УДК 547.7

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.4.15

НОВОЕ ГЕРБИЦИДНОЕ СОЕДИНЕНИЕ НА ОСНОВЕ N¹,N¹,N⁴,N⁴-ТЕТРАМЕТИЛ-2-БУТИН-1,4-ДИАМИНА ДЛЯ ЗЕРНОВЫХ КУЛЬТУР

© Н. Н. Махмудиярова*, Р. Р. Хайруллина, В. М. Крутьков,
А. Г. Ибрагимов

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.

*Email: natali-mnn@mail.ru

Известны ряд соединений с гербицидными свойствами на основе N,N,N',N'-тетраметилметилендиамин $[(CH_3)_2N]CH_2$, положившие начало перспективным разработкам в области синтеза гербицидов. В настоящей работе нами проведены исследования по синтезу и применению соли 2,4-дихлорофеноксиацетата N¹,N¹,N⁴,N⁴-тетраметил-2-бутин-1,4-диамина в качестве средства с гербицидной активностью для борьбы с однолетними и многолетними двудольными сорняками в сельском хозяйстве с целью выявления в ряду производных 2,4-дихлорофеноксиуксусной кислоты новой алкинаминной соли, обладающей улучшенными гербицидными свойствами.

Ключевые слова: гербициды, N¹,N¹,N⁴,N⁴-тетраметил-2-бутин-1,4-диамин, 2,4-дихлорофеноксиацетат, водорастворимые аминные соли.

В последние годы все шире применяются химические вещества для уничтожения сорных растений. Развитие химической борьбы с сорняками объясняется тем, что гербициды в достаточной степени безопасны для культурных растений и высокоэффективны в борьбе с сорняками [1–22].

Известны ряд соединений с гербицидными свойствами на основе N,N,N',N'-тетраметилметилендиамин $[(CH_3)_2N]CH_2$, положившие начало перспективным разработкам в области синтеза гербицидов [23]. В настоящей работе нами проведены исследования по синтезу и применению соли 2,4-дихлорофеноксиацетата N¹,N¹,N⁴,N⁴-тетраметил-2-бутин-1,4-диамина (**1**) в качестве средства с гербицидной активностью для борьбы с однолетними и многолетними двудольными сорняками в сельском хозяйстве с целью выявления в ряду производных 2,4-дихлорофеноксиуксусной кислоты [24–25] новой алкинаминной соли, обладающей улучшенными гербицидными свойствами.

Синтез соли 2,4-дихлорофеноксиацетата N¹,N¹,N⁴,N⁴-тетраметил-2-бутин-1,4-диамина (**1**) с выходом 99% основан на взаимодействии N¹,N¹,N⁴,N⁴-тетраметил-2-бутин-1,4-диамина [5] с

эквимольным количеством водного раствора 2,4-дихлорофеноксиуксусной кислоты при температуре 25 °С в течение 3 ч (схема 1).

Испытания на гербицидную активность соли 2,4-дихлорофеноксиацетата N¹,N¹,N⁴,N⁴-тетраметил-2-бутин-1,4-диамина (**1**) и соли 2,4-дихлорофеноксиуксусной кислоты N,N,N',N'-тетраметилметилендиамин (**2**) в качестве прототипа проводили на паровом поле по схеме «пробит-анализа» в 7–9 дозах действующего вещества. Площадь делянки 10 м², повторность по каждой дозе 4-кратная. Расход воды при опрыскивании 600 г/га. Продолжительность опытов после обработки 3 недели. Мерилом силы действия гербицида служит снижение урожая зеленой массы сорняков, выраженное в % от контроля (не обработанные растения). Используются показатели ЕД₅₀ (табл. 1).

Об избирательности действия нового соединения судят по урожаю зерна пшеницы сорта Экадо, собранного с делянок, обработанных гербицидами в оптимальных дозах, в сравнении с урожаем, собранным с необработанных делянок (табл. 2).

