>, S)

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



### 3

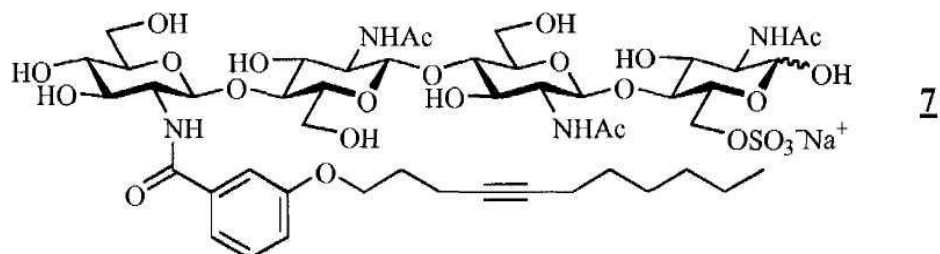
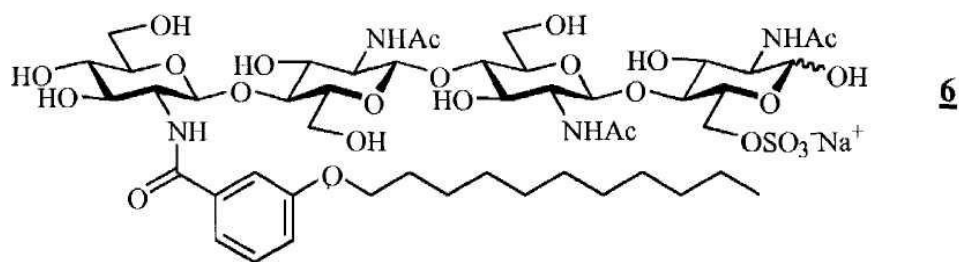
Зв'язування може бути здійснене шляхом розчинення стартового матеріалу в DMF-водній суміші в присутності кислого карбонату натрію. За цих умов ацилюються тільки вільні аміни. З 6 еквівалентами хлориду та після 18-ти годинної реакції досягається приблизно 60 % перетворення, але реакція є високо селективною.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

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.

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

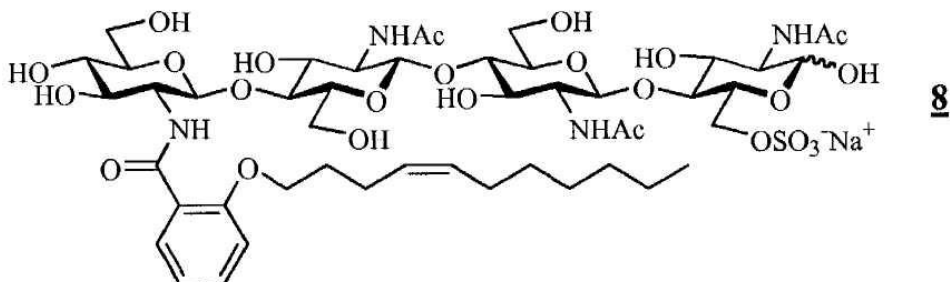
Повторюють ту ж саму процедуру, що й для попереднього похідного, а саме - розчинення в DMF-водній суміші та застосовують декілька еквівалентів хлориду.



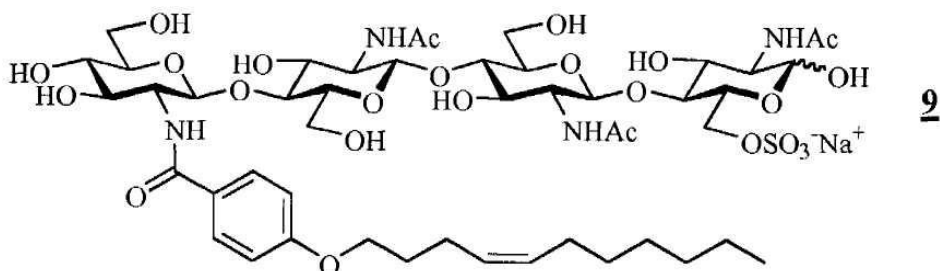
5 За цих умов отримують насичений аналог 6 з виходом 32 % (та 47 % перетворенням) та та аналог, що містить потрійний зв'язок 7 з виходом 31 % (та 70 % перетворенням). Чистоту продукту також перевіряють за допомогою рідинної хроматографії високої розрізняючої здатності (HPLC).

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

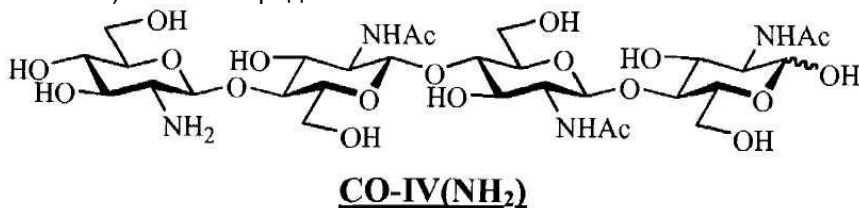
10 Для цих двох аналогів за допомогою адаптування схожого протоколу отримують 48 % вихід для пара-заміщеного 9. Для двох реакцій використовували 4 еквіваленти хлориду. Чистоту продукту також перевіряють за допомогою рідинної хроматографії високої розрізняючої здатності.



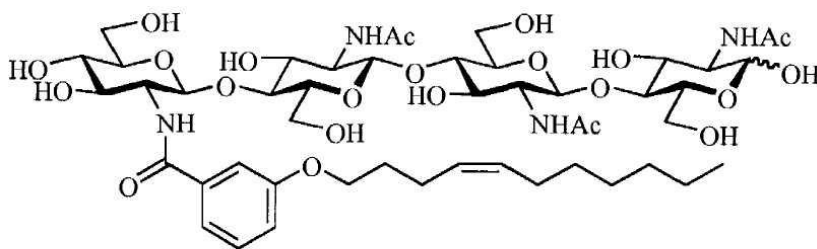
15



III-4. N-Ацилювання ненасиченого тетрамеру CO-IV(NH<sub>2</sub>) з 3-(ундек-4Z-енілокси)бензоїлхлоридом 19

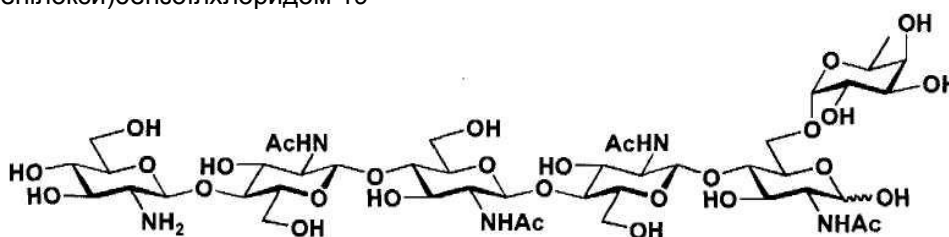


20

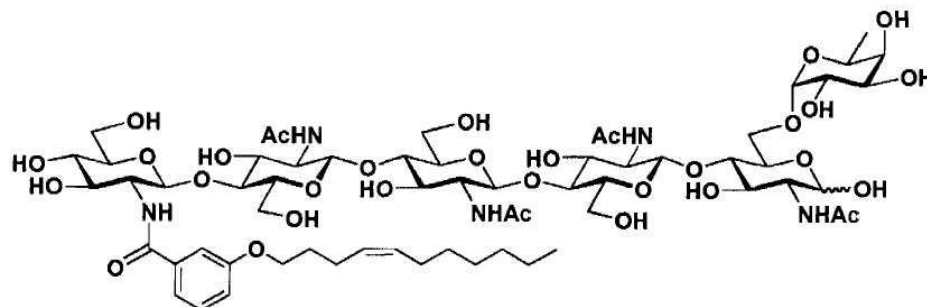
2

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 ( $\text{HCO}_3^-$ ). В кінці реакції реакційне середовище розводять сумішшю ацетонітрил/вода та очікувану сполуку очищують фільтруванням на смолі, пропускаючи через кислу смолу Dowex ( $\text{H}^+$ ), концентрують та відмивають твердий залишок з етилацетатом, а потім з водою. Таким чином виділяють 22 % очікуваного продукту 2.

III-5. N-ацилювання фукозильованого пентамеру  $\text{CO-V}(\text{NH}_2, \text{Fuc})$  з 3-(ундек-4Z-енілокси)бензоїлхлоридом 19

CO-V(NH<sub>2</sub>, Fuc)

10

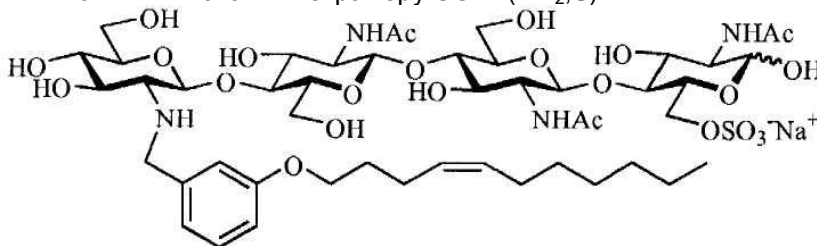
10

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 ( $\text{HCO}_3^-$ ).

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

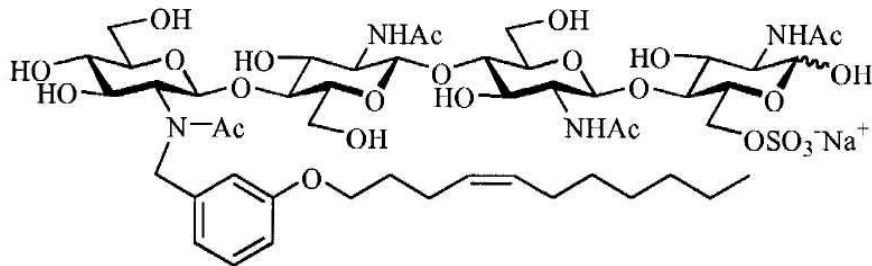
III-6. Відновне алкілювання сульфатованого тетрамеру з 3-(ундек-4Z-енілокси)бензоїлхлоридом

III-6.1. Алкілювання тетрамеру  $\text{CO-IV}(\text{NH}_2, \text{S})$

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



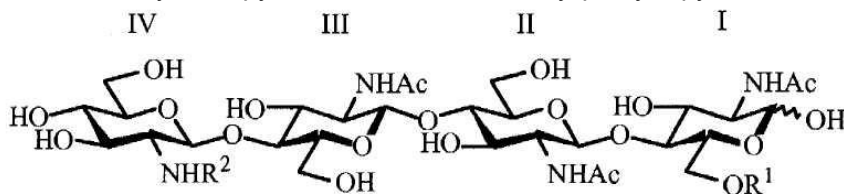
**5**

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)

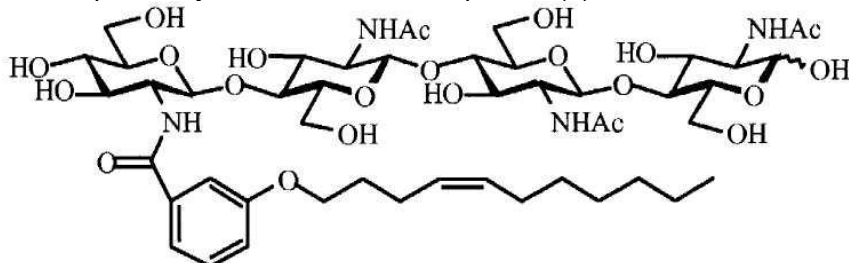
Для ароматичних похідних кільце нумерують згідно з офіційною номенклатурою.

Для опису спектру ЯМР для CO та LCO цукри нумерують, починаючи з відновного кінця:



Традиційна нумерація прийнята для кожного цукру.

2-ацетамід-4-O-{2-ацетамід-4-O-[2-ацетамід-2-дезоксид-4-O-(2-дезоксид-2-(N-3-(ундек-4Z-енілокси)бензоїл)аміно-β-D-глюкопіранозил)-β-D-глюкопіранозил]-2-дезоксид-β-D-глюкопіранозил}-2-дезоксид-D-глюкопіраноза (2)



7,2 мг CO-IV( $NH_2$ ) розчинили в 200  $\mu$ л води та 500  $\mu$ л диметилформаміду, а потім нагріли до 40 °C. Потім додали 36 мг смоли Dowex 1x2-100 ( $HCO_3^-$ ) і 160  $\mu$ л розчину 19 в дистильованій тетрагідрофолевій кислоті (THF) (26  $\mu$ моль). 108 мг смоли  $HCO_3^-$  та 480  $\mu$ л розчину 19 в дистильованій THF (78  $\mu$ моль) додавали в три порції впродовж 48 годин. Реакційне середовище розводили 3 мл суміші ацетонітрил/вода 1/1, збирали реакційне середовище, залишаючи смолу, а потім фільтрували через бавовняну вату, щоб видалити завантажені намістини смоли. Фільтрати пропустили через смолу Dowex 50x8-100 ( $H^+$ ), а потім концентрували, здійснюючи промивання залишку етилацетатом, а потім водою. Одержали 2 мг білого порошку, тобто, вихід становив 22 %.

