

О.Й. МІХЕДЬКІНА, канд. хім. наук, проф., НТУ «ХП»,
А.О. ЗАПОРОЖЕЦЬ, асп., НТУ «ХП»,
Л.В. КРИЧКОВСЬКА, д-р біол. наук, проф., НТУ «ХП»,
Ю.І. БУРЯК, канд. сіль.-хоз. наук, ст. наук. співр.,
Інститут рослинництва ім. В.Я. Юр'єва НААН, Харків,
І.І. КЛИМЕНКО, канд. сіль.-хоз. наук, ст. наук. співр., Інститут
рослинництва ім. В.Я. Юр'єва НААН, Харків,
О.С. ПЕЛИПЕЦЬ, ас., НТУ «ХП»,
І.В. ПЕРЕТЯТЬКО, асп., НТУ «ХП»

ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ РІСТРЕГУЛЮЮЧОЇ АКТИВНОСТІ ЗАМІЩЕНИХ ПРОЛКАРБОНОВИХ КИСЛОТ НА ЖИТІ СОРТУ «ДІХАР»

Синтезовано ряд нових заміщених піролкарбонічних кислот та запропоновані технологічні підходи до виробництва ефективних стимуляторів росту рослин на їх основі. Вирішені питання щодо розчинності цих сполук для використання їх в якості препаратів агрохімічного призначення. Фізіологічну активність сполук дослідили за ступенем впливу водних розчинів їх солей на енергію проростання та схожість некондиційного насіння жита сорту «Діхар» 2009 року. На підставі результатів проведених лабораторних досліджень достовірно виявлена активність запропонованих сполук, яка залежить як від природи самої сполуки, так і від специфіки сорту насіння.

Ключові слова: пірол, карбонова кислота, розчинність, фізіологічна активність, жито, енергія проростання, схожість насіння, регулятори росту рослин.

Вступ. Застосування синтетичних регуляторів росту стало суттєвим елементом інтенсифікації сучасних технологій виробництва продукції рослинництва. Згідно сучасним уявленням регулювання росту рослин здійснюється комплексом гормонів. Фітогормональною системою визначається характер процесів обміну, перерозподіл поживних речовин, накопичення біомаси рослиною в цілому і його окремими органами. У зв'язку з цим вплив на регуляторну систему, що забезпечує певні зміни в балансі тих чи інших метаболічних процесів, – найбільш ефективний спосіб контролю за формуванням врожаю. Подібний ефект досягається введенням в рослину регуляторів росту, переважна більшість яких аналоги природних сполук [1].

Тому важливим завданням для вирішення даного аспекту проблеми є по-

© О.Й. Міхедькіна, А.О. Запорожець, Л.В. Кричковська, Ю.І. Буряк, І.І. Клименко,
О.С. Пелипець, І.В. Перетяцько, 2014

шук нових сполук, які були б аналогами природних, та розробка технології виробництва ефективних регуляторів росту на їх основі. З літературних джерел відомо [2, 3], що пірольний цикл входить до структур молекул багатьох біологічно активних сполук, в тому числі і до природних, таких як, наприклад, хлорофіл, який має вплив на зростання та розвиток всіх видів рослин. Тому сполуки з таким фармакофором як пірольний цикл знаходять своє застосування і в агрохімії [4].

Синтез сполук та дослідження фізіологічної активності. Зважаючи на високу біологічну дію похідних піролу, ми синтезували ряд піролкарбонових кислот 1 – 6 та дослідили їх рістстимулюючу активність на культурі жита озимого.

Слід відмітити, що раніше нами були проведені дослідження з використанням сполук 2 – 4 в якості стимуляторів проростання на кондиційному насінні ячменю сортів «Фенікс», «Джерело» та значно застарілому насінні колекційного зразка «IR 7019» з фондів Національного центру генетичних ресурсів рослин України. Результати досліджень показали перспективу роботи по пошуку нових синтетичних сполук з подібними структурами. За результатами досліджень був отриманий патент України на корисну модель. Тому дана робота є логічним продовженням досліджень в цьому напрямку.