Схема

Таблица 1

Сорняки, фаза развития	ЕД ₅₀ , кг/га		Превышение активности (1) над (2) (число раз)
	(1)	(2)	
Марь белая, 5–7 листьев	0.10	0.18	1.8
Щирица, 6–8 листьев	0.12	0.22	1.8
Подмаренник цепкий, 4–6 мутовок листьев	2.90	5.80	2.0
Бодяк полевой, 6–8 листьев	0.28	0.50	1.8
Осот желтый, 6–9 листьев	0.31	0.59	1.9
Вьюнок полевой, 9–11 листьев	0.36	0.68	1.9
Трехреберник непахучий, розетка 8–10 листьев	0.40	0.70	1.7
Гречишка вьюнковая, 6–8 листьев	0.72	1.30	1.8
Горох посевной (самосев), 3–4 листьев	1.20	1.90	1.6
Подсолнечник (самосев), 5–6 листьев	0.08	0.14	1.7

Таблица 2

Соединение	Доза гербицида, кг ДВ/га	Урожай, ц/га	Превышение урожая, ц/га над уровнем	
			над урожаем в контроле (без обработки)	над урожаем в контроле (с ручной прополкой)
(1)	0.7	18.1	+ 4.9	+ 2.8
(2)	0.8	16.9	+ 3.7	+ 1.6
Контроль (без обработки)	-	13.2	-	-
Контроль (ручная прополка)	-	15.3	-	-

HCP_{0.95} = 12.8 %Соль 2,4-дихлорофеноксиацетата N¹,N¹,N⁴,N⁴-тетраметил-2-бутин-1,4-диамина (1):

Спектр ЯМР ¹H (D₂O, м.д.): 2.45 с ((A), 12H, N(CH₃)₃); 3.51 с ((A), 4H, NCH₂); 4.54 с ((B), 2H, OCH₂C); 6.78 и 7.11 оба д ((B), 2H, =CH, J 8.8 Гц); 7.32 уш.с ((B), 1H, =CH).

Спектр ЯМР ¹³C (D₂O, м.д.): 42.65 ((A), C^{1,8,9,10}); 46.90 ((A), C^{3,6}); 67.44 ((B), C⁷); 79.41 ((A), C^{4,5}); 114.20 ((B), C³); 123.52 ((B), C¹); 125.65 ((B), C⁵); 127.26 ((B), C⁴); 129.81 ((B), C⁶); 153.00 ((B), C²); 173.16 ((B), C⁸). ИК, см⁻¹: 696 (C-H); 722 (C-Cl); 836 (C-H); 1033 (C-OH); 1072 (O-CH₂); 1157 (C-N); 1237 (O-CH₂); 1378 (C-N); 1455 (C-N); 1468 (Ar); 1613 (C=O); 2854 – 2924 (C-H); 3418 (O-H). Вычислено, %: C 53.19, H 6.14, N 7.75, O 13.29, Cl 19.63. Найдено, %: C 53.32, H 5.79, N 6.05. C₁₆H₂₂N₂Cl₂O₃.

Таким образом, соль 2,4-дихлорофеноксиацетата N¹,N¹,N⁴,N⁴-тетраметил-2-бутин-1,4-диамина (1) может применяться в качестве гербицида для борьбы с однолетними и многолетними двудольными сорняками в сельском хозяйстве. Новое соединение превосходит по гербицидной активности известное соединение соль 2,4-дихлорофеноксиуксусной кислоты N,N',N',N'-тетраметилметиленадиамина (2) в 2 раза, что делает его ценным для борьбы с сорняками в посевах пшеницы.

Экспериментальная часть

Одномерные спектры ЯМР ¹H и ¹³C, а также двумерные гомо- (COSY) и гетероядерные (¹H–¹³C HSQC, ¹H–¹³C HMBC) спектры зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance 500 (500 МГц для ядер ¹H, 126 МГц для ядер ¹³C, если не указано иначе) в CDCl₃ при 25 °С по стандартным методикам фирмы Bruker (Германия), внутренний стандарт TMS.

Способ получения водорастворимой соли. В круглодонную колбу, установленную на магнитную мешалку, загружали N¹,N¹,N⁴,N⁴-тетраметил-2-бутин-1,4-диамин (10 ммоль), водный раствор 2,4-дихлорофеноксиуксусной кислоты при температуре 25 °С в течение 3 ч при атмосферном давлении. Через 3 ч выделяли водорастворимую соль 2,4-дихлорофеноксиацетата N¹,N¹,N⁴,N⁴-тетраметил-2-бутин-1,4-диамина с выходом ~99%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Федеральная целевая программа №2021-0291-ФП5-0001) и в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема №AAAA-A19-119022290010-9).

ЛИТЕРАТУРА

1. Praczyki T., Skrzypczak G. Stan aktualny i kierunki rozwoju herbologii // Progress in Plant Protection. Postępy w Ochronie Roślin. 2011. P. 51.