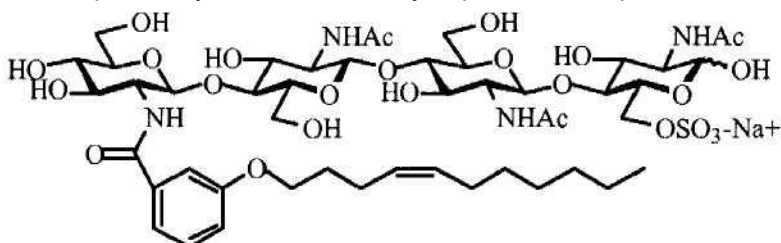
$^1H$  ЯМР (400 МГц, 20/1 DMSO- $d_6$ /D $_2$ O)  $\delta$  (проміле):

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,  $J_{1,2}=2.3$  Гц, H-1 $\alpha'$ ), 4.52 (d, 1H,  $J=8.3$  Гц, H-1 $\beta^{IV}$ ), 4.42 (d, 0.3H,  $J=8.0$  Гц, H-1 $\beta^I$ ), 4.33 (2d, 2H,  $J=8.3$ Hz, H-1 $\beta^{II,III}$ ), 3.98 (t, 2H,  $J=6.0$  Гц, ArOCH $_2$ -CH $_2$ ), 3.78-3.05 (m, 24H, H інших цукрів), 2.16 (dt, 2H,  $J=5.8$  та  $J=6.7$  Гц, CH $_2$ -CH=CH), 1.97 (dt, 2H,  $J=6.0$  та  $J=6.2$  Гц, CH=CH-CH $_2$ ), 1.81/1.81/1.79 (3s, 9H, 3 COCH $_3$ ), 1.80-1.72 (m, 2H, ArOCH $_2$ -CH $_2$ -CH $_2$ ), 1.28-1.13 (m, 8H, 4 CH $_2$ ), 0.81 (t, 3H, CH $_3$ ,  $J=6.5$  Гц).

Мас-спектр;

Позитивна електроспрейїонізація (ESI)  $m/z=1183.5$   $[M+Na]^+$

2-ацетамід-4-О-[2-ацетамід-4-О-[2-ацетамід-2-дезоксид-4-О-(2-дезоксид-2-(N-3-(ундек-4Z-енілокси)бензоїл)аміно-β-D-глюкопіранозил)-β-D-глюкопіранозил]-2-дезоксид-β-D-глюкопіранозил]-2-дезоксид-6-О-сульфо-β-D-глюкопіранозид, сіль натрію (3)



15 15 мг CO-IV(NH<sub>2</sub>,S) (17 μмоль) розчинили в 100 мл води та 250 мл диметилформаміду. Потім додали 3 мг бікарбонату натрію (34 μмоль) і 20 мл розчину 19 в THF при концентрації 0,25 г/мл (16,4 μмоль). Реакційне середовище нагрівали до 60 °C 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 осадку, тобто, вихід становив 33 %.

<sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-CD<sub>3</sub>OD (1/2)) δ (проміле):

7.48 та 7.41 (m, 2 H, ArH-2 та ArH-6), 7.36 (dd, 1 H, ArH-5, J<sub>5,6</sub> 7.7 Гц та J<sub>5,4</sub> 8.1 Гц), 7.07 (ddd, 1 H, ArH-4, J<sub>4,2</sub>≈J<sub>4,6</sub> 1.4 Гц), 5.41 (m, 2 H, CH=CH), 5.03 (d, 0.8 H, H-1α', J<sub>1α',2</sub> 3.2 Гц), 4.68-4.59-4.50 (3 d, 3 H, H-1β<sup>I,II,IV</sup>, J<sub>1β,2</sub> 8.4 Гц, 8.5 Гц та 8.7 Гц), 4.56 (d, 0.2 H, H-1β', J<sub>1β,2</sub> 1.1 Гц), 4.25-3.30 (m, 26 H, CH<sub>2</sub>-OAr, інші H цукрів), 2.25 (td, 2 H, CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>, J 6.7 Гц та J 6.2 Гц), 2.10-1.90 (m, 11 H, CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub> та 3 CH<sub>3</sub>CO), 1.83 (tt, 2 H, ArO-CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, J 6.7 Гц), 1.35-1.20 (m, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>), 0.88 (m, 3 H, CH<sub>3</sub>)

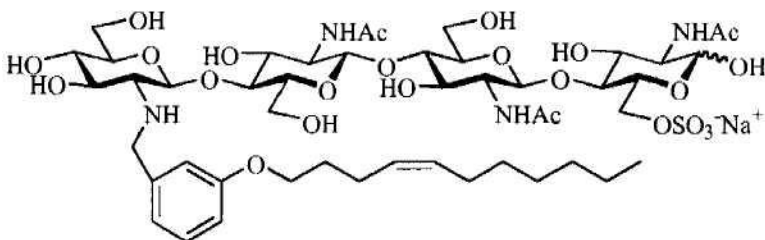
Мас-спектр:

Негативна ESI m/z=1139.4 [M-Na]<sup>-</sup>

UV: 289 нм

Флуоресценція: λ<sub>ex</sub>: 289 нм; λ<sub>em</sub>: 345 нм

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



11 мг CO-IV(NH<sub>2</sub>,S) (12 μмоль) 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 °C 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 pH, після чого одержаний матеріал співвипаровували двічі з метанолом. Залишок білого осадку 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 %.

<sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-CD<sub>3</sub>OD (2/1)) δ (проміле):

7.31 (dd, 1 H, ArH-5, J<sub>4,5</sub> 8.2 Гц та J<sub>5,6</sub> 7.8 Гц), 7.02 (m, 2 H, ArH-2 та ArH-6), 6.90 (dd, 1 H, ArH-4, J<sub>4,6</sub> 2.3 Гц), 5.51 (m, 2 H, CH=CH), 5.08 (d, 0.8 H, H-1α', J<sub>1α,2</sub> 3.1 Гц), 4.67 (m, 2.2 H, H-1β<sup>I,II,III</sup>), 4.47 (d, 1 H, H-1β<sup>IV</sup>, J<sub>1β,2</sub> 8.0 Гц), 4.06 (t, 2 H, CH<sub>2</sub>-OAr, J 6.3 Гц), 3.94 (s, 2 H, NH-CH<sub>2</sub>-Ar), 4.25-3.45 (m, 23 H, інші H цукрів), 2.45 (dd, 1 H, H<sub>2</sub><sup>IV</sup>, J<sub>1β,2</sub>≈J<sub>2,3</sub> 8.8 Гц), 2.31-2.12 (2 m, 4 H, CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>),

2.07-2.04-2.01 (3 s, 9 H, 3 CH<sub>3</sub>CO), 1.89 (tt, 2 H, ArO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH, J 6.9 Гц), 1.45-1.25 (m, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>), 0.97 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>, J 6.8 Гц)

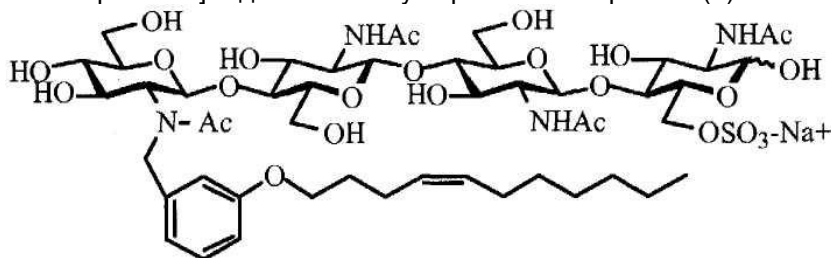
<sup>13</sup>C ЯМР (50 МГц, DMSO-CD<sub>3</sub>OD (2/1)) δ (проміле):

172 (3 CH<sub>3</sub>CO), 160 (ArC-3), 132-131-130 (ArC-1, ArC-5, CH=CH), 122 (ArC-6), 115 (ArC-2, ArC-4), 105 (C-1β<sup>I,III,IV</sup>), 98 (C-1β'), 92 (C-1α'), 82-53 (21 C цукрів та Ar-CH<sub>2</sub>-NH), 68 (CH<sub>2</sub>-OAr), 33-23 (10 CH<sub>2</sub> та 3 CH<sub>3</sub>CO), 14 (CH<sub>3</sub>)

Мас-спектр:

Негативна ESI nVz=1125.4 [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)бензил)ацетамід-β-D-глюкопіранозил)-β-D-глюкопіранозил]-2-деокси-β-D-глюкопіранозил]-2-деокси-6-О-сульфо-D-глюкопіранози (5)



20 мг бікарбонату натрію та 15 μмоль 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 смолу Dowex 50×8-100 Н+. Суміш фільтрували та до фільтрату додали смолу 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 %.

<sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-CD<sub>3</sub>OD (2/1)) δ (проміле):

7.25-7.18 (2 t, 1 H, ArH-5, J<sub>5,4</sub> 7.8 Гц та J<sub>5,6</sub> 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<sub>1α2</sub> 3.4 Гц), 4.75-4.35 (m, 3.4 H, H-1β<sup>I,III,IV</sup>), 4.30-4.05 (m, 2 H, H-6a,b'), 4.00-3.30 (m, 25 H, інші H цукрів та CH<sub>2</sub>-OAr), 3.80 (s, 2 H, NAc-CH<sub>2</sub>-Ar), 2.90 (m, 1 H, H-2<sup>IV</sup>), 2.23-2.03 (2 m, 4 H, CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>), 1.99-1.90 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>CO), 1.80 (tt, 2 H, ArO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH, J 6.9 Гц), 1.35-1.20 (m, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>), 0.87 (m, 3 H, CH<sub>3</sub>)

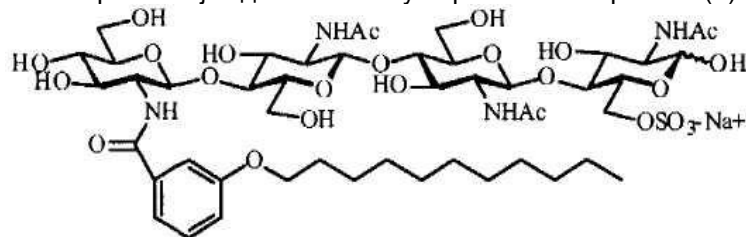
<sup>13</sup>C ЯМР (50 МГц, DMSO-CD<sub>3</sub>OD (2/1)) δ (проміле):

176 (CH<sub>3</sub>CON), 174-173-173 (3 CH<sub>3</sub>CO), 161 (ArC-3), 141 (ArC-1), 132-130-129-127 (ArC-2, ArC-4, ArC-5, ArC-6, CH=CH), 103 (3 C-1β<sup>I,III,IV</sup>), 100 (C-1β'), 92 (C-1α'), 82-50 (24 C цукрів, Ar-CH<sub>2</sub>-NH та CH<sub>2</sub>-OAr), 33-23 (10 CH<sub>2</sub> та 3 CH<sub>3</sub>CO), 14 (CH<sub>3</sub>)

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-(ундеканоїлокси)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(NH<sub>2</sub>,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 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 %.

<sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-CD<sub>3</sub>OD (1/3)) δ (проміле):

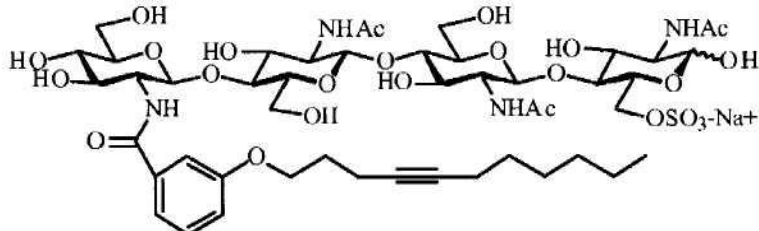
7.44 (m, 2 H, ArH-2 та ArH-6), 7.39 (dd, 1 H, ArH-5, J<sub>5,4</sub>≈J<sub>5,6</sub> 7.9 Гц), 7.10 (ddd, 1 H, ArH-4, J<sub>4,6</sub>≈J<sub>4,2</sub> 2.1 Гц), 5.05 (d, 0.7 H, H-1α', J<sub>1α2</sub> 3.0 Гц), 4.70-4.40 (m, 3.3 H, H-1β<sup>I,III,IV</sup>), 4.22 (m, 1 H, H-

6 $\alpha'$ ), 4.10-3.20 (m, 24 H, CH<sub>2</sub>-OAr та інші H цукру), 2.03-1.99-1.96 (3 s, 9 H, CH<sub>3</sub>CO), 1.80 (m, 2 H, ArO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.35-1.25 (m, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>), 0.92 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>, J 6.5 Гц)

Мас-спектр:

Негативна ESI m/z=1141.5 [M-Na]-

- 5 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- $\beta$ -D-глюкопіранозил]- $\beta$ -D-глюкопіранозил]-2-деокси- $\beta$ -D-глюкопіранозил}-2-деокси-6-О-сульфо-О-глюкопіранози (7)



- 10 14 мг CO-IV(NH<sub>2</sub>,S) (16  $\mu$ моль) розчинили в 100 мл води та 250 мл диметилформаміду. Потім додали 5 мг бікарбонату натрію (60  $\mu$ моль), а зати́м 25 мл розчину 27 в THF при концентрації 190 мг/мл (16  $\mu$ моль). Реакційне середовище нагрівали до 601 °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
- 15 E/M/W (4/1/1). Таким чином виділили 5,7 мг очікуваного продукту у вигляді білого осаду, тобто, вихід становив 31 %.

<sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-CD<sub>3</sub>OD (1/2))  $\delta$  (проміле):

- 7.43 (m, 2 H, ArH-2 та ArH-6), 7.37 (dd, 1 H, ArH-5, J<sub>5,4</sub> 8.1 Гц та J<sub>5,6</sub> 8.0 Гц), 7.10 (ddd, 1 H, ArH-4, J<sub>4,2</sub>≈J<sub>4,6</sub> 2.0 Гц), 5.04 (d, 0.7 H, H-1 $\alpha'$ , J<sub>1 $\alpha$ 2</sub> 3.3 Гц), 4.65-4.59 (2 d, 2 H, H-1  $\beta^{II,III}$ , J<sub>1 $\beta$ 2</sub> 8.4 Гц та J<sub>1 $\beta$ 2</sub> 8.5 Гц), 4.54 (d, 0.3 H, H-1 $\beta'$ , J<sub>1 $\beta$ 2</sub> 7.9 Гц), 4.49 (d, 1 H, H-1 $\beta^{IV}$ , J<sub>1 $\beta$ 2</sub> 8.7 Гц), 4.23 (dd, 1 H, H-6 $\alpha'$ , J<sub>6 $\alpha$ 6 $\beta$</sub>  11.1 Гц та J<sub>6 $\alpha$ 5</sub> 3.7 Гц), 4.12 (t, 2 H, CH<sub>2</sub>-OAr, J 6.2 Гц), 4.10-3.40 (m, 21 H, інші H цукрів), 2.35-2.13 (2 m, 4 H, CH<sub>2</sub>-C=C-CH<sub>2</sub>), 2.02-1.98-1.96 (3 s, 9 H, 3 CH<sub>3</sub>CO), 1.92 (m, 2 H, ArO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.45-1.25 (m, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>, J 6.7 Гц)

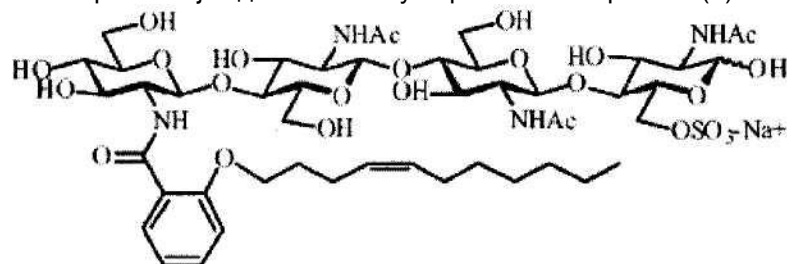
<sup>13</sup>C ЯМР (62.5 МГц, DMSO-CD<sub>3</sub>OD (1/2))  $\delta$  (проміле):

- 25 173 (3 CH<sub>3</sub>CO), 170 (NCOAr), 158 (ArC-3), 137 (ArC-1), 131 (ArC-5), 121 (ArC-6), 119 (ArC-4), 115 (ArC-2), 103 (C- $\beta^{II,III,IV}$ ), 96 (C-1 $\beta'$ ), 92 (C-1 $\alpha'$ ), 82-50 (20 C цукрів, C $\equiv$ C та CH<sub>2</sub>-OAr), 33-16 (7 CH<sub>2</sub> та 3 CH<sub>3</sub>CO), 15 (CH<sub>3</sub>)

Мас-спектр:

Негативна ESI m/z=1137.1 [M-Na]-

- 30 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- $\beta$ -D-глюкопіранозил]- $\beta$ -D-глюкопіранозил]-2-деокси- $\beta$ -D-глюкопіранозил}-2-деокси-6-О-сульфо-D-глюкопіранози (8)



- 35 10 мг CO-IV(NH<sub>2</sub>,S) (11  $\mu$ моль) розчинили в 100 мл води та 250 мл диметилформаміду. Додали ще 2 мг бікарбонату натрію (24  $\mu$ моль), а потім 15  $\mu$ л розчину 31 в THF при концентрації 115 мг/мл (6  $\mu$ моль). Реакційне середовище нагрівали до 60 °C та 105  $\mu$ л розчину хлориду та 6 мг бікарбонату натрію додали в сім порцій протягом 18 годин. Після концентрування залишок очищали шляхом його перенесення в DCM/метанол (5/1) на капілярну кварцеву колонку, причому сильно його розводили, для того, щоб видалити ліпідний ланцюг.
- 40 Елюцію здійснювали з E/M/W (9/2/1).

Таким чином виділили 6,2 мг білого осаду, тобто, вихід становив 48 % (але конверсія тільки 50 %).

<sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-CD<sub>3</sub>OD (1/2))  $\delta$  (проміле):

- 45 7.99 (dd, 1 H, ArH-6, J<sub>6,5</sub> 7.5 Гц та J<sub>6,4</sub> 1.8 Гц), 7.55 (ddd, 1 H, ArH-4, J<sub>4,3</sub> 8.3 Гц та J<sub>4,5</sub> 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-1 $\alpha'$ , J<sub>1 $\alpha$ 2</sub> 3.0 Гц), 4.70-4.60-4.53 (4 d накладений, 3.6 H, H-1  $\beta^{I,II,III,IV}$ ), 4.20-3.40 (m, 25 H, інші H цукрів та CH<sub>2</sub>-OAr),

2.33-2.11 (2 m, 4 H, CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>), 2.03-2.01-2.00 (3 s, 9 H, 3 CH<sub>3</sub>CO), 2.05 (m, 2 H, ArO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) 1.50-1.20 (m, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>), 0.94 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>, J 6.8 Гц)

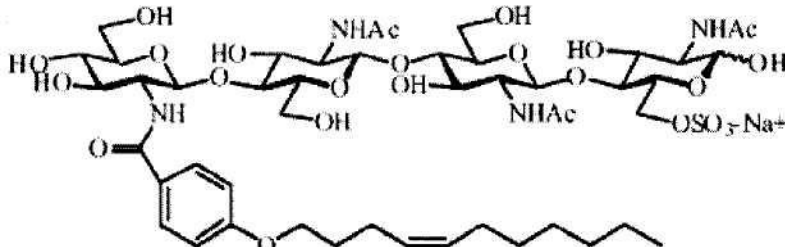
<sup>13</sup>C ЯМР (62.5 МГц, DMSO-CD<sub>3</sub>OD (1/2)) δ (проміле):

172 (3 CH<sub>3</sub>CO), 171 (NCOAr), 158 (ArC-1), 133 (ArC-4, CH=CH), 129 (ArC-6), 122 (ArC-5), 114 (ArC-3), 103 (C-1 β<sup>I,II,III,IV</sup>), 96 (C-1β'), 92 (C-1α'), 82-50 (усі інші С цукрів та CH<sub>2</sub>OAr), 33-24 (7 CH<sub>2</sub> та 3 CH<sub>3</sub>CO), 15 (CH<sub>3</sub>)

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(NH<sub>2</sub>,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 %).

<sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-CD<sub>3</sub>OD (1/2)) δ (проміле):

7.89 (d, 2 H, ArH-2 та ArH-6, J<sub>2,3</sub>≈J<sub>6,5</sub> 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<sub>1α2</sub> 3.1 Гц), 4.69-4.55-4.50 (4 d накладений, 3.6 H, H-1 β<sup>I,II,III,IV</sup>), 4.30-3.40 (m, 23 H, інші Н цукрів), 4.10 (t, CH<sub>2</sub>-OAr, J 6.3 Гц), 2.28-2.09 (2 m, 4 H, CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>), 2.02-1.99-1.97 (3 s, 9 H, 3 CH<sub>3</sub>CO), 1.89 (m, 2 H, ArO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.45-1.25 (m, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>), 0.93 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>, J 7.0 Гц)

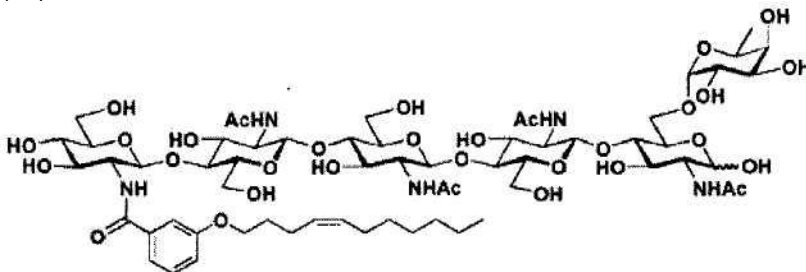
<sup>13</sup>C ЯМР (62.5 МГц, DMSO-CD<sub>3</sub>OD (1/2)) δ (проміле):

172 (3 CH<sub>3</sub>CO), 169 (NCOAr), 163 (ArC-1), 132-130-129 (ArC-2, ArC-6, CH=CH), 115 (ArC-3, ArC-5), 103 (C-1 β<sup>I,II,III,IV</sup>), 97 (C-1β'), 92 (C-1α'), 83-50 (усі інші С цукрів та CH<sub>2</sub>OAr), 33-23 (7 CH<sub>2</sub> та 3 CH<sub>3</sub>CO), 15 (CH<sub>3</sub>)

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]-деокси-β-D-глюкопіранозил]-2-деокси-6-О-(α-L-фукопіранозил)-D-глюкопіраноза (10)



Фукозильний пентамер CO-V(NH<sub>2</sub>, Fuc) (7.3 мг, 6.4 μмоль) розчиняли в H<sub>2</sub>O (140 мл), а потім додавали диметилформамід (350 мл), суміш довели до 30 °C. Потім додавали смолу Dowex 1×2-100 (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 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 H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>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 H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>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

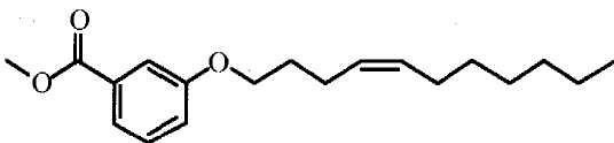
50×8-100 (H<sup>+</sup>), а потім об'єднували і концентрували. Залишок послідовно промивали EtOAc (3×1 мл), потім H<sub>2</sub>O (3×1 мл), а потім розчиняли в H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN (1/1, 10 мл), нагріваючи до 56 °С та обробляючи ультразвуком. Після цього розчин ліофілізували, очікуваний продукт одержували у вигляді білого порошку (2.5 мг, 28 %).

Стартовий матеріал, затриманий кислотою смолою, потім елюювали (2,3 мг, 31 %), використовуючи водний розчин амонію (H<sub>2</sub>O, 2 %).

<sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>/D<sub>2</sub>O 20/1) δ (проміле):

7.43-7.30 (m, 3 H, ArH-2, ArH-6 та ArH-5); 7.05 (m, 1 H, ArH-4); 5.45-5.32 (m, 2 H, CH=CH); 4.84 (d, 0.8H, J<sub>1,2</sub>=1.9 Гц, H-1α'); 4.66 (d, 0.8H, J<sub>1,2</sub><1.0 Гц, H-1Fuc-GlcNAcα), 4.65 (d, 0.2H, J<sub>1,2</sub><1.0 Гц, H-1Fuc-GlcNAcβ), 4.52 (d, H, J=8.5 Гц, H-1β<sup>IV</sup>), 4.45 / 4.35 / 4.33 (4d, 4H, J=8.5 Гц, H-1β<sup>II-IV</sup>), 4.42 (d, 0.2H, J=7.0 Гц, H-1β'); 3.99 (t, 2H, J=6.1 Гц, ArOCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 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 Гц, CH<sub>2</sub>-CH=CH), 1.82/1.81/1.81/1.79 (4s, 121-1, 4 COCH<sub>2</sub>), 1.80-1.72 (171, 2 H1 ArOCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.31-1.15 (m, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>), 1.08 (d, 0.6H, J<sub>5,6</sub>=6.9 Гц, H-6Fuc-GlcNAcβ), 1.05 (d, 2.4H, J<sub>5,6</sub>=6.5 Гц, H-6Fuc-GlcNAcα), 0.82 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>, J=6.5 Гц).

метил 3-(ундек-42-енілокси)бензоат (15)



850 мг 14 (6,15 ммол) та 900 мг K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (6,51 ммол) додавали до 1.7 г 13 (6,07 ммол) в безводному диметилформаміді (20 мл). Реакцію проводили протягом 4 години при 90 °С, 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 %.