Синтез сполук 2 – 6 здійснювали конденсацією 4-ацетил-3,5-диметил-1*H*-пірол-2-карбонової кислоти 1 з ароматичними альдегідами в присутності водного розчину гідроксиду натрію (схема 1) [5]:

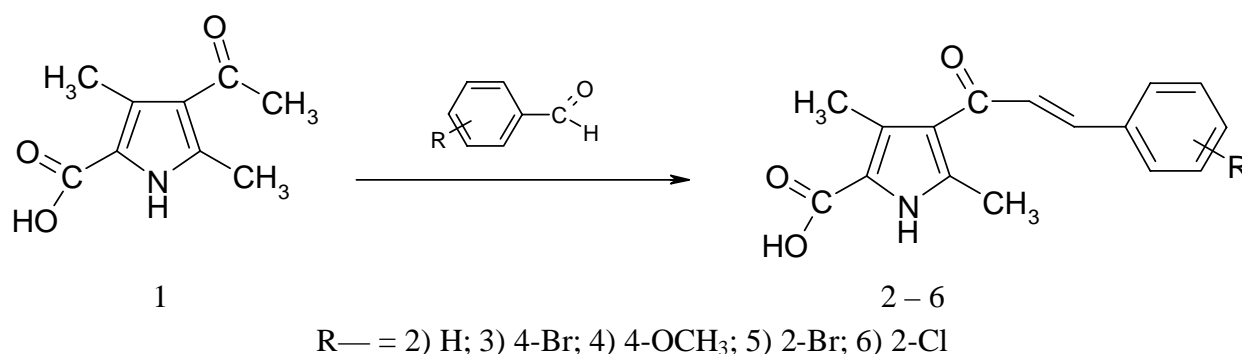


Схема 1 – Схема синтезу 4-арилакрилоїл-3,5-диметил-1*H*-пірол-2-карбонових кислот 2 – 6

Індивідуальність сполук 1 – 6 підтверджували методами тонкошарової хроматографії (ТШХ), склад – результатами елементного аналізу, а будову – методами ЯМР ¹H спектроскопії та маспектрометрії.

Сполуки 1 – 6 – кристалічні речовини, що мають добру розчинність в

багатьох органічних розчинниках і мало розчинні у воді.

Як відомо, для препаратів агрохімічного призначення важливою характеристикою є не тільки природа діючої речовини, але й розчинник, яким оброблюють рослини. Тому для подальших біологічних досліджень ми використовували водні розчини натрієвих солей цих сполук. Для обробки насіння готували розчини натрієвих солей карбонових кислот відповідних концентрацій шляхом розчинення еквівалентної кількості самих кислот та гідроксиду натрію у відповідній кількості води, що готувались безпосередньо перед дослідженнями.

Дослідження були проведені на дослідній базі Інституту рослинництва ім. В.Я. Юр'єва НААН в лабораторії насінництва та насіннезнавства.

Об'єктом дослідження було вибрано некондиційне насіння жита озимого 2009 року з вихідною схожістю 64 %. Ця культура на відміну від інших культур має високу морозостійкість і посухостійкість, відрізняється невибагливістю до попередників, може рости за підвищеної кислотності ґрунту, менш, ніж інші зернові культури, уражається хворобами, визначається значним вмістом в зерні білків (12,8 %) та вуглеводів (69,1 %), добре реагує на добриво та інші агротехнічні заходи [6]. Глибоко проникаюча в ґрунт коренева система і здатність до засвоєння поживних речовин, навіть у малодоступній формі, дозволяє вирощувати жито на ґрунтах з невисокою природною родючістю. Насіння жита озимого, поряд з іншими зерновими, при закритому зберіганні з низькою вологістю характеризується найменшим значенням періоду, упродовж якого зерно зберігає посівні, технологічні та продовольчі якості. Посівні властивості насіння визначаються енергією проростання та схожістю, які мають важливе значення в отриманні високих і сталих врожаїв [7]. Тому збереження цієї культури в генофонді ресурсів рослин є важливим, а дослідження щодо підвищення схожості насіння жита є актуальними.

Фізіологічну активність розчинів різних концентрацій сполук 1 – 6 визначали за ступенем їх впливу на енергію проростання та лабораторну схожість насіння жита озимого згідно з ДСТУ 4138-2002. Насіння низької життєздатності обробляли розчинами натрієвих солей сполук 1 – 6 в діапазоні кількості діючої речовини від N/128 до 4N, де N – теоретично обчислена оптимальна доза, що складає 0,09 г досліджуваної сполуки на 1 кг насіння, розчинених у 12 мл води.

Енергію проростання жита визначали на четвертий день дослідження. Цей показник у значній мірі залежить від життєздатності насіння та визначає

швидкість його проростання. Значення енергії проростання впливає на врожайність цієї культури. Результати досліджень фізіологічної активності водних розчинів натрієвих солей сполук 1 – 6 на енергію проростання жита озимого наведені в табл. 1.

