

Садыкова Ф.Т.¹, Галимзянова Н.Ф.², Хабибуллина Г.Р.¹, Ибрагимов А.Г.¹

¹Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Республика Башкортостан, Россия;
zaynullina.f@yandex.ru.

²Институт биологии УФИЦ РАН, Уфа, Республика Башкортостан, Россия;
galnailya@yandex.ru.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНГИЦИДНОЙ АКТИВНОСТИ АЗААЦЕТИЛЕНОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ФИТОПАТОГЕННЫМ ГРИБАМ

*В настоящей работе исследована фунгицидная активность ди(три)азатетраацетиленов пропаргиламинового ряда по отношению к микроскопическим фитопатогенным грибам *Bipolaris sorokiniana*, *Fusarium oxysporum*, *Rhizoctonia solani*. Показано, что N-алкил-N,N-бис[ω-(пиперидин-1-ил)алкадиин-1-ил]амины в концентрации 5 % обладали фунгицидной активностью в отношении *B. sorokiniana*, *F. oxysporum* и *R. solani*, соединения N,N'-ди(алкадиинил)диазациклоалканового ряда – в отношении *B. sorokiniana* и *R. solani*.*

*In the present work, the fungicidal activity of di(tri)azatetraacetylenes of propargylamine series with respect to microscopic phytopathogenic fungi *Bipolaris sorokiniana*, *Fusarium oxysporum*, *Rhizoctonia solani* was investigated. It was shown that N-alkyl-N,N-bis[ω-(piperidine-1-yl)alkadiyn-1-yl]amines in the concentration 5 % possessed fungicidal activity with respect to *B. sorokiniana*, *F. oxysporum* and *R. solani*, compounds N, N'-di (alkadiinyl)diazacycloalkanes – with respect to *B. sorokiniana* and *R. solani*.*

Ключевые слова: Фунгицидная активность; (ди)триазатетраацетилены; фитопатогенные микроскопические грибы.

Keywords: Fungicidal activity, (di)triazatetraacetylenes: phytopathogenic microscopic fungi.

Введение

Болезни сельскохозяйственных культур (картофель, зерновые, зернобобовые), вызываемые фитопатогенными микроорганизмами по-прежнему остаются серьезной проблемой растениеводства. Одно из первых мест по распространению и причиняемому вреду для растений занимают гнили, вызываемые микроскопическими грибами (ризоктониоз и др.) [1]. Согласно [2], азаацетиленовые соединения угнетают развитие возбудителей грибных и бактериальных инфекций, обладают выраженной росторегулирующей и иммуностимулирующей активностью, гербицидными свойствами по отношению к однолетним и многолетним двудольным сорнякам. Известно [3], что микроскопические грибы *Bipolaris sorokiniana*, *Fusarium oxysporum*, *Rhizoctonia solani* поражают более 230 видов сельскохозяйственных растений, вызывая загнивание корней. Исходя из этого, целью работы являлось изучение фунгицидной активности новых (ди)триазатетраацетиленов по отношению к *B. sorokiniana*, *F. oxysporum*, *R. solani*.

Методы исследования

Бис(алкадиинил)диазациклоалканы синтезированы реакцией аминометилирования α,ω-диацетиленов со вторичными диаминами и формальдегидом в присутствии CuCl по методике [4].

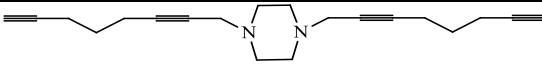
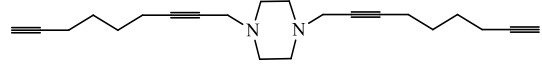
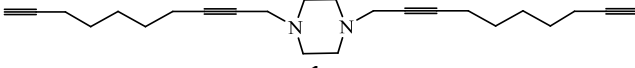
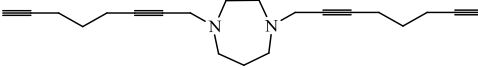
N – Алкил - N, N – бис (пиперидин – 1 – ил)алкадиин – 1 -ил) амины получены реакцией N-алкилзамещенных 1,5,3-диоксазепанов с α,ω-диацетиленами в присутствии катализатора CuCl с последующим добавлением к реакционной массе параформа, пиперидина и CuCl по методике [5].