<sup>1</sup>H ЯМР (250 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ (проміле):

7.60 (ddd, 1 H, ArH-6, J<sub>6,5</sub> 8.0 Гц та J<sub>6,4</sub>~J<sub>6,2</sub> 0.5 Гц), 7.52 (dd, 1 H, ArH-2, J<sub>2,4</sub> 3.0 Гц), 7.31 (dd, 1 H, ArH-5, J<sub>5,4</sub> 8.0 Гц), 7.07 (ddd, 1 H, ArH-4), 5.38 (m, 2 H, CH=CH), 3.98 (t, 2 H, CH<sub>2</sub>-OAr, J 6.3 Гц), 3.89 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 2.22-1.99 (2 m, 4 H, CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>), 1.83 (tt, 2 H, ArO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH, J 6.8 Гц), 1.55-1.20 (m, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>), 0.84 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>, J 7.5 Гц)

<sup>13</sup>C ЯМР (62.5 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ (проміле):

131-129-128 (C-5, CH=CH), 122 (C-6), 120 (C-4), 115 (C-2), 66 (CH<sub>2</sub>-OAr), 52 (CH<sub>3</sub>O), 32-22 (7 CH<sub>2</sub>), 14 (CH<sub>3</sub>)

Мас-спектр:

Позитивна ESI m/z=327.2 [M + Na]<sup>+</sup>

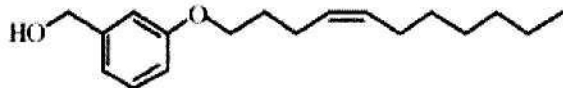
Розраховано з високою точністю для C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>Na: 327.193614, Found : 327.193200

Елементарний аналіз:

	розраховане	знайдене
C	74.96	74.68
H	9.27	9.37
O	15.77	15.79

Інфрачервоний (см<sup>-1</sup>): 2970-2950-2927-2858-1726-1586-1446-1288-1228-756

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



Додають 35 мг літій-алюміній гідриду (922 μмол) до 140 мг 15 (460 μмол) 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 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та концентрування виділили 127 мг безбарвної олії, тобто, вихід становить 99 %.

<sup>1</sup>H ЯМР (250 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ (проміле):

7.18 (dd, 1 H, ArH-5, J<sub>5,6</sub> 8.0 Гц та J<sub>5,4</sub> 8.3 Гц), 6.84 (m, 2 H, ArH-2 та ArH-4), 6.75 (dd, 1 H, ArH-4, J<sub>4,2</sub> 2.9 Гц), 5.32 (m, 2 H, CH=CH), 4.58 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>OH), 3.89 (t, 2 H, CH<sub>2</sub>-OAr, J 6.3 Гц), 2.16-1.95 (2 m, 4 H, CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>), 1.76 (tt, 2 H, ArO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH, J 6.8 Гц), 1.45-1.18 (m, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>), 0.84 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>, J 6.3 Гц)

<sup>13</sup>C ЯМР (62.5 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ (проміле):

159 (C-3), 142 (C-1), 131-130-128 (C-5, CH=CH), 119 (C-6), 114 (C-4), 113 (C2), 67 (CH<sub>2</sub>-OAr), 65 (CH<sub>2</sub>OH), 32-23 (7 CH<sub>2</sub>), 14 (CH<sub>3</sub>)

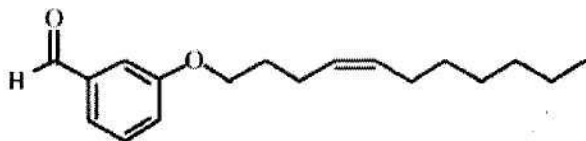
Мас-спектр:

Позитивна ESI  $m/z=299.2$   $[M+Na]^+$

Розраховано з високою точністю  $C_{18}H_{28}O_2Na$ : 299.198700, знайдено: 299.199250

Інфрачервоний ( $cm^{-1}$ ): 3329, 3005, 2940, 2925, 2855, 1669, 1602, 1452, 1264

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



5

10 мл безводного DCM та потім 190 мг PCC (881  $\mu$ мол) додали над аргоном до 120 мг спирту 16 (434  $\mu$ мол), 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 %.

10

$^1H$  ЯМР (250 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (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,  $CH_2-OAr$ ,  $J$  6.3 Гц), 2.21-1.99 (2 m, 4 H,  $CH_2-CH=CH-CH_2$ ), 1.84 (tt, 2 H,  $ArO-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH$ ,  $J$  6.8 Гц), 1.40-1.15 (m, 8 H, 4  $CH_2$ ), 0.84 (t, 3 H,  $CH_3$ ,  $J$  6.6 Гц)

15

$^{13}C$  ЯМР (62.5 МГц,  $CDCl_3$ ) (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 ( $CH_2-OAr$ ), 52 ( $CH_3O$ ), 32-23 (7  $CH_2$ ), 14 ( $CH_3$ )

Мас-спектр:

20

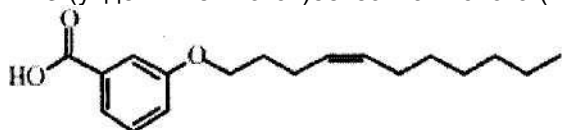
Хімічна іонізація (CI) 1 % розчин в DCM

Чіткий пік десорбції

$M+1=275$

Інфрачервоний ( $cm^{-1}$ ): 3005-2940-2927-2855-2723-1700-1599-1452-1263-787

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



25

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 %.

30

$^1H$  ЯМР (200 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (проміле):

10.00-9.00 (bd, 1 H,  $CO_2H$ ), 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,  $CH_2-OAr$ ,  $J$  6.3 Гц), 2.21-2.00 (2 m, 4 H,  $CH_2-CH=CH-CH_2$ ), 1.85 (tt, 2 H,  $ArO-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH$ ,  $J$  6.8 Гц), 1.35-1.05 (m, 8 H, 4  $CH_2$ ), 0.85 (t, 3 H,  $CH_3$ ,  $J$  6.5 Гц)

35

$^{13}C$  ЯМР (50 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (проміле):

172 ( $CO_2H$ ), 159 (C-3), 131-130-130-128 (C-1, C-5, CH=CH), 121-122 (C-4, C-6), 115 (C-2), 67 ( $CH_2-OAr$ ), 32-23 (7  $CH_2$ ), 14 ( $CH_3$ )

Мас-спектр:

40

Негативна ESI  $m/z=289.1$   $[M-H]^-$

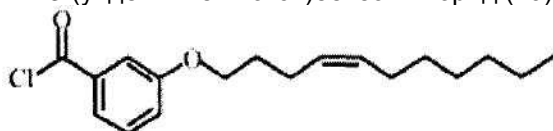
Розраховано з високою точністю для  $C_{18}H_{25}O_3$ : 289.180370, знайдене : 289.180730

Елементарний аналіз:

	розраховане	знайдене
C	74.45	74.29
H	9.02	9.01

Інфрачервоний ( $cm^{-1}$ ): 2970-2950-2925-2854-1695-1585-1286-757

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



45

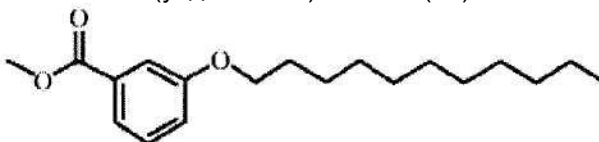
1 мл оксалілхлориду (11.5 ммол) та дві краплини безводного диметилформаміду додали над аргоном до 100 мг висушеного толуолом 18 (345  $\mu$ мол), розчинили в 20 мл безводного

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 %.

<sup>1</sup>H ЯМР (250 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ (проміле):

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

метил 3-(ундекілокси)бензоат (21)



350 мг 14 (2.30 ммол) та 330 мг K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.39 ммол) додавали до 554 мг 1-бромундекану (2.35 ммол) в безводному диметилформаміді (7 мл). Реакцію проводили протягом 16 години при 90 °C, 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 %.

<sup>1</sup>H ЯМР (200 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ (проміле):

7.62 (m, 1 H, ArH-6), 7.55 (m, 1 H, ArH-2), 7.34 (dd, 1 H, ArH-5, J<sub>5,4</sub> 8.1 Гц та J<sub>5,6</sub> 1.1 Гц), 7.10 (ddd, 1 H, ArH-4, J 4.6 2.8 Гц та J<sub>4,2</sub> 0.8 Гц), 4.00 (t, 2 H, CH<sub>2</sub>-OAr, J 6.6 Гц), 3.92 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 1.80 (tt, 2 H, ArO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, J 6.6 Гц та J 6.4 Гц), 1.52-1.20 (m, 16 H, 8 CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>, J 6.7 Гц)

<sup>13</sup>C ЯМР (62.5 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ (проміле):

167 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 159 (C-3), 131 (C-1), 129 (C-5), 122 (C-6), 120 (C-4), 115 (C-2), 68 (CH<sub>2</sub>-OAr), 52 (CH<sub>3</sub>O), 32-23 (9 CH<sub>2</sub>), 14 (CH<sub>3</sub>)

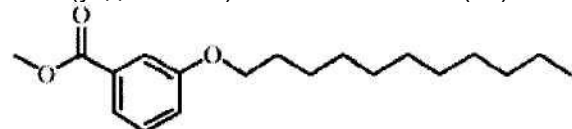
Мас-спектр:

Позитивна ESI m/z=329.2 [M+Na]<sup>+</sup>

Розраховано з високою точністю C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>Na: 329.209264, знайдено: 329.207940

Інфрачервоний (см<sup>-1</sup>): 2950-2925-2854-1727-1586-1446-1287-1228-756

3-(ундекілокси)бензойна кислота (22)



600 л 1 N розчину гідроксиду натрію (600 μмол) порціями додавали до 112 мг 21 (366 μмол) 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 %.

<sup>1</sup>H ЯМР (250 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ (проміле):

7.70 (d, 1 H, ArH-6, J<sub>6,5</sub> 7.8 Гц), 7.62 (m, 1 H, ArH-2), 7.38 (dd, 1 H, ArH-5, J<sub>5,4</sub> 8.0 Гц), 7.16 (dd, 1 H, ArH-4, J<sub>4,2</sub> 2.1 Гц), 4.02 (t, 2 H, CH<sub>2</sub>-OAr, J 6.5 Гц), 1.99 (tt, 2 H, ArO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, J 6.6 Гц), 1.55-1.20 (m, 16 H, 8 CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>, J 6.5 Гц)

<sup>13</sup>C ЯМР (62.5 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ (проміле):

171 (CO<sub>2</sub>H), 159 (C-3), 130 (C-1), 129 (C-5), 122 (C-6), 121 (C-4), 115 (C-2), 68 (CH<sub>2</sub>-OAr), 32-23 (9 CH<sub>2</sub>), 14 (CH<sub>3</sub>)

Мас-спектр:

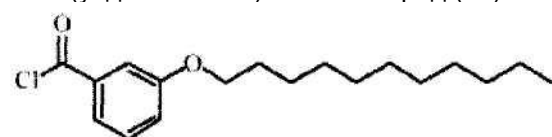
Негативна ESI m/z=291.2 [M-H]<sup>-</sup>

Розраховано з високою точністю C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>: 291.196020, знайдено: 291.196560

Інфрачервоний (см<sup>-1</sup>): 2950-2920-2850-2700-2400-1680-1603-1455-1420-1312-1247-757

Точка плавлення: 88 °C

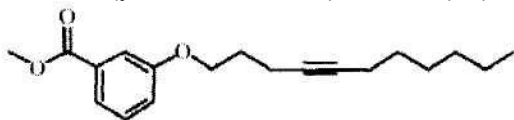
3-(ундекапілокси)бензоїлхлорид (23)



1 мл оксалілхлориду (11.5 ммол) та дві краплини безводного диметилформаміду додали над аргонем до 93 мг висушеної толуолом кислоти 22 (318 μмол), 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-інілокси)бензоат (25)



325 мг 14 (2.14 ммол) та 300 мг  $K_2CO_3$  (2.17 ммол) додавали до 600 мг 24 (2.16 ммол) в безводному диметилформаміді (7 мл). Реакцію проводили протягом 6 години при 90 °С, реакційне середовище концентрували, промивали DCM та потім внесли у воду. одержали 639 мг жовтої олії та хроматографували на силікагелі в пентан/етилацетаті (50/1). Виділили 429 мг жовтої олії, тобто, вихід становить 66 %.

$^1H$  ЯМР (200 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (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 Гц та  $J_{5,6}$  7.8 Гц), 7.11 (ddd, 1 H, ArH-4,  $J_{4,6}$  2.4 Гц 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 (m, 8 H, 4  $CH_2$ ), 0.88 (t, 3 H,  $CH_3$ ,  $J$  6.7 Гц)

$^{13}C$  ЯМР (62.5 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (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 ( $CH_3$ )

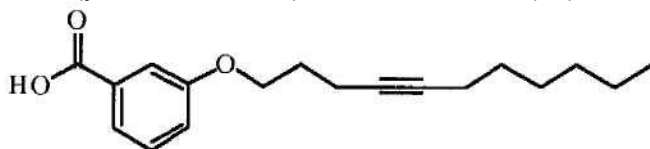
Мас-спектр:

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

Розраховано з високою точністю  $C_{19}H_{26}O_3Na$ : 325.177964, знайдено: 325.178070

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

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



300  $\mu$ л 1 N розчину гідро хлориду натрію (300  $\mu$ мол) порціями додали до 48 мг 25 (157  $\mu$ мол) в метанолі (2 мл). Розчин зрошували протягом 1 години 30 хвилин. Після випаровування розчинника реакційне середовище підкислювали 0,5 N HCl та екстрагували з DCM. Одержали 45 мг блідожовтої олії, тобто, вихід становить 99 %.