Таблиця 1 – Фізіологічна активність водних розчинів натрієвих солей сполук 1 – 6 на енергію проростання жита озимого, %

| Сполука | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | | 6 | |
|-----------------|----|-------|----|-------|----|-------|----|-------|----|-------|----|-------|
| Контроль (вода) | 55 | 100,0 | 55 | 100,0 | 55 | 100,0 | 55 | 100,0 | 55 | 100,0 | 55 | 100,0 |
| 4N | 64 | 116,4 | 50 | 90,9 | 56 | 101,8 | 56 | 101,8 | 53 | 96,4 | 41 | 74,6 |
| 2N | 62 | 112,7 | 47 | 85,5 | 59 | 107,3 | 64 | 116,4 | 56 | 101,8 | 51 | 92,7 |
| N | 61 | 111,0 | 49 | 89,1 | 57 | 103,6 | 64 | 116,4 | 47 | 85,5 | 57 | 103,6 |
| N/2 | 58 | 105,5 | 49 | 89,1 | 60 | 109,1 | 61 | 111,0 | 57 | 103,6 | 58 | 105,5 |
| N/4 | 66 | 120,0 | 49 | 89,1 | 55 | 100,0 | 66 | 120,0 | 52 | 94,5 | 61 | 111,0 |
| N/8 | 62 | 112,7 | 50 | 90,9 | 55 | 100,0 | 63 | 114,5 | 58 | 105,5 | 57 | 103,6 |
| N/16 | 62 | 112,7 | 52 | 94,5 | 49 | 89,1 | 66 | 120,0 | 57 | 103,6 | 55 | 100,0 |
| N/32 | 62 | 112,7 | 52 | 94,5 | 49 | 89,1 | 67 | 121,8 | 63 | 114,5 | 58 | 105,5 |
| N/64 | 57 | 103,6 | 54 | 98,2 | 59 | 107,3 | 69 | 125,4 | 52 | 94,5 | 55 | 100,0 |
| N/128 | 59 | 107,3 | 48 | 87,3 | 57 | 103,6 | 67 | 121,8 | 61 | 111,0 | 54 | 98,2 |

Як видно з даних табл. 1, досліджувані речовини проявили різний стимулюючий ефект, як підвищуючи значення енергії проростання (3 – 25 %), так і зменшуючи ці показники (5 – 15 %) в порівнянні з контрольним зразком.

Схожість насіння жита визначали на сьомий день досліду. Це біологічна характеристика насіння, що означає здатність насіння за певний строк давати нормальні проростки в певних умовах пророщування. Цей показник здебільшого залежить від ступеня визрівання насіння тих чи інших культур. Результати досліджень фізіологічної активності водних розчинів натрієвих солей сполук 1 – 6 на схожість жита озимого наведені в табл. 2.

Статистичну обробку отриманих результатів проводили методом дисперсійного аналізу [8]. Результати досліджень достовірно на 3,5 %-ному рівні значимості. Точність досліду дорівнює 1,24 – 1,52 %. Значення найменшої істотної різниці (HP_{05}), що коливаються від 2,1 до 2,9 %, свідчать про істот-

ний вплив досліджуваних сполук на схожість насіння.

Таблиця 2 – Фізіологічна активність водних розчинів натрієвих солей сполук 1 – 6 на схожість жита озимого, %

| Сполука | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | | 6 | |
|-------------------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|
| Контроль (вода) | 64 | 100,0 | 64 | 100,0 | 64 | 100,0 | 64 | 100,0 | 64 | 100,0 | 64 | 100,0 |
| 4N | 74 | 115,6 | 60 | 94 | 68 | 106,3 | 61 | 95,3 | 66 | 103,1 | 50 | 78,2 |
| 2N | 67 | 104,7 | 52 | 81,2 | 72 | 112,5 | 66 | 103,1 | 66 | 103,1 | 56 | 87,5 |
| N | 68 | 106,3 | 54 | 84,4 | 63 | 98,4 | 69 | 107,8 | 59 | 92,2 | 64 | 100,0 |
| N/2 | 64 | 100,0 | 54 | 84,4 | 64 | 100,0 | 65 | 101,6 | 66 | 103,1 | 64 | 100,0 |
| N/4 | 72 | 112,5 | 52 | 81,2 | 70 | 109,4 | 69 | 107,8 | 62 | 96,9 | 68 | 106,3 |
| N/8 | 70 | 109,4 | 56 | 87,5 | 81 | 126,6 | 68 | 106,3 | 66 | 103,1 | 66 | 103,1 |
| N/16 | 70 | 109,4 | 56 | 87,5 | 72 | 112,5 | 74 | 115,6 | 70 | 109,4 | 64 | 100,0 |
| N/32 | 68 | 106,3 | 56 | 87,5 | 69 | 107,8 | 72 | 112,5 | 78 | 121,9 | 67 | 104,7 |
| N/64 | 66 | 103,1 | 57 | 89 | 68 | 106,3 | 72 | 112,5 | 59 | 92,2 | 66 | 103,1 |
| N/128 | 67 | 104,7 | 58 | 90,6 | 66 | 103,1 | 72 | 112,5 | 70 | 109,4 | 62 | 96,9 |
| НІР ₀₅ | 2,9 | – | 2,1 | – | 2,8 | – | 2,7 | – | 2,3 | – | 2,5 | – |

