НОВЫЕ ГЕРБИЦИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ 1,3-БИС((ДИМЕТИЛАМИНО)МЕТИЛ)ТИОМОЧЕВИНЫ И 1,3-БИС((ДИМЕТИЛАМИНО)МЕТИЛ)МОЧЕВИНЫ 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

Современное эффективное растениеводство практически невозможно без использования химических средств защиты растений: гербицидных, фунгицидных и иммуностимулирующих препаратов. По мнению экспертов по растениеводству, потери урожая, вызванные действием вредных объектов, составляют до 40% общего объема. Целью настоящего исследования является выявление в ряду производных 2,4-дихлорофеноксиуксусной кислоты новой (тио)карбамидной соли, обладающей улучшенными гербицидными свойствами по отношению к однолетним и многолетним двудольным сорнякам, что может быть использовано в сельском хозяйстве. Нами обнаружено, что соли 2,4-дихлорофеноксиацетата с 1,3-бис((диметиламино)метил)тиомочевинной и 1,3-бис((диметиламино)метил)-мочевинной обладают гербицидной активностью и превосходят по гербицидной активности известное соединение в 2 раза, что делает его ценным для борьбы с сорняками в посевах пшеницы.

Ключевые слова: гербициды, 1,3-бис((диметиламино)метил)тиомочевина, 1,3-бис((диметиламино)метил)мочевина, водорастворимые аминные соли, зерновые культуры.

Современное эффективное растениеводство практически невозможно без использования химических средств защиты растений: гербицидных, фунгицидных и иммуностимулирующих препаратов. По мнению экспертов по растениеводству, потери урожая, вызванные действием вредных объектов, составляют до 40% общего объема [1–21].

Одним из важнейших элементов интенсификации сельскохозяйственной индустрии является применение гербицидов для уничтожения сорных растений. Созданы многочисленные производные ряда гербицидных кислот с N,N,N',N'-тетраметилметилendiаминам ((CH₃)₂N]CH₂), положившие начало новым разработкам в этой области. Отличительной чертой полученных соединений являлась более высокая целевая активность по сравнению с таковой ранее известных аминных солей [22–23]. Важное место среди водорастворимых солей занимают 2,4-дихлорофеноксиуксусной кислоты диметиламмониевая соль [24]

и 2,4-дихлорофеноксиуксусной кислоты N,N,N',N'-тетраметилметилendiаминавая соль [25], проявляющие гербицидную активность.

Целью настоящего исследования является выявление в ряду производных 2,4-дихлорофеноксиуксусной кислоты новой (тио)карбамидной соли, обладающей улучшенными гербицидными свойствами по отношению к однолетним и многолетним двудольным сорнякам, что может быть использовано в сельском хозяйстве.

Соли 2,4-дихлорофеноксиацетата 1,3-бис((диметиламино)метил)-тиомочевины (1) и 1,3-бис((диметиламино)метил)мочевины (2) с выходом ~99% получены смешением 1,3-бис((диметиламино)метил)тиомочевины и 1,3-бис((диметиламино)метил)мочевины [25] с эквимолярным количеством водного раствора 2,4-дихлорофеноксиуксусной кислоты при температуре 25 °С в течение 3 ч.

Схема

Таблица 1

Виды сорняков и фаза их развития	ЕД ₅₀ (кг/га)			Превышение активности	
	1	2	3	1 над 3	2 над 4
Бодяк полевой, 6–9 листьев	0.22	0.30	0.72	3.2	3.2
Осот желтый, 7–10 листьев	0.30	0.43	1.05	2.4	3.2
Трехреберник непахучий, розетка 8–10 листьев	0.12	0.18	0.30	1.6	2.5
Марь белая, 5–7 листьев					
Ширица запрокинутая, 5–8 листьев	0.07	0.10	0.21	2.1	3.0
Подмаренник цепкий, 5–9 мутовок листьев	0.06	0.09	0.20	2.2	3.3
Вьюнок полевой, 9–11 листьев	3.0	4.1	6.00	1.5	2.0
Гречишка вьюнковая, 6–9 листьев					
Горох посевной (самосев), 3–5 листьев	0.19	0.30	0.52	1.7	2.2
Подсолнечник (самосев), 3–4 листа	0.26	0.35	0.60	1.7	2.2
	0.60	0.90	2.00	2.2	3.3
	0.03	0.04	0.07	1.7	2.3