2. Aktar W., Sengupta D., Chowdhury A. Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards // *Interdisc. Toxicol.* 2009. Vol. 2. № 1. Pp. 1–12.
3. Ash G. J. The science, art and business of successful bioherbicides // *Biol. Control.* 2010. Vol. 52. Pp. 230–240.
4. Bakry F. A., Ismail S. M., Abd El-Atti M. S. Glyphosate herbicide induces genotoxic effect and physiological disturbances in *Bulinus truncatus* snails // *Pesticide Biochem. Physiol.* 2015. Vol. 123. Pp. 24–30.
5. Bellgard S. E., Johnson V. W., Than D. J., Anand N., Winks C. J., Ezeta G., Dodd S. L. Use of the silverleaf fungus *Chondrostereum purpureum* for biological control of stump-sprouting, riparian weedy tree species in New Zealand // *Australasian Plant Pathol.* 2014. Vol. 43. Pp. 321–326.
6. Berner D., Smallwood E., Cavin C., Lagopodi A., Kashefi J., Kolomiets T., Pankratova L., Mukhina Z., Cripps M., Bourdôt G. Successful establishment of epiphytotics of *Puccinia punctiformis* for biological control of *Cirsium arvense* // *Biol. Control.* 2013. Vol. 67. Pp. 350–360.
7. Duke S. O., Dayan F. E. Modes of action of microbially-produced phytotoxins // *Toxins.* 2011. Vol. 3. Pp. 1038–1064.
8. Duke S. O., Owens D. K., Dayan F. E. The Growing Need for Biochemical Bioherbicides // *Biopesticides: State of the Art and Future Opportunities* by the ACS Symposium Series, American Chemical Society. 2014. Vol. 117. Pp. 31–43.
9. Edney N. A., Rizvi M. Phytotoxicity of fatty acids present in dairy and hog manure // *Journal of Environmental Science and Health, Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes.* 1996. Vol. 31. Issue 2. Pp. 269–281.
10. Evans H. C. Biological control of weeds with fungi // *The Mycota. Vol. XI. Agricultural Applications.* F. Kempken (Ed.) Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag. 2013. Pp. 145–183.
11. Farooq M., Jabran K., Cheema Z. A., Wahid A., Siddique K. H. M. The role of allelopathy in agricultural pest management // *Pest Manag. Sci.* 2011. Vol. 67. Pp. 493–506.
12. Glare T. R., Gwynn R. L., Moran-Diez M. E. Development of Biopesticides and Future Opportunities // Travis R. Glare and Maria E. Moran-Diez (eds.), *Microbial-Based Biopesticides: Methods and Protocols, Methods in Molecular Biology.* Vol. 1477. New York: Springer Science+Business Media, 2016. Pp. 211–221.
13. Hershenhorn J., Casella F., Vurro M. Weed biocontrol with fungi: past, present and future // *Biocontrol Sci. Technol.* 2016. Vol. 26. №10. Pp. 1313–1328.
14. Hoagland R. E., Boyette C. D., Weaver M. A., Abbas H. K. Bioherbicides: research and risks // *Toxin Rev.* 2007. Vol. 26. Pp. 313–342.
15. Hubbard M., Hynes R. K., Bailey K. L. Impact of macrocyclics, produced by *Phoma macrostoma*, on carotenoid profiles of plants // *Biol. Control.* 2015. Vol. 89. Pp. 11–22.
16. Ihsan M. Z., Khaliq A., Mahmood A., Naem M., El-Nakhlawy F., Alghabari F. Field evaluation of allelopathic plant extracts alongside herbicides on weed management indices and weed-crop regression analysis in maize // *Weed Biol. Manag.* 2015. Vol. 15. Pp. 78–86.
17. Kao-Kniffin J., Carver S., DiTommaso A. Advancing weed management strategies using metagenomic techniques // *Weed Science.* 2013. Vol. 61. Pp. 171–184.
18. Kaur M., Aggarwal N. K. & Dhiman R. Screening of phytotoxicity of *Alternaria macrospora* MKP1 against *Parthenium hysterophorus* L. // *Arch. Phytopathol. Plant Protection.* 2015. Vol. 48. Pp. 890–897.
19. Kraehmer H., van Almsick A., Beffa R., Dietrich H., Eckes P., Hacker E., Hain R., Strek H. J., Stuebler H., Willms L. Herbicides as Weed Control Agents: State of the Art: II. Recent Achievements // *Plant Physiol.* 2014. Vol. 166. Pp. 1132–1148.
20. Radhakrishnana R., Park J.-M., Lee I.-J. *Enterobacter* sp. I-3, a bio-herbicide inhibits gibberellins biosynthetic pathway and regulates abscisic acid and amino acids synthesis to control plant growth // *Microbiol. Res.* 2016. Vol. 193. Pp. 132–139.
21. Shaner D. L., Beckie H. J. The future for weed control and technology // *Pest Manag. Sci.* 2014. Vol. 70. Pp. 1329–1339.
22. Крутьков В. М. Клеточные и тканевые факторы избирательного действия гербицидов. Уфа: Гилем, 2002. 332 с.
23. Мельников Н. Н., Новожилов К. В., Белан С. Р. Пестициды и регуляторы роста растений. М.: Химия, 1995. 576 с.
24. Джемилев У. М., Дьяконов В. А., Хуснутдинов Р. И., Ибрагимов А. Г., Хайруллина Р. Р., Махмудиярова Н. Н., Сахибгареев А. А., Гарипова Г. Н., Марданшин И. С., Байметов А. З. N,N'-тетраметилендиамин щавелевоксиловый – эффективное водорастворимое средство с ростостимулирующей и фунгицидной активностью. Патент РФ №2719515. Бюл. №4. 10.02.2020.
25. Джемилев У. М., Шайбакова М. Г., Махмудияров Г. А., Ибрагимов А. Г., Титова И. Г. Способ получения N¹,N¹,N⁴,N⁴-тетраметил-2-бутин-1,4-диамина. Патент РФ №2408572. Бюл. №1. 10.01.11.