За результатами проведених лабораторних дослідів достовірно виявлено фізіологічну активність сполук 1 – 6, яка залежить як від природи самої сполуки, так і від специфіки сорту насіння. Так, на некондиційному насінні жита озимого сорту «Діхар» з вихідною схожістю 64 % була виявлена їх сортоспецифічна реакція на передпосівну обробку насіння розчинами досліджуваних речовин 1 – 6 в діапазоні концентрацій від N/128 до 4N.

Як видно з даних табл. 2, досліджувані речовини проявили значний стимулюючий ефект при певних значеннях концентрацій. Вихідна піролкарбонова кислота 1 проявила біологічну активність в усіх варіантах дослідів, підвищуючи показник лабораторної схожості на 3 – 15 %.

Найбільш ефективно підвищували показники схожості насіння сполуки 3 та 5, які у фенольному радикалі містять атом бром у пара- та ортоположенні відповідно. Сполука 3 показала підвищення схожості насіння на 26 % при значенні концентрації діючої речовини N/8, а сполука 5 – при N/32. Інші досліджувані речовини (4 та 6) проявили різний діапазон значень лабораторної схожості, як підвищуючи її значення (на 1 – 15 %), так і зменшуючи цей

показник (на 3 – 22 %) в порівнянні з контрольним зразком. А сполука 2, що не містить у фенольному радикалі замісників, проявила більш інгібуючу дію, зменшуючи показники життєздатності насіння на 6 – 18 %.

Висновки.

Аналізуючи результати досліджень, слід відмітити, що вибрані речовини є перспективними для подальшої модифікації їх з ціллю пошуку водорозчинних та фізіологічно активніших синтетичних регуляторів росту рослин.

Запропоновано технологічні підходи до виробництва препаратів рістстимулюючої дії на основі заміщених піролкарбонових кислот. Проведені та проаналізовані результати досліджень рістрегулюючої активності всіх синтезованих сполук в умовах біологічної лабораторії. Найбільш перспективними є сполуки 3 та 5, які можуть бути рекомендовані для дослідження їх в польових умовах.

Висловлюємо подяку директору Інституту рослинництва ім. В.Я. Юр'єва НААН Кириченку Віктору Васильовичу за надану можливість проведення досліджень фізіологічної активності.

Список літератури: 1. *Блиновский И.К.* Разработка синергических смесей ретардантов на основе изучения механизма их действия / *И.К. Блиновский, Д.В. Калашиников, А.В. Кокурин* // Регуляторы роста растений. – 1990. – № 1. – С. 36 – 41. 2. *Chikhalia K.H.* Design, synthesis and evaluation of novel quinolyl chalcones as antibacterial agents / *K.H. Chikhalia, M.J. Patel, D.B. Vashi* // *Arkivoc.* – 2008. – № 13. – P. 189 – 197. 3. *Вовк М.В.* Синтез та рістрегулююча активність N-(1,3-тіазол-2-іл)-N'-(пірозол-4-іл) сечовини / [*М.В. Вовк, М.К. Братенко, В.О. Черноус та ін.*] // Журнал органічної та фармацевтичної хімії. – 2006. – Т. 4, № 4. – С. 63 – 66. 4. *Билина О.С.* Синтез пірольних аналогів халкону на основі 4-ацетил-3,5-диметил-1Н-пірол-2-карбонової кислоти та їх етилового естеру і дослідження їх активності як стимуляторів росту рослин / [*О.С. Билина, О.Й. Міхедькіна, О.В. Бібік та ін.*] // Журнал органічної та фармацевтичної хімії. – 2010. – Т. 8, № 3. – С. 76 – 80. 5. Патент № 40709 на корисну модель Україна, МПК 2009 C07C 45/00, A01N 37/42, A01N 43/34. 4-(3-арил-акрилоїл)-3,5-диметил-1Н-пірол-2-карбонової кислоти / *О.С. Билина, О.Й. Міхедькіна, О.В. Бібік, В.Г. Діндорого, Л.А. Луценко, Д.Т. Кожич*; заявник і патентовласник НТУ «ХП». – № u 2008 12624; заявл. 28.10.2008; опубл. 27.04.2009, Бюл. № 8. 6. *Єгоров Д.К.* Особливості селекції сортів та гібридів озимого жита / [*Д.К. Єгоров, В.А. Циганко, В.П. Дерев'янка та ін.*] // Збірник наукових праць Селекційно-генетичного інституту. – 2010. – Т. 16, № 56. – С. 104 – 109. 7. *Подпрятков Г.І.* Довговічність зерна озимого жита за різних режимів зберігання / *Г.І. Подпрятков, Н.О. Ящук* // Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України. – 2010. – № 145. – С. 263 – 274. 8. *Доспехов Б.А.* Методика полевого опыта / *Б.А. Доспехов.* – М.: Агропромиздат, 1985. – 351 с.