Таблица 2

Соединение	Доза кг ДВ/га	Урожай ц/га	Превышение урожая, ц/га над уровнем	
			в контроле (без обработки)	в контроле (с ручной прополкой)
(2)	0.20	16.1	+ 3.0	+ 1.2
(1)	0.20	17.5	+ 4.4	+ 2.6
(3)	0.20	15.7	+ 2.6	+ 0.8
Контроль (без обработки)	-	13.1	-	-
Контроль (ручная прополка)	-	14.9	-	-

НСП_{0.95} = 13.0 %

Испытания на гербицидную активность соли 2,4-дихлорофеноксиацетата 1,3-бис((диметиламино)метил)тиомочевин (1) и соли 2,4-дихлорофеноксиацетата 1,3-бис((диметиламино)метил)мочевин (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 л/га. Продолжительность опытов после обработки 3 недели. Мерилом силы действия гербицида служит снижение урожая зеленой массы сорняков, выраженное в % от контроля (не обработанные растения). Эталонном служила соль 2,4-дихлорофеноксиацетата N,N,N¹,N¹-тетраметилметиленамина (3). 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).

Таким образом, соли 2,4-дихлорофеноксиацетата с 1,3-бис((диметиламино)метил)тиомочевин и 1,3-бис((диметиламино)метил)мочевин могут применяться в качестве гербицида для борьбы с однолетними и многолетними двудольными сорняками в сельском хозяйстве. Новые соединения превосходят по гербицидной активности известное соединение 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 ТМС.

Способ получения водорастворимых солей. В круглодонную колбу, установленную на магнитную мешалку, загружали 1,3-бис((диметиламино)метил)тиомочевин или 1,3-бис((диметиламино)метил)мочевин (10 ммоль), водный раствор 2,4-дихлорофеноксиуксусной кислоты при температуре 25 °С в течение 3 ч при атмосферном давлении. Через 3 ч выделяют водорастворимые соли 2,4-дихлорофеноксиацетата 1,3-бис((диметиламино)метил)тиомочевин и 1,3-бис((диметиламино)метил)тиомочевин с выходом ~ 99%.

Соль 2,4-дихлорофеноксиацетата 1,3-бис((диметиламино)метил)тиомочевин (1). Спектр ЯМР ¹H (D₂O, м.д.): 2.35 с ((А), 12Н, N(CH₃)₃); 4.21 с ((А), 4Н, NCH₂); 4.34 с ((Б), 2Н, OCH₂C); 6.76 и 7.19 оба д ((Б), 2Н, =CH, J 8.8 Гц); 7.30 уш.с ((Б), 1Н, =CH). Спектр ЯМР ¹³C (D₂O, м.д.): 40.65 ((А), C^{1,9,10,11}); 76.90 ((А), C^{3,6}); 67.44 ((Б), C⁷); 113.20 ((Б), C³); 120.52 ((Б), C¹); 123.65 ((Б), C⁵); 126.26 ((Б), C⁴); 128.81 ((Б), C⁶); 150.00 ((Б), C²); 155.02 ((А), C⁵); 169.16 ((Б), C⁸).

Соль 2,4-дихлорофеноксиацетата 1,3-бис((диметиламино)метил)мочевинны (2). Спектр ЯМР ^1H (D_2O , м.д.): 2.77 с ((А), 12Н, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$); 4.15 с ((А), 4Н, NCH_2); 4.43 с ((Б), 2Н, OCH_2C); 6.80 и 7.00 оба д ((Б), 2Н, $=\text{CH}$, J 8.8 Гц); 7.15 уш.с ((Б), 1Н, $=\text{CH}$). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O , м.д.): 41.23 ((А), $\text{C}^{1,9,10,11}$); 73.87 ((А), $\text{C}^{3,6}$); 65.44 ((Б), C^7); 115.76 ((Б), C^3); 122.56 ((Б), C^1); 125.34 ((Б), C^5); 129.20 ((Б), C^4); 130.80 ((Б), C^6); 148.87 ((Б), C^2); 157.53 ((А), C^5); 167.31 ((Б), C^8).

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 №АААА-А19-119022290010-9).