$^1H$  ЯМР (250 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (проміле):

11.00-10.00 (bd, 1 H,  $CO_2H$ ), 7.72 (d, 1 H, ArH-6,  $J_{6,5}$  7.7 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,  $CH_2-C=C-CH_2$ ), 1.99 (tt, 2 H,  $ArO-CH_2-CH_2-CH_2-C=C$ ,  $J_{6,5}$  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,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (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 ( $CH_3$ )

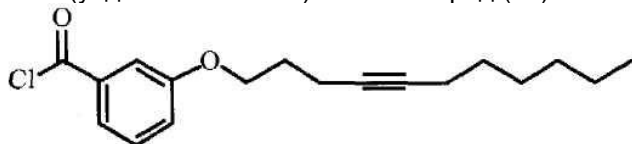
Мас-спектр:

негативна ESI  $m/z=287.1$   $[M-H]^-$

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

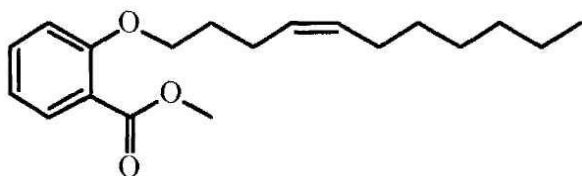
Інфрачервоний ( $cm^{-1}$ ): 2954-2929-2855-2700-2400-1690-1592-1452-1414-1288-1247-756

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



850  $\mu$ л оксалілхлориду (9,74 ммол) та дві краплі безводного диметилформаміду додавали в середовищі аргону до 80 мг висушеної толуолом кислоти 26 (278  $\mu$ мол), розчиняли в 17 мл безводного DCM. Середовище перемішували при кімнатній температурі протягом двох годин, а потім сонцентрували до одержання 85 мг жовтої олії, тобто, вихід становить 99 %.

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



88 мг 28 (578  $\mu\text{мол}$ ) та 77 мг  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (557  $\mu\text{мол}$ ) додавали до 140 мг 13 (500  $\mu\text{мол}$ ) в безводному диметилформаміді (2 мл). Через 8 годин після реакції при 90 °C, реакційне середовище концентрували, переносили в DCM та потім промивали водою. Одержали 137 мг жовтої олії та хроматографували на силікагелі в пентан/етилацетаті (40/1). Виділили 100 мг жовтої олії, тобто, вихід становить 66 %.

$^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (проміле):

7.79 (dd, 1 H, ArH-6,  $J_{6,5}$  8.1 Гц та  $J_{6,4}$  1.9 Гц), 7.43 (ddd, 1 H, ArH-4,  $J_{4,3}$  8.5 Гц,  $J_{4,5}$  7.3 Гц), 6.94 (m, 2 H, ArH-5 та ArH-3), 5.40 (m, 2 H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 4.02 (t, 2 H,  $\text{CH}_2\text{-OAr}$ ,  $J_{6,3}$  Гц), 3.89 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.28-2.01 (2 m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH-CH}_2$ ,  $J_{6,6}$  Гц), 1.89 (tt, 2 H,  $\text{ArO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $J_{6,6}$  Гц), 1.50-1.16 (m, 8 H, 4  $\text{CH}_2$ ), 0.86 (t, 3 H,  $\text{CH}_3$ ,  $J_{6,6}$  Гц)

$^{13}\text{C}$  ЯМР (62.5 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (проміле):

167 (C=O), 158 (C-2), 133 (C-4), 131 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ), 128 (C-6), 120 (C-1), 119 (C-5), 113 (C-3), 68 ( $\text{CH}_2\text{-OAr}$ ), 52 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 32-22 (7  $\text{CH}_2$ ), 14 ( $\text{CH}_3$ )

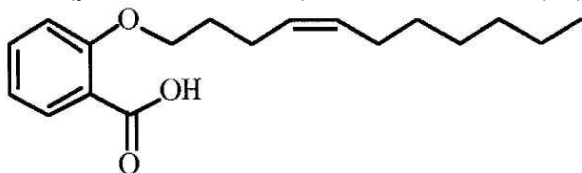
Мас-спектр:

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

Розраховано з високою точністю для  $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Na}$ : 327.193914, знайдено: 327.192560

інфрачервоний ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3000-2962-2925-2855-1734-1601-1491-1456-1305-1250-754

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



500  $\mu\text{л}$  1 N розчину гідроксиду натрію (500  $\mu\text{мол}$ ) порціями додавали до 80 мг 29 (263  $\mu\text{мол}$ ) 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 становить 99 %.

$^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (проміле):

12.00-10.00 (bd, 1 H,  $\text{CO}_2\text{H}$ ), 8.16 (dd, 1H, ArH-6,  $J_{6,5}$  7.8 Гц та  $J_{6,4}$  1.9 Гц), 7.54 (ddd, 1 H, ArH-4,  $J_{4,3}$  8.4 Гц 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,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 4.24 (t, 2 H,  $\text{CH}_2\text{-OAr}$ ,  $J_{6,4}$  Гц), 2.25 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH-CH}_2$ ), 1.97 (m, 4 H,  $\text{ArO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}=\text{CH-CH}_2$ ), 1.35-1.10 (m, 8 H, 4  $\text{CH}_2$ ), 0.84 (t, 3 H,  $\text{CH}_3$ ,  $J_{6,6}$  Гц)

$^{13}\text{C}$  ЯМР (62.5 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (проміле):

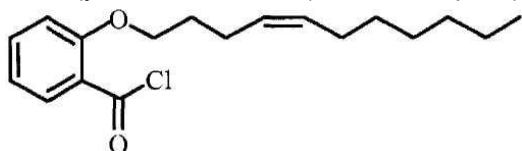
165 ( $\text{CO}_2\text{H}$ ), 157 (C-2), 135 (C-4), 134-132 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ), 127 (C-6), 122 (C-5), 117 (C-1), 112 (C-3), 69 ( $\text{CH}_2\text{-OAr}$ ), 32-22 (7  $\text{CH}_2$ ), 14 ( $\text{CH}_3$ )

Мас-спектр:

Негативна ESI  $m/z=289.2$  [ $\text{M-H}$ ] $^-$

Розраховано з високою точністю для  $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{O}_3$ : 289.180370, знайдено: 289.179060

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

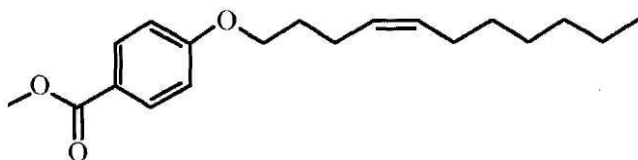


800  $\mu\text{л}$  оксалілхлориду (9.17 ммол) та дві краплі безводного диметилформаміду додали над аргонем до 76 мг висушеної толуолом кислоти 30 (262  $\mu\text{мол}$ ), розчиняли в 15 мл безводного DCM. Середовище перемішували при кімнатній температурі протягом двох годин та потім концентрували до одержання 80 мг жовтої олії, тобто, вихід становить 99 %.

$^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (проміле):

7.97 (dd, 1 H, ArH-6,  $J_{6,5}$  7.9 Гц 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,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 3.95 (t, 2 H,  $\text{CH}_2\text{-OAr}$ ,  $J_{6,3}$  Гц), 2.20-1.90 (2 m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH-CH}_2$ ), 1.79 (tt, 2 H,  $\text{ArO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}$ ,  $J_{6,6}$  Гц), 1.20-1.09 (m, 8 H, 4  $\text{CH}_2$ ), 0.76 (t, 3 H,  $\text{CH}_3$ ,  $J_{6,7}$  Гц)

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



90 мг 32 (590  $\mu\text{mol}$ ) та 81 мг  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (590  $\mu\text{mol}$ ) додавали до 150 мг 13 (535  $\mu\text{mol}$ ) в безводному диметилформаміді (2 mL). Реакція тривала 7 години при 90 °C, після чого реакційне середовище концентрували, переносили в DCM та потім промивали 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 становить 79 %.

$^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (проміле):

7.97 (d, 2 H, ArH-2 та ArH-6,  $J_{6,5}\sim J_{2,3}$  8.8 Гц), 6.89 (d, 2 H, ArH-3 та ArH-5), 5.39 (m, 2 H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 3.99 (t, 2 H,  $\text{CH}_2\text{-OAr}$ ,  $J$  6.3 Гц), 3.88 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.22-2.00 (2 m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH-CH}_2$ ), 1.84 (tt, 2 H,  $\text{ArO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $J$  6.8 Гц), 1.40-1.12 (m, 8 H, 4  $\text{CH}_2$ ), 0.85 (t, 3 H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  6.6 Гц)

$^{13}\text{C}$  ЯМР (62.5 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (проміле):

167 (C=O), 163 (C-4), 131 (C-2 та C-6), 130-128 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ), 122 (C-1), 114 (C-5 та C-3), 67 ( $\text{CH}_2\text{-OAr}$ ), 52 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 32-23 (7  $\text{CH}_2$ ), 14 ( $\text{CH}_3$ )

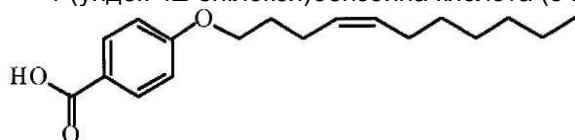
Мас-спектр:

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

Розраховано з високою точністю для  $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{Na}$ : 327.193914, знайдено: 327.192630

інфрачервоний ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3000-2962-2925-2855-1720-1607-1511-1435-1279-1254-846

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



550  $\mu\text{L}$  1 N розчину гідроксиду натрію (550  $\mu\text{mol}$ ) порціями додавали до 109 мг 33 (358  $\mu\text{mol}$ ) в метанолі (4 mL). Розчин зрошували протягом 20 годин. Після випаровування розчинника реакційне середовище підкисляли 0.5 N  $\text{HCl}$  та екстрагували DCM. Одержали 102 мг білого осаду, тобто, вихід становить 98 %.

$^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_2$ )  $\delta$  (проміле):

12.00-11.00 (bd, 1 H,  $\text{CO}_2\text{H}$ ), 8.07 (d, 2 H, ArH-2 та ArH-6,  $J_{2,3}\sim J_{6,5}$  8.5 Гц), 6.94 (d, 2 H, ArH-3 та ArH-5), 5.42 (m, 2 H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 4.03 (t, 2 H,  $\text{CH}_2\text{-OAr}$ ,  $J$  6.3 Гц), 2.26-2.03 (2 m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH-CH}_2$ ), 1.88 (tt, 2 H,  $\text{ArO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $J$  6.8 Гц), 1.40-1.10 (m, 8 H, 4  $\text{CH}_2$ ), 0.89 (t, 3 H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  6.6 Гц)

$^{13}\text{C}$  ЯМР (62.5 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (проміле):

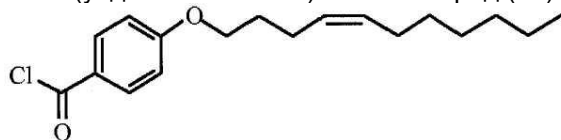
172 ( $\text{CO}_2\text{H}$ ), 164 (C-4), 132 (C-2 та C-6), 131-128 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ), 121 (C-1), 114 (C-3 та C-5), 67 ( $\text{CH}_2\text{-OAr}$ ), 32-22 (7  $\text{CH}_2$ ), 14 ( $\text{CH}_3$ )

Мас-спектр:

негативна ESI  $m/z=289.2$  [ $\text{M-H}$ ] $^-$

Розраховано з високою точністю для  $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{O}_3$ : 289.180370, знайдено: 289.178710

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



1 mL оксалілхлориду (11.5 ммол) та дві краплини безводного диметилформаміду додали над аргеном до 101 мг висушеної толуолом кислоти 34 (348  $\mu\text{mol}$ ), розчинили в 18 mL безводного DCM. Середовище перемішували при кімнатній температурі протягом двох годин та потім концентрували до одержання 107 мг жовтої олії, тобто, вихід становить 99 %.

$^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (проміле):

7.96 (d, 2 H, ArH-2 та ArH-6,  $J_{2,3}\sim J_{6,5}$  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  $\text{CH}_2$ ), 0.89 (t, 3 H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  6.6 Гц)

V. ТЕСТИ НА АКТИВНІСТЬ

V.1. Тести на активність на помірних бобових групи Galeoid

У помірних бобових з групи Galeoid 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.1.1. 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 под факторами або синтетичними LCO, служили контролем.