Поступила в редакцию 31.08.2021 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.4.15

NEW HERBICIDE COMPOUNDS BASED ON N¹,N¹,N⁴,N⁴-TETRAMETHYL-2-BUTYNE-1,4-DIAMINE FOR GRAIN CROPS

© N. N. Makhmudiyarova*, R. R. Khairullina, V. M. Krutkov, A. G. Ibragimov

*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center of RAS
141 Oktyabrya Avenue, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

**Email: natali-mnn@mail.ru*

A number of compounds with herbicidal properties are known based on N,N,N¹,N¹-tetramethylmethylenediamine [(CH₃)₂N]CH₂, which laid the foundation for promising developments in the field of herbicide synthesis. In this work, the authors carried out studies on the synthesis and use of the salt of 2,4-dichlorophenoxyacetate N¹,N¹,N⁴,N⁴-tetramethyl-2-butyne-1,4-diamine as a herbicidal agent for the control of annual and perennial dicotyledonous weeds in agriculture in order to identify in a series of derivatives of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid a new alkynamine salt with improved herbicidal properties. Tests for herbicidal activity of 2,4-dichlorophenoxyacetate salt N¹,N¹,N⁴,N⁴-tetramethyl-2-butyne-1,4-diamine and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid salt of N,N,N¹,N¹-tetramethylmethylenediamine as the prototype was carried out in a steam field according to the "probit analysis" scheme in 7–9 doses of the active substance. The plot area was 10 m². Four repetitions were carried out for each dose. Spraying water consumption was 600 g/ha. The duration of the experiments after treatment was three weeks. The measure of the strength of the action of the herbicide was the decrease in the yield of the green mass of weeds, expressed as a percent of the control (not treated plants). It was established that the salt of 2,4-dichlorophenoxyacetate N¹,N¹,N⁴,N⁴-tetramethyl-2-butyne-1,4-diamine can be used as a herbicide to control annual and perennial dicotyledonous weeds in agriculture. The new compound surpasses the known compound 2,4-dichlorophenoxyacetic acid salt of N,N,N¹,N¹-tetramethylmethylenediamine in herbicidal activity by 2 times, which makes it valuable for weed control in wheat.