ЛИТЕРАТУРА

- Берестецкий О. А. Фитотоксические свойства почвенных микроорганизмов. Л.: изд-во ВНИИСХМ. 1978. С. 27–34.
- Берестецкий А. О. Проблемы и достижения в области биологической борьбы с сорными растениями при помощи фитопатогенных грибов // Микол. и фитопатол. 2004. Т. 38. №5. С. 1–15.
- Берестецкий А. О. Фитотоксины грибов: от фундаментальных исследований – к практическому использованию (Обзор) // Прикладная биохимия и микробиология. 2008. Т. 44. №5. С. 501–514.
- Берестецкий А. О. Этапы исследований при разработке классической и биогербицидной стратегий биологической борьбы с сорными растениями // Сельскохозяйственная биология. 1997. №1. С. 3–15.
- Clewley G. D., Eschen R., Shaw R. H., Wright D. J. The effectiveness of classical biological control of invasive plants // J. Applied Ecology. 2012. Vol. 49. Pp. 1287–1295.
- Dayan F. E., Duke S. O. Natural compounds as next-generation herbicides // Plant Physiol. 2014. Vol. 166. №3. Pp. 1090–1105.
- Берестецкий А. О., Сокорнова С. В. Получение и хранение биопестицидов на основе микромицетов // Микология и фитопатология. 2009. Т. 43. Вып. 6. С. 1–17.
- 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.
- Berner D., Smallwood E., Cavin C., Lagopodi A., Kashefi J., Kolomiets T., Pankratova L., Mukhina Z., Cripps M., Bourdôt G. Successful establishment of epiphytotic of *Puccinia punctiformis* for biological control of *Cirsium arvense* // Biol. Control. 2013. Vol. 67. Pp. 350–360.
- Говоров Д. Н., Живых А. В., Шабельникова А. А. Применение пестицидов. Год 2014-й // Защита и карантин растений. 2015. №4. С. 12–13.
- Есипенко Л. П., Савва А. П., Тележенко Т. Н. Приемы уничтожения амброзии полыннолистной в посевах подсолнечника на территории Краснодарского края // Научный журнал КубГАУ – Scientific Journal of KubSAU. 2016. №121. URL: <http://ej.kubagro.ru/2016/07/pdf/69.pdf>
- Кондратьев М. Н., Ларинова Ю. С., Давыдова А. Н. Потенциальные биогербицидные свойства некоторых лекарственных растений // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2016. Т. 19. №6. С. 62–67.
- Полуэктова Е. В., Большакова К. П., Берестецкий А. О. Оптимизация условий культивирования гриба *Paraphoma* sp. ВИЗР 1.46 для получения фитотоксического метаболита // Вестник защиты растений. 2016. Т. 89. №3. С. 134–135.
- Резник С. Я. Факторы, определяющие границы ареалов и плотность популяций амброзии полыннолистной *Ambrosia artemisiifolia* L. (Asteraceae) и амброзиевого листоеда *Zygogramma suturalis* F. (Coleoptera, Chrysomelidae) // Вестник защиты растений. 2009. №2. С. 20–28.
- Harding D. P., Raizada M. N. Controlling weeds with fungi, bacteria and viruses: a review. Front. Plant Sci. 2015. Vol. 6. P. 659. doi: 10.3389/fpls.2015.00659.
- Hershenhorn J., Casella F., Vurro M. Weed biocontrol with fungi: past, present and future // Biocontrol Sci. Technol. 2016. Vol. 26. №10. Pp. 1313–1328.
- 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.
- 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.
- Kao-Kniffin J., Carver S., DiTommaso A. Advancing weed management strategies using metagenomic techniques // Weed Science. 2013. Vol. 61. Pp. 171–184.
- Kaur M., Aggarwal N. K. & Dhimman R. Screening of phytotoxicity of *Alternaria macrospora* MKP1 against *Parthenium hysterophorus* L. // Arch. Phytopathol. Plant Protection. 2015. Vol. 48. Pp. 890–897.
- 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.
- Крутьков В. М. Клеточные и тканевые факторы избирательного действия гербицидов. Уфа: Гилем. 2002. 332 с.
- Мельников Н. Н., Новожилов К. В., Белан С. Р. Пестициды и регуляторы роста растений. М.: Химия. 1995. 576 с.
- Джемилов 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 щавелевокислый – эффективное водорастворимое средство с ростостимулирующей и фунгицидной активностью. Патент РФ №2719515. Бюл. №4. 10.02.2020.
- Джемилов У. М., Ибрагимов А. Г., Хайруллина Р. Р., Генятова А. Р. Способ получения N,N'-бис[диметиламинометил](тио)мочевинны. Патент РФ №2518490. Бюл. №16. 10.06.2014.