Bibliography (transliterated): 1. *Blinovskiy I. K.* Razrabotka sinergiticheskikh smesey retardantov na osnove izucheniya mehanizma ih deystviya (Development of synergistic mixtures retardants based on the

study of the mechanism of their action) / *I.K. Blinovskii, D.V. Kalashnikov, A.V. Kokurin* // *Regulatori rosta rasteniy.* – 1990. – № 1. – P. 36 – 41 (in Russian). **2.** *Chikhalia K.H.* Design, synthesis and evaluation of novel quinolyl chalcones as antibacterial agents / *K.H. Chikhalia, M.J. Patel, D.B. Vashi* // *Arkivoc.* – 2008. – № 13. – P. 189 – 197. **3.** *Vovk M.V.* Sintez ta ristreguluycha aktivnist N-(1,3-tiazol-2-il)-N'-(pirozol-4-il) sechovini (The synthesis and growth-regulating activity of N-(1,3-thiazol-2-il)-N'-(pyrazol-4-il) ureas) / [*M.V. Vovk, M.K. Bratenko, V.O. Chornous et. all*] // *Zhurnal organichnoy ta farmatsevtichnoy himiy.* – 2006. – Vol. 4, № 4. – P. 63 – 66 (in Ukrainian). **4.** *Bylina O.S.* Sintez pirolnih analogiv halkonu na osnovi 4-atsetil-3,5-dimetil-1H-pirol-2-karbonovoy kisloty i doslidzhennya yh aktivnosti yak stimulyatoriv rostu roslin (The synthesis of pyrrolic analogues chalcone on the basis of 4-acetyl-3,5-dimethyl-1H-pyrrole-2-carboxylic acid and its ethyl ester and investigation of their activity as plants growth stimulators) / [*O.S. Bylina, O.I. Mikhedkina, O.V. Bibik et. all.*] // *Zhurnal organichnoy ta farmatsevtichnoy himiy.* – 2010. – Vol. 8, № 3. – P. 76 – 80 (in Ukrainian). **5.** Patent № 40709 on Utility Model Ukraine, IPC 2009 S07S 45/00, A01N 37/42, A01N 43/34. 4-(3-aryl-akryloyil)-3,5-dimetil-1H-pyrrole-2-carboxylic acid / *O.S. Bylina, O.I. Mikhedkina, O.V. Bibik, V.G. Dindorogo, L.A. Lutsenko, D.T. Kozhich*; applicant and patent owner NTU «KPI». – № u 2008 12624; appl. 28.10.2008; publ. 27.04.2009, Bull. № 8. **6.** *Egorov D.K.* Osoblivosti selekcii sortiv ta gibridiv ozimogo zhita (Features selection varieties and hybrids of winter rye) / [*D.K. Egorov, V.A. Gypsy, V.P. Derevyanko et. all*] // *Zbirnic naukovih prats Seleksiyno-genetichnogo institutu.* – 2010. – Vol. 16 (56). – P. 104 – 109 (in Ukrainian). **7.** *Podpryatov G.I.* Dovgovichnist zerna ozimogo zhita za riznih rezhimiv zberigannya (Durability of winter rye grain under different storage modes) / *G.I. Podpryatov, N.A. Yashchuk* // *Naukoviy visnik Natsionalnogo universitetu bioresursiv i prirodokoristuvanya* – 2010. – № 145. – P. 263 – 274 (in Ukrainian). **8.** *Dospehov B.A.* Metodika polevogo opita (Technique of field experience) / *B.A. Dospehov* // *Moscow: Agropromizdat, 1985.* – 351 p. (in Russian).

Поступила (Received) 20.10.14