Keywords: herbicides, N¹,N¹,N⁴,N⁴-tetramethyl-2-butyne-1,4-diamine, 2,4-dichlorophenoxyacetate, water-soluble amine salts.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Praczyki T., Skrzypczak G. Progress in Plant Protection. Postępy w Ochronie Roślin. 2011. Pp. 51.
2. Aktar W., Sengupta D., Chowdhury A. Interdisc. Toxicol. 2009. Vol. 2. No. 1. Pp. 1–12.
3. Ash G. J. Biol. Control. 2010. Vol. 52. Pp. 230–240.
4. Bakry F. A., Ismail S. M., Abd El-Atti M. S. Pesticide Biochem. Physiol. 2015. Vol. 123. Pp. 24–30.
5. Bellgard S. E., Johnson V. W., Than D. J., Anand N., Winks C. J., Ezeta G., Dodd S. L. Australasian Plant Pathol. 2014. Vol. 43. Pp. 321–326.
6. Berner D., Smallwood E., Cavin C., Lagopodi A., Kashefi J., Kolomiets T., Pankratova L., Mukhina Z., Cripps M., Bourdôt G. Biol. Control. 2013. Vol. 67. Pp. 350–360.
7. Duke S. O., Dayan F. E. Toxins. 2011. Vol. 3. Pp. 1038–1064.
8. Duke S. O., Owens D. K., Dayan F. E. Biopesticides: State of the Art and Future Opportunities by the ACS Symposium Series, American Chemical Society. 2014. Vol. 117. Pp. 31–43.
9. Edney N. A., Rizvi M. Journal of Environmental Science and Health, Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes. 1996. Vol. 31. Issue 2. Pp. 269–281.
10. Evans H. C. The Mycota. Vol. XI. Agricultural Applications. F. Kempken (Ed.) Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag. 2013. Pp. 145–183.
11. Farooq M., Jabran K., Cheema Z. A., Wahid A., Siddique K. H. M. Pest Manag. Sci. 2011. Vol. 67. Pp. 493–506.
12. Glare T. R., Gwynn R. L., Moran-Diez M. E., Travis R. Glare and Maria E. Moran-Diez (eds.), Microbial-Based Biopesticides: Methods and Protocols, Methods in Molecular Biology. Vol. 1477. New York: Springer Science+Business Media, 2016. Pp. 211–221.
13. Hershenhorn J., Casella F., Vurro M. Biocontrol Sci. Technol. 2016. Vol. 26. No. 10. Pp. 1313–1328.
14. Hoagland R. E., Boyette C. D., Weaver M. A., Abbas H. K. Toxin Rev. 2007. Vol. 26. Pp. 313–342.
15. Hubbard M., Hynes R. K., Bailey K. L. Biol. Control. 2015. Vol. 89. Pp. 11–22.
16. Ihsan M. Z., Khaliq A., Mahmood A., Naeem M., El-Nakhlawy F., Alghabari F. Weed Biol. Manag. 2015. Vol. 15. Pp. 78–86.
17. Kao-Kniffin J., Carver S., DiTommaso A. Weed Science. 2013. Vol. 61. Pp. 171–184.
18. Kaur M., Aggarwal N. K. & Dhiman R. Arch. Phytopathol. Plant Protection. 2015. Vol. 48. Pp. 890–897.

19. Kraehmer H., van Almsick A., Beffa R., Dietrich H., Eckes P., Hacker E., Hain R., Strek H. J., Stuebler H., Willms L. Plant Physiol. 2014. Vol. 166. Pp. 1132–1148.
20. Radhakrishnana R., Park J.-M., Lee I.-J. Enterobacter sp. I-3, a bio-herbicide inhibits gibberellins biosynthetic pathway and regulates abscisic acid and amino acids synthesis to control plant growth. Microbiol. Res. 2016. Vol. 193. Pp. 132–139.
21. Shaner D. L., Beckie H. J. Pest Manag. Sci. 2014. Vol. 70. Pp. 1329–1339.
22. Krut'kov V. M. Kletochnye i tkanevye faktory izbiratel'nogo deistviya gerbitsidov [Cell and tissue factors of the selective action of herbicides]. Ufa: Gilem, 2002.
23. Mel'nikov N. N., Novozhilov K. V., Belan S. R. Pestitsidy i regulatory rosta rastenii [Pesticides and plant growth regulators]. Moscow: Khimiya, 1995.
24. Dzhemilev U. M., D'yakonov V. A., Khusnutdinov R. I., Ibragimov A. G., Khairullina R. R., Makhmudiyarova N. N., Sakhibgareev A. A., Garipova G. N., Mardanshin I. S., Baimetov A. Z. N,N'-tetrametilendiamin shchavelevokislyi – effektivnoe vodorastvorimoe sredstvo s rostostimuliruyushchei i fungitsidnoi aktivnost'yu. Patent RF No. 2719515. Byul. No. 4. 10.02.2020.
25. Dzhemilev U. M., Shaibakova M. G., Makhmudiyarov G. A., Ibragimov A. G., Titova I. G. Sposob polucheniya N1,N1,N4,N4-tetrametil-2-butin-1,4-diamina. Patent RF No. 2408572. Byul. No. 1. 10.01.11.

Received 31.08.2021.