Поступила в редакцию 31.08.2021 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.4.24

**NEW HERBICIDE COMPOUNDS BASED
ON 1,3-BIS((DIMETHYLAMINO)METHYL)THIOUREA
AND 1,3-BIS((DIMETHYLAMINO)METHYL)UREA FOR CEREALS**

© 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

Modern effective crop production is practically impossible without the use of plant protection chemicals: herbicidal, fungicidal, and immunostimulating drugs. According to crop experts, crop losses caused by harmful objects account for up to 40% of the total. The aim of this study is to identify among the derivatives of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid a new (thio)carbamide salt, which can be used in agriculture and has improved herbicidal properties in relation to annual and perennial dicotyledonous weeds. Tests on the herbicidal activity of 1,3-bis((dimethylamino)methyl) thiourea 2,4-dichlorophenoxyacetate salt and 1,3-bis((dimethylamino)methyl)urea 2,4-dichlorophenoxyacetate salt as a prototype were carried out in a steam field according to the scheme “probit-analysis” 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 600 l/ha. The duration of the experiments after treatment was 3 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 percentage of the control (untreated plants). The reference was the salt of 2,4-dichlorophenoxyacetate N,N,N1,N1-tetramethylmethylenediamine. It was found that the salts of 2,4-dichlorophenoxyacetate with 1,3-bis((dimethylamino)methyl)thiourea and 1,3-bis((dimethylamino)methyl)urea exhibit herbicidal activity, and it is two times higher than of the known compound, which makes them valuable for weed control in wheat crops.

Keywords: herbicides, 1,3-bis((dimethylamino)methyl)thiourea, 1,3-bis((dimethylamino)methyl)urea, water-soluble amine salts, grain crops.

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

REFERENCES

1. Berestetskii O. A. Fitotoksicheskie svoystva pochvennykh mikroorganizmov [Phytotoxic properties of soil microorganisms]. Leningrad: izd-vo VNIISKHM. 1978. Pp. 27–34.
2. Berestetskii A. O. Mikol. i fitopatol. 2004. Vol. 38. No. 5. Pp. 1–15.
3. Berestetskii A. O. Prikladnaya biokhimiya i mikrobiologiya. 2008. Vol. 44. No. 5. Pp. 501–514.
4. Berestetskii A. O. Sel'skokhozyaistvennaya biologiya. 1997. No. 1. Pp. 3–15.
5. Clewley G. D., Eschen R., Shaw R. H. Wright D. J. J. Applied Ecology. 2012. Vol. 49. Pp. 1287–1295.
6. Dayan F. E., Duke S. O. Plant Physiol. 2014. Vol. 166. No. 3. Pp. 1090–1105.
7. Berestetskii A. O., Sokornova S. V. Mikologiya i fitopatologiya. 2009. Vol. 43. No. 6. Pp. 1–17.
8. 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.
9. 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.
10. Govorov D. N., Zhiviykh A. V., Shabel'nikova A. A. Zashchita i karantin rastenii. 2015. No. 4. Pp. 12–13.
11. Esipenko L. P., Savva A. P., Telezhenko T. N. Nauchnyi zhurnal KubGAU – Scientific Journal of KubSAU. 2016. No. 121. URL: <http://ej.kubagro.ru/2016/07/pdf/69.pdf>
12. Kondrat'ev M. N., Larikova Yu. S., Davydova A. N. Voprosy biologicheskoi, meditsinskoi i farmatsevticheskoi khimii. 2016. Vol. 19. No. 6. Pp. 62–67.
13. Poluektova E. V., Bol'shakova K. P., Berestetskii A. O. Vestnik zashchity rastenii. 2016. Vol. 89. No. 3. Pp. 134–135.
14. Reznik S. Ya. Vestnik zashchity rastenii. 2009. No. 2. Pp. 20–28.
15. Harding D. P., Raizada M. N. Controlling weeds with fungi, bacteria and viruses: a review. Front. Plant Sci. 2015. Vol. 6. Pp. 659. doi: 10.3389/fpls.2015.00659.
16. Hershenhorn J., Casella F., Vurro M. Biocontrol Sci. Technol. 2016. Vol. 26. No. 10. Pp. 1313–1328.
17. Hubbard M., Hynes R. K., Bailey K. L. Biol. Control. 2015. Vol. 89. Pp. 11–22.

18. Ihsan M. Z., Khaliq A., Mahmood A., Naeem M., El-Nakhlawy F., Alghabari F. *Weed Biol. Manag.* 2015. Vol. 15. Pp. 78–86.
19. Kao-Kniffin J., Carver S., DiTommaso A. *Weed Science.* 2013. Vol. 61. Pp. 171–184.
20. Kaur M., Aggarwal N. K. & Dhiman R. *Arch. Phytopathol. Plant Protection.* 2015. Vol. 48. Pp. 890–897.
21. 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.
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., Ibragimov A. G., Khairullina R. R., Geniyatova A. R. *Sposob polucheniya N,N'*-bis[dimetilamino-metil](tio)mocheviny. Patent RF No. 2518490. Byul. No. 16. 10.06.2014.

Received 31.08.2021.