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

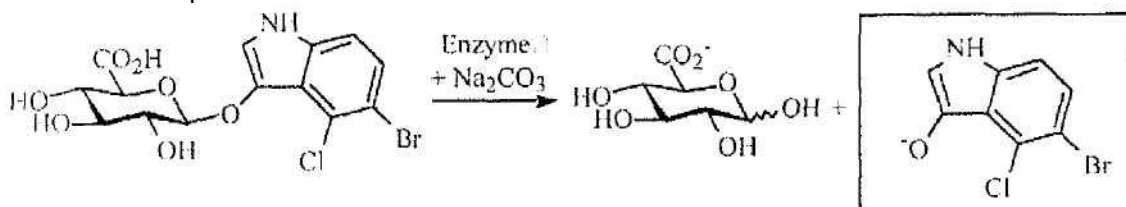
Ці тести проводять, щоб визначити, котра з композицій індукує симбіотичні відповіді шляхом активації такого ж самого шляху сигнальної трансдукції, що й природні Nod-фактори. Тести проводили на моделі *Medicago truncatula*. Активність композицій вивчали на рослинах дикого типу та на мутанті в гені DM11, який змінений щодо передачі сигналу Nod-фактору (Catoir 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 под факторами або синтетичними LCO, служили контролем.

#### V.1.2.1. Ген-репортер

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. 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, 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.



блакитний

#### V.1.2.2. EnodII :: GUSA

Гени бобових рослин, залучені в модулювання, можуть бути класифіковані 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.

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 MtENODII :: GUSA, стало можливим визначити, чи індукувала додана до 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 *MtENODII :: GUSA*: дикого типу (WT) рослини Jemalong та рослини, що несе мутацію в 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.

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

*Lotus comiculatus* 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 (C18:1) та відновлюваний глюкоза мінний залишок не сульфатований, а O-заміщений залишком фукозилу. *Lotus comiculatus* був вибраний як модельна система через малий розмір насіння і сіянців та зручний догляд.

##### V.2.1. Оцінка деформації кореневих волосків на *Lotus comiculatus*

Насіння *Lotus comiculatus* (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" (програме забезпечення SAS).

#### V.3. Розрахунок синергитичного ефекту

Синергитичний ефект фунгіцидів завжди присутній, коли фунгіцидна активність комбінацій активних сполук перевищує суму активностей активних сполук, застосовуваних індивідуально. 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

X є ефективністю в разі застосування активної сполуки A при нормі застосування активної сполуки m г/га;

Y є ефективністю в разі застосування активної сполуки B при нормі застосування активної сполуки n г/га;

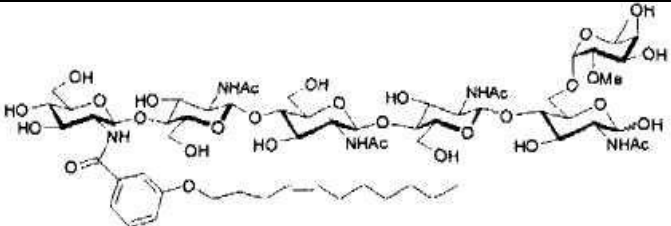
#### V.4. In vitro мікротест з *Penicillium brevicaulis*

Мікротест проводили на рідкому середовищі з картопляно-декстрозним бульйоном (PDB), використовуючи мікротитраційні планшети.

Активну сполуку використовували як технічно активну субстанцію, розчинену в метанолі.

Для інокулювання використовували суспензію спор *Penicillium brevicaulis*. Після 7 днів інкубування в темноті при струшуванні (10 Hz) оцінювали оптичну густину в кожній лунці за допомогою мікротитраційного планшета-ридера. 0 % означає ефективність, яка відповідає тій, що в контролі, в той час як ефективність у 100 % означає, що ріст грибів не спостерігається.

Таблиця, наведена нижче, ясно демонструє, що спостережувана активність комбінації активних сполук згідно з винаходом є вищою за розраховану активність, тобто, присутній синергитичний ефект.

сполука	код	норма застосування п (в проміле)	ефективність у %
N-[2-(1,3-диметилбутил)фенил]-5-фторо-1,3-диметил-1H-піразол-4-карбоксамід	A1	0,3	37
	B1	0,00003	0

комбінація	співвідношення суміші	норма застосування п (в проміле)	Дійсна ефективність (%)	Очікуване значення, розраховане за формулою Colby
A1 + B1	10000:1	0,3+0,00003	40	37

V.5. In vitro мікротест з *Coriolus versicolor*

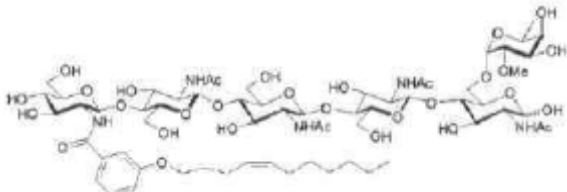
5 Мікротест проводили на рідкому середовищі з картопляно-декстозним бульоном (PDB), використовуючи мікротитраційні планшети.

Активну сполуку використовували як технічно активну субстанцію, розчинену в метанолі.

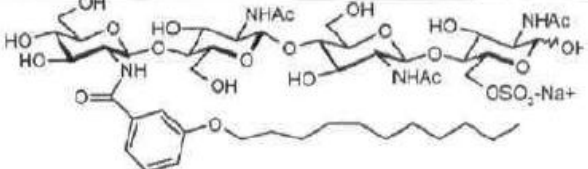
10 Для інокулювання використовували міцелярну суспензію *Coriolus versicolor*. Після 3 днів інкубування в темноті при струшуванні (10 Hz) оцінювали оптичну густину в кожній лунці за допомогою мікротитраційного планшета-рідера. 0 % означає ефективність, яка відповідає тій, що в контролі, в той час як ефективність у 100 % означає, що ріст грибів не спостерігається.

Таблиця, наведена нижче, ясно демонструє, що спостережувана активність комбінації активних сполук згідно з винаходом є вищою за розраховану активність, тобто, присутній синергитичний ефект

15

сполука	код	норма застосування п (в проміле)	ефективність у %
N-[2-(1,3-диметилбутил)фенил]-5-фторо-1,3-диметил-1H-піразол-4-карбоксамід	A1	0,01	97
	B1	0,000001	22

комбінація	співвідношення суміші	норма застосування п (в проміле)	Дійсна ефективність (%)	Очікуване значення, розраховане за формулою Colby
A1 + B1	10000:1	0,01+0,000001	100	98

сполука	код	норма застосування п (в проміле)	ефективність у %
протіокназол	A2	0,003	48
	B2	0,0000003	4

комбінація	співвідношення суміші	норма застосування п (в проміле)	Дійсна ефективність (%)	Очікуване значення, розраховане за формулою Colby
A2 + B2	10000:1	0,003+0,0000003	79	50

V.6. In vitro мікротест з *Alternaria mali*

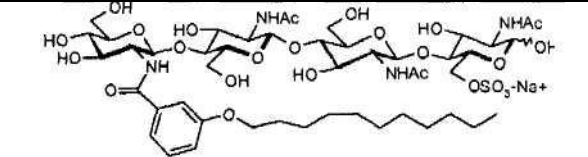
5 Мікротест проводили на рідкому середовищі з картопляно-декстрозним бульоном (PDB), використовуючи мікротитраційні планшети.

Активну сполуку використовували як технічно активну субстанцію, розчинену в метанолі.

10 Для інокулювання використовували суспензію спор *Alternaria mali*. Після 4 днів інкубування в темноті при струшуванні (10 Hz) оцінювали оптичну густину в кожній лунці за допомогою мікротитраційного планшета-рідера. 0 % означає ефективність, яка відповідає тій, що в контролі, в той час як ефективність у 100 % означає, що ріст грибів не спостерігається.

Таблиця, наведена нижче, ясно демонструє, що спостережувана активність комбінації активних сполук згідно з винаходом є вищою за розраховану активність, тобто, присутній синергитичний ефект.

15

сполука	код	норма застосування п (в проміле)	ефективність у %
тебуконазол	A3	3	97
	B2	0,0003	19

комбінація	співвідношення суміші	норма застосування п (в проміле)	Дійсна ефективність (%)	Очікуване значення, розраховане за формулою Colby
A3 + B2	10000:1	3+0,0003	100	98

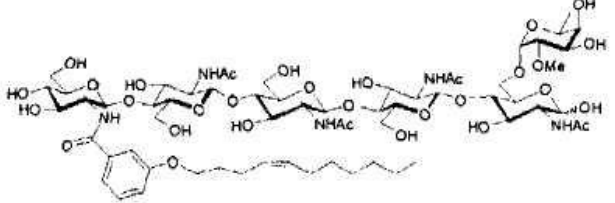
V.7. In vitro мікротест з *Pyricularia oryzae*

20 Мікротест проводили на рідкому середовищі з картопляно-декстрозним бульоном (PDB), використовуючи мікротитраційні планшети.

Активну сполуку використовували як технічно активну субстанцію, розчинену в метанолі.

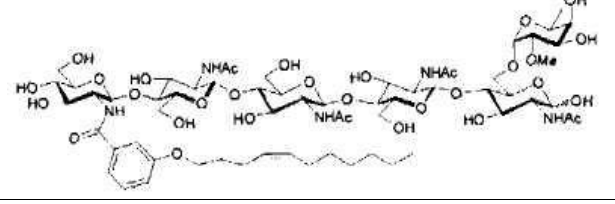
25 Для інокулювання використовували суспензію спор *Pyricularia oryzae*. Після 4 днів (комбінація A3+B1) або 3 днів (комбінація A4+B1) інкубування в темноті при струшуванні (10 Hz) оцінювали оптичну густину в кожній лунці за допомогою мікротитраційного планшета-рідера. 0 % означає ефективність, яка відповідає тій, що в контролі, в той час як ефективність у 100 % означає, що ріст грибів не спостерігається.

Таблиця, наведена нижче, ясно демонструє, що спостережувана активність комбінації активних сполук згідно з винаходом є вищою за розраховану активність, тобто, присутній синергитичний ефект.

сполука	код	норма застосування п (в проміле)	ефективність у %
тебуконазол	A3	0,3	96
	B1	0,00003	5

5

комбінація	співвідношення суміші	норма застосування п (в проміле)	Дійсна ефективність (%)	Очікуване значення, розраховане за формулою Colby
A3 + B1	10000:1	0,3+0,00003	99	96

сполука	код	норма застосування п (в проміле)	ефективність у %
трифлуксистробін	A4	од	63
	B1	0,00001	2

комбінація	співвідношення суміші	норма застосування п (в проміле)	Дійсна ефективність (%)	Очікуване значення, розраховане за формулою Colby
A4 + B1	10000:1	0,1+0,00001	97	64

#### V.8. In vitro мікротест з *Septoria tritici*

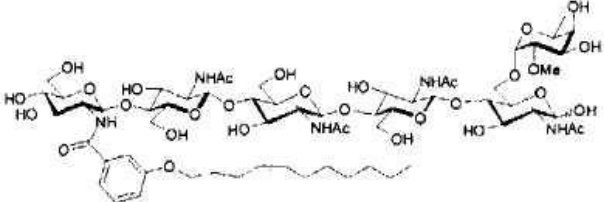
10 Мікротест проводили на рідкому середовищі з картопляно-декстрозним бульоном (PDB), використовуючи мікротитраційні планшети.

Активну сполуку використовували як технічно активну субстанцію, розчинену в метанолі.

15 Для інокулювання використовували суспензію спор *Septoria tritici*. Після 4 днів інкубування в темноті при струшуванні (10 Hz) оцінювали оптичну густину в кожній лунці за допомогою мікротитраційного планшета-рідера. 0 % означає ефективність, яка відповідає тій, що в контролі, в той час як ефективність у 100 % означає, що ріст грибів не спостерігається.

Таблиця, наведена нижче, ясно демонструє, що спостережувана активність комбінації активних сполук згідно з винаходом є вищою за розраховану активність, тобто, присутній синергитичний ефект.

20

сполука	код	норма застосування п (в проміле)	ефективність у %
N-[2-(1,3-диметилбутил)фенил]-5-фторо-1,3-диметил-1H-піразол-4-карбоксамід	A1	0,01	4
	B1	0,000001	1

комбінація	співвідношення суміші	норма застосування п (в проміле)	Дійсна ефективність (%)	Очікуване значення, розраховане за формулою Colby
A1 + B1	10000:1	0,01+0,000001	24	5

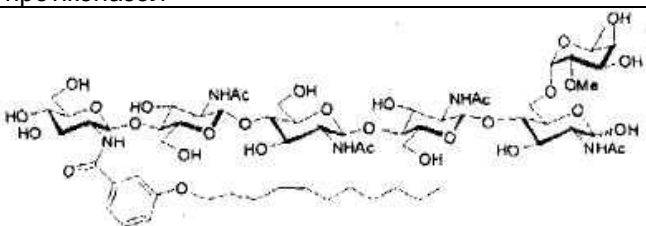
#### V.9. In vitro мікротест з *Botrytis cinerea*

5 Мікротест проводили на рідкому середовищі з картопляно-декстрозним бульоном (PDB), використовуючи мікротитраційні планшети.

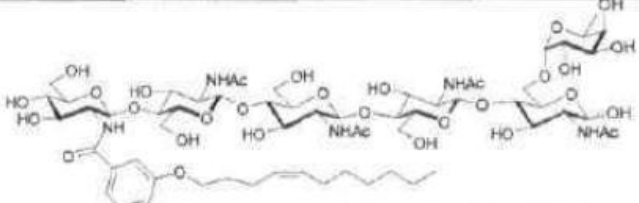
Активну сполуку використовували як технічно активну субстанцію, розчинену в метанолі.

10 Для інокулювання використовували суспензію спор *Botrytis cinerea*. Після 5 днів (комбінація A2+B1), 4 днів (комбінація A3+B3) або 7 днів (комбінація A5+B1) інкубування в темноті при струшуванні (10 Hz) оцінювали оптичну густину в кожній лунці за допомогою мікротитраційного планшета-рідера. 0 % означає ефективність, яка відповідає тій, що в контролі, в той час як ефективність у 100 % означає, що ріст грибів не спостерігається.

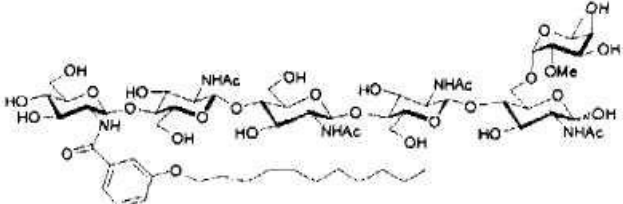
15 Таблиця, наведена нижче, ясно демонструє, що спостережувана активність комбінації активних сполук згідно з винаходом є вищою за розраховану активність, тобто, присутній синергитичний ефект.

сполука	код	норма застосування п (в проміле)	ефективність у %
протіконазол	A2	0,3	40
	B1	0,00003	18

комбінація	співвідношення суміші	норма застосування п (в проміле)	Дійсна ефективність (%)	Очікуване значення, розраховане за формулою Colby
A2 + B1	10000:1	0,3+0,00003	70	51

сполука	код	норма застосування п (в проміле)	ефективність у %
тебуконазол	A3	0,1	33
	B3	0,00001	6

комбінація	співвідношення суміші	норма застосування п (в проміле)	Дійсна ефективність (%)	Очікуване значення, розраховане за формулою Colby
A3 + B3	10000:1	0,1+0,00001	43	37

сполука	код	норма застосування п (в проміле)	ефективність у %
металаксил	A5	0,0003	4
	B1	0,00000003	10

Комбінація	співвідношення суміші	норма застосування п (в проміле)	Дійсна ефективність (%)	Очікуване значення, розраховане за формулою Colby
A5 + B1	10000:1	0,0003+0,00000003	30	14

5

V.10. In vitro мікротест з *Rhizoctania solani*

Мікротест проводили на рідкому середовищі з картопляно-декстрозним бульоном (PDB), використовуючи мікротитраційні планшети.

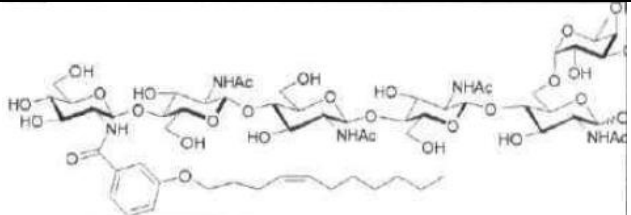
Активну сполуку використовували як технічно активну субстанцію, розчинену в метанолі.

10

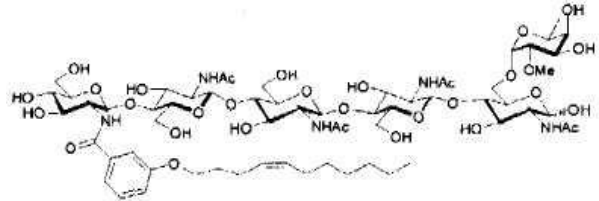
Для інокулювання використовували міцелярну суспензію *Rhizoctania solani* Після 33 днів (комбінації A1+B3 та A3+B2), 7 днів (комбінація A2+B1), 4 днів (комбінація A4+B2) або 5 днів (комбінація A5+B1) інкубування в темноті при струшуванні (10 Hz) оцінювали оптичну густину в кожній лунці за допомогою мікротитраційного планшета-рідера. 0 % означає ефективність, яка відповідає тій, що в контролі, в той час як ефективність у 100 % означає, що ріст грибів не спостерігається.

15

Таблиця, наведена нижче, ясно демонструє, що спостережувана активність комбінації активних сполук згідно з винаходом є вищою за розраховану активність, тобто, присутній синергетичний ефект.

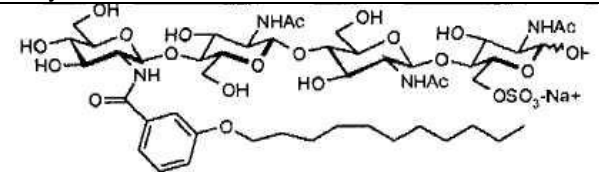
сполука	код	норма застосування п (в проміле)	ефективність у %
N-[2-(1,3-диметилбутил)фенил]-5-фторо-1,3-диметил-1H-піразол-4-карбоксамід	A1	0,003	79
	B3	0,0000003	32

комбінація	співвідношення суміші	норма застосування п (в проміле)	Дійсна ефективність (%)	Очікуване значення, розраховане за формулою Colby
A1 + B3	10000:1	0,003+0,0000003	93	86

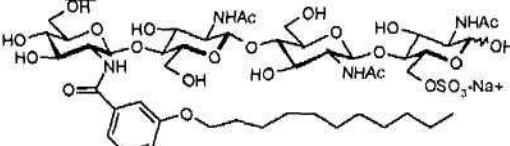
сполука	код	норма застосування п (в проміле)	ефективність у %
протиконазол	A2	0,01	50
	B1	0,00001	9

Комбінація	співвідношення суміші	норма застосування п (в проміле)	Дійсна ефективність (%)	Очікуване значення, розраховане за формулою Colby
A2 + B1	10000:1	0,1+0,00001	72	55

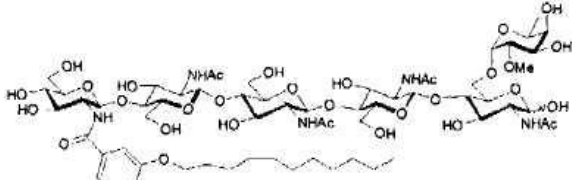
5

сполука	код	норма застосування п (в проміле)	ефективність у %
тебуконазол	A3	3	47
	B2	0,0003	15

комбінація	співвідношення суміші	норма застосування п (в проміле)	Дійсна ефективність (%)	Очікуване значення, розраховане за формулою Colby
A3 + B2	10000:1	3+0,0003	67	55

сполука	код	норма застосування п (в проміле)	ефективність у %
трифлуксистеробін	A4	1	43
	B2	0,0001	39

комбінація	співвідношення суміші	норма застосування п (в проміле)	Дійсна ефективність (%)	Очікуване значення, розраховане за формулою Colby
A4 + B2	10000:1	1+0,0001	80	65

сполука	код	норма застосування п (в проміле)	ефективність у %
металаксил	A5	0,0003	80
	B1	0,00000003	41

комбінація	співвідношення суміші	норма застосування п (в проміле)	Дійсна ефективність (%)	Очікуване значення, розраховане за формулою Colby
A5 + B1	10000:1	0,0003+0,00000003	93	88

5

V.11. In vitro мікротест з *Phytophthora cryptogea*

Мікротест проводили на рідкому середовищі з картопляно-декстрозним бульоном (PDB), використовуючи мікротитраційні планшети.

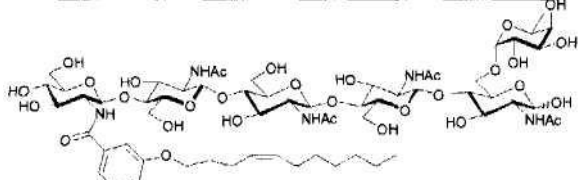
Активну сполуку використовували як технічно активну субстанцію, розчинену в метанолі.

10

Для інокулювання використовували міцелярну суспензію *Phytophthora cryptogea*. Після 4 днів інкубування в темноті при струшуванні (10 Hz) оцінювали оптичну густину в кожній лунці за допомогою мікротитраційного планшета-рідера. 0 % означає ефективність, яка відповідає тій, що в контролі, в той час як ефективність у 100 % означає, що ріст грибів не спостерігається.

15

Таблиця, наведена нижче, ясно демонструє, що спостережувана активність комбінації активних сполук згідно з винаходом є вищою за розраховану активність, тобто, присутній синергитичний ефект.

сполука	код	норма застосування п (в проміле)	ефективність у %
Протіокназол	A2	3	19
	B3	0,0003	16

комбінація	співвідношення суміші	норма застосування п (в проміле)	Дійсна ефективність (%)	Очікуване значення, розраховане за формулою Colby
Протіокназол + LCO-CC150	10000:1	3+0,0003	61	32

V.12. In vitro мікротест з *Ustilago avenae*

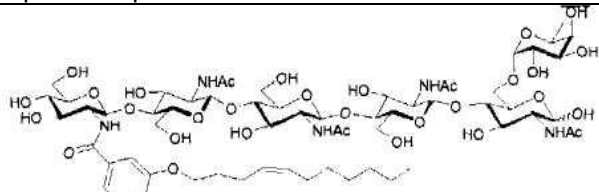
5 Мікротест проводили на рідкому середовищі з картопляно-декстрозним бульоном (PDB), використовуючи мікротитраційні планшети.

Активну сполуку використовували як технічно активну субстанцію, розчинену в метанолі.

10 Для інокулювання використовували суспензію спор *Ustilago avenae*. Після 4 днів інкубування в темноті при струшуванні (10 Hrz) оцінювали оптичну густину в кожній лунці за допомогою мікротитраційного планшета-рідера. 0 % означає ефективність, яка відповідає тій, що в контролі, в той час як ефективність у 100 % означає, що ріст грибів не спостерігається.

Таблиця, наведена нижче, ясно демонструє, що спостережувана активність комбінації активних сполук згідно з винаходом є вищою за розраховану активність, тобто, присутній синергитичний ефект.

15

сполука	код	норма застосування п (в проміле)	ефективність у %
трифлуксистробін	A4	1	92
	B3	0,0001	15

комбінація	співвідношення суміші	норма застосування пп (в проміле)	Дійсна ефективність (%)	Очікуване значення, розраховане за формулою Colby
A4 + B3	10000:1	1+0,0001	98	93

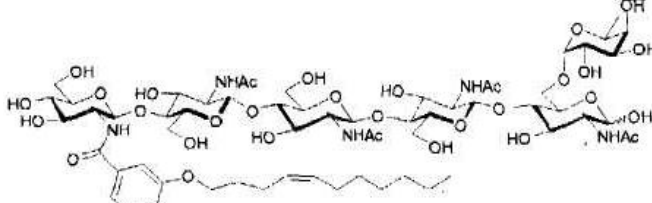
V.13. In vitro мікротест з *Gibberella zeae*

20 Мікротест проводили на рідкому середовищі з картопляно-декстрозним бульоном (PDB), використовуючи мікротитраційні планшети.

Активну сполуку використовували як технічно активну субстанцію, розчинену в метанолі.

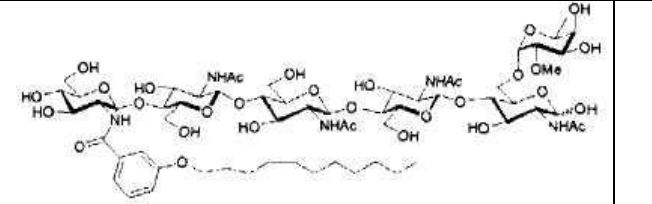
25 Для інокулювання використовували суспензію спор *Gibberella zeae*. Після 4 днів (комбінація A1+B3), 3 днів (комбінації A3+B1, A4+B1) або 5 днів (комбінація A4+B2) інкубування в темноті при струшуванні (10 Hrz) оцінювали оптичну густину в кожній лунці за допомогою мікротитраційного планшета-рідера. 0 % означає ефективність, яка відповідає тій, що в контролі, в той час як ефективність у 100 % означає, що ріст грибів не спостерігається.

Таблиця, наведена нижче, ясно демонструє, що спостережувана активність комбінації активних сполук згідно з винаходом є вищою за розраховану активність, тобто, присутній синергитичний ефект.

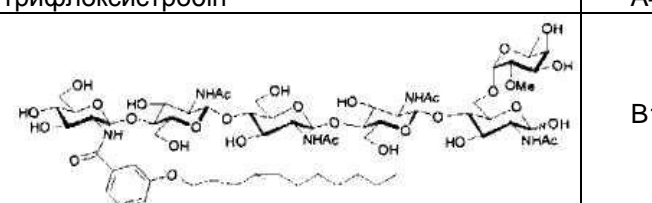
сполука	код	норма застосування п (в проміле)	ефективність у %
N-[2-(1,3-диметилбутил)фенил]-5-фторо-1,3-диметил-1 Н-піразол-4-карбоксамід	A1	1	39
	B3	0,0001	17

5

комбінація	співвідношення суміші	норма застосування п (в проміле)	Дійсна ефективність (%)	Очікуване значення, розраховане за формулою Colby
A1 + B3	10000:1	1+0,0001	58	49

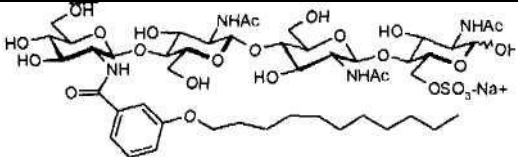
сполука	код	норма застосування п (в проміле)	ефективність у %
тебуконазол	A3	0,01	9
	B1	0,000001	4

Комбінація	співвідношення суміші	норма застосування п (в проміле)	Дійсна ефективність (%)	Очікуване значення, розраховане за формулою Colby
A3 + B1	10000:1	0,01+0,000001	40	13

сполука	код	норма застосування п (в проміле)	ефективність у %
трифлуксистеробін	A4	0,1	88
	B1	0,00001	12

10

комбінація	співвідношення суміші	норма застосування п (в проміле)	Дійсна ефективність (%)	Очікуване значення, розраховане за формулою Colby
A4 + B1	10000:1	0,1+0,00001	98	89

сполука	код	норма застосування п (в проміле)	ефективність у %
трифлюксистробін	A4	1	75
	B2	0,0001	16

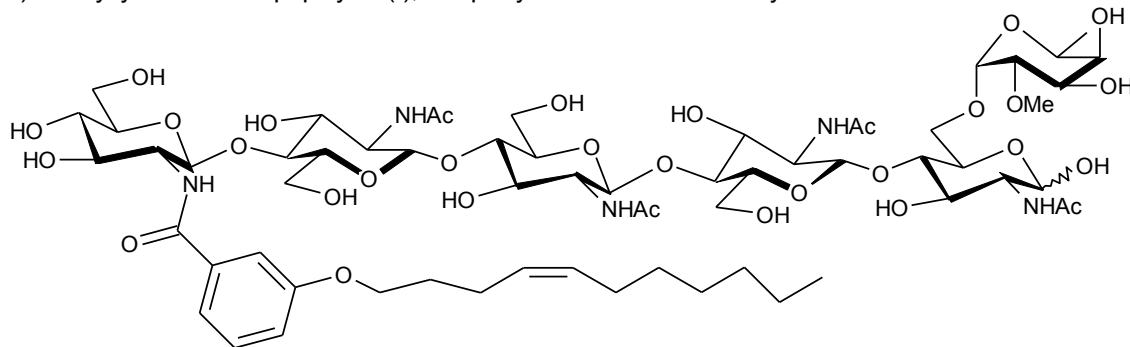
комбінація	співвідношення суміші	норма застосування п (в проміле)	Дійсна ефективність (%)	Очікуване значення, розраховане за формулою Colby
A4 + B2	10000:1	1+0,0001	84	79

5

## ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

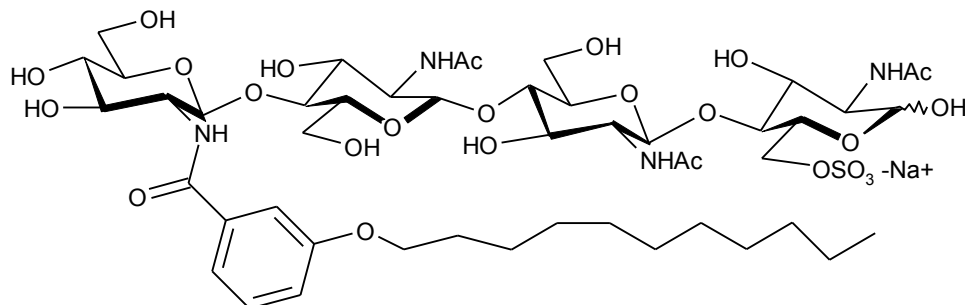
1. Фунгіцидна композиція, яка містить:

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

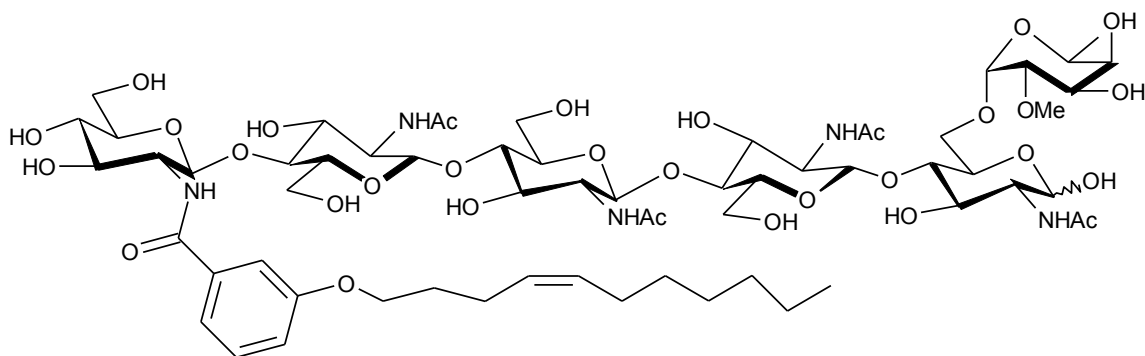


(I1),

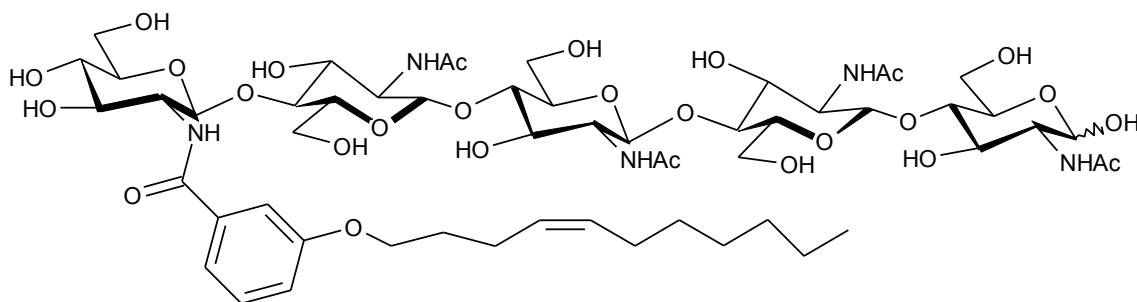
10



(I2),



(13),



(14),

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) фунгіцидну сполуку, вибрану зі:

b1) сполуки, здатної інгібувати синтез нуклеїнових кислот;

b3) сполуки, здатної інгібувати дихання, як інгібітор дихання CIII,

b9) сполуки, здатної інгібувати біосинтез ергостеролу, та

b14) N-[2-(1,3-диметилбутил)феніл]-5-фтор-1,3-диметил-1H-піразол-4-карбоксамід; у масовому співвідношенні (a)/(b) від 1/1 до 1/10<sup>14</sup>.

2. Композиція за п. 1, яка **відрізняється** тим, що фунгіцидну сполуку (b) вибирають із групи:

b1) беналаксилу, беналаксилу-М, бупіримату, клозилакону, диметиримолу, етиримолу, фуралаксилу, гімексазолу, мефеноксаму, металаксилу, металаксилу-М, офурази, оксидиксилу, оксолінової кислоти;

b3) дифлуметориму, боскаліду, карбоксину, фенфураму, флутоланілу, фураметпіру, фурмециклоксу, мепронілу, оксикарбоксину, пентіопіраду, тифлузаміду, амісульбром, азоксистробіну, ціазофаміду, димоксистробіну, енестробіну, фамоксадону, фенамідону, флуоксастробіну, крезоксим-метилу, метоміностробіну, оризастробіну, пікоксистробіну, піраклостробіну, трифлуксистробіну;

b9) альдиморфу, азаконазолу, бітертанолу, бромуконазолу, ципроконазолу, диклобутразолу, дифеноконазолу, диніконазолу, диніконазолу-М, додеморфу, додеморфу ацетату, епоксиконазолу, етаконазолу, фенаримолу, фенбуконазолу, фенгексаміду, фенпропідину, фенпропіоморфу, флухінконазолу, флурпримідолу, флусилазолу, флутріафолу, фурконазолу, фурконазолу-цис, гексаконазолу, імазалілу, імазалілу сульфату, імібенконазолу, іпконазолу, метконазолу, міклобутанілу, нафтифіну, нуаримолу, окспоконазолу, паклобутразолу, пефуразолу, пенконазолу, прохлоразу, пропіконазолу, протіоконазолу, пірибутикарбу, пірифеноксу, симеконазолу, спіроксаміну, тебуконазолу, тербінафіну, тетраконазолу, триадимефону, триадименолу, тридеморфу, трифлумізолу, трифорину, тритиконазолу, уніконазолу, вініконазолу, вориконазолу;

b14) N-[2-(1,3-диметилбутил)феніл]-5-фтор-1,3-диметил-1H-піразол-4-карбоксаміду.

3. Композиція за п. 1 або 2, яка **відрізняється** тим, що фунгіцидну сполуку (b) вибирають із групи: протіоконазолу, тебуконазолу, трифлуксистробіну, металаксилу та N-[2-(1,3-диметилбутил)феніл]-5-фтор-1,3-диметил-1H-піразол-4-карбоксаміду.

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

5. Композиція за п. 4, яка **відрізняється** тим, що фунгіцидну композицію (c) вибирають з [N-[2-(1,3-диметилбутил)феніл]-5-фтор-1,3-диметил-1H-піразол-4-карбоксаміду, беналаксилу,

- етиримолу, гімексазолу, мефеноксаму, металаксилу, металаксилу-М, беномілу, карбендазиму, фуберидазолу, пенцикурону, тіабендазолу, зоксаміду, боскаліду, карбоксину, флутоланілу, фураметпіру, пентіопіраду, тифлузаміду, азоксистробіну, ціазофаміду, димоксистробіну, фамоксадону, фенамідону, флуоксастробіну, метоміностробіну, оризастробіну, пікоксистробіну, піраклостробіну, трифлуксистробіну, флуазионаму, силтіофаму, ципродінілу, касугаміцину, мепаніпіриму, піриметанілу, фенпіклонілу, флудіоксонілу, іпродіону, процимідону, пропамокарбу, толклофос-метилу, бітертанолу, ципроконазолу, дифеноконазолу, диніконазолу, епоксиконазолу, етаконазолу, фенгексаміду, флуксиназолу, флутріафолу, гексаконазолу, імазалілу, імібенконазолу, іпконазолу, метконазолу, прохлоразу, протіоконазолу, симеконазолу, спіроксаміну, тебуконазолу, тетраконазолу, триадиметфону, триадименолу, трифлумізолу, тритиконазолу, карпропаміду, толілфлуаніду, флуопіколіду, ізотіанілу, N-{2-[1,1'-бі(циклопропіл)-2-іл]феніл}-3-(дифторметил)-, 1-метил-1H-піразол-4-карбоксаміду, пропамокарб фозетилату, тріазоксиду, N-(3',4'-дихлор-5-фторбіфеніл-2-іл)-3-(дифторметил)-1-метил-1H-піразол-4-карбоксаміду та N-{2-[3-хлор-5-(трифторметил)піридин-2-іл]етил}-2-(трифторметил)бензаміду.
6. Композиція за будь-яким із пп. 1-5, яка **відрізняється** тим, що вона додатково містить прийнятні для сільського господарства підкладку, носій, наповнювач та/або поверхнево-активну речовину.
7. Спосіб обробки сільськогосподарських культур, який **відрізняється** тим, що ефективну та нефітотоксичну кількість композиції за будь-яким із пп. 1-6 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.
8. Спосіб за п. 7, який **відрізняється** тим, що композицію наносять у борозну на ґрунті.
9. Спосіб за п. 7 або 8, який **відрізняється** тим, що сільськогосподарська культура є бобовою або небобовою рослиною.
10. Застосування композиції за будь-яким із пп. 1-6 для радикальної або профілактичної боротьби із фітопатогенними грибами та як агент клубочкоутворення бульб рослини.
11. Застосування за п. 10, яке **відрізняється** тим, що згаданою рослиною є бобова рослина.
12. Застосування композиції за будь-яким із пп. 1-6 для радикальної або профілактичної боротьби із фітопатогенними грибами та підвищування врожайності сільськогосподарської культури.
13. Застосування за п. 12, яке **відрізняється** тим, що згаданою рослиною є бобова рослина або небобова рослина.
14. Застосування композиції за будь-яким із пп. 1-6 для радикальної або профілактичної боротьби із фітопатогенними грибами та як фактора стимулювання росту рослини.
15. Застосування за п. 14, яке **відрізняється** тим, що згаданою рослиною є бобова рослина або небобова рослина.

---

Комп'ютерна верстка А. Рябко

---

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