Оценка фунгицидной активности по отношению к микроскопическим грибам выполнена методом диффузии в агар [6]. Все испытанные соединения были использованы в форме растворов концентрации 5 % в ДМФА (диметилформамид). В качестве тест-объектов были выбраны микромицеты – *Fusarium oxysporum*, *Bipolaris sorokiniana*, *Rhizoctonia solani* возбудители болезней сельскохозяйственных растений и способные вызывать микозы у человека и животных. Испытания проводили, используя картофельно-глюкозный агар стандартного состава. Оценка фунгицидного действия растворителя не выявила его отрицательного влияния на развитие тест-объектов. В качестве стандарта использовали раствор Флуконазола (2 мг/мл) в растворе NaCl (0,9 %) (Дифлюкан, раствор для внутривенного введения, производство «Пфайзер», Франция). Развитие культуры оценивали, измеряя диаметр зоны подавления роста. Кроме того, проводили наблюдение за развитием тест культур с использованием светового микроскопа. Контролем служило развитие грибов на питательной среде, не содержащей фунгицидов. Время инкубации 7 сут при 28°C. Повторность опыта трехкратная.

Результаты и их обсуждение

Из испытанных ациклических диазатетраацетиленов 1,4-ди(2,7-октадиинил)пиперазин **1a** проявил фунгицидную активность по отношению к *Rhizoctonia solani* (таблица 1). Соединение **1b** проявило фунгицидную активность по отношению к *Bipolaris sorokiniana*, **1c** проявило фунгицидную активность по отношению к *Bipolaris sorokiniana* и *Rhizoctonia solani*. Соединение **1d** подавляло развитие *Bipolaris sorokiniana* в зоне своего действия, оказывало фунгистатическое влияние на развитие *Rhizoctonia solani*, задерживая рост гриба. Ни одно из испытанных N,N'-ди(алкадиинил)диазациклоалканов не подавляло рост *Fusarium oxysporum*.

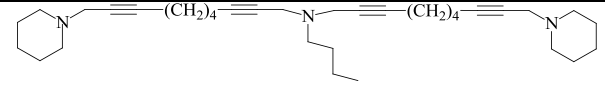
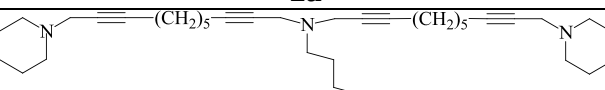
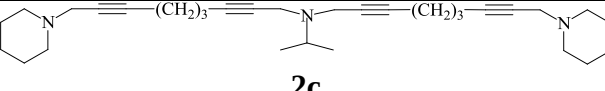
Таблица 1. Оценка влияния N,N'-ди(алкадиинил)диазациклоалканов на развитие тест-культур грибов (зона подавления, мм)

Соединения 1 в ДМФА (5 %-ный раствор)	<i>Bipolaris sorokiniana</i>	<i>Fusarium oxysporum</i>	<i>Rhizoctonia solani</i>
 1a	Нет зоны действия	Нет зоны действия	24,38±1,35
 1b	17,25±2,82	Нет зоны действия	Нет зоны действия
 1c	18,13±1,31	Нет зоны действия	31,75±5,28
 1d	17,0±2,6	Нет зоны действия	Отдельные депигментированные колонии
Флуконазол	20,7±1,2	Нет зоны действия	25,8±2,09

N-Алкил-N,N-бис[ω-(пиперидин-1-ил)алкадиин-1-ил]амины **2a** и **2c** проявили фунгицидную активность по отношению ко всем трем изученным грибам (таблица 2). С увеличением длины метиленовой цепочки (соединение **2b**) наблюдается подавление развития *Bipolaris*

sorokiniana в зоне действия соединения и фунгистатическое влияние на развитие *Rhizoctonia solani*.

Таблица 2. Оценка влияния *N*-алкил-*N,N*-бис[ω-(пиперидин-1-ил)алкадиин-1-ил]аминов на развитие тест-культур грибов (зона подавления, мм)

Соединения 2 в ДМФА (5 %-ный раствор)	<i>Bipolaris sorokiniana</i>	<i>Fusarium oxysporum</i>	<i>Rhizoctonia solani</i>
 2a	31,75±1,67	15.88±0.20	33.25±4.46
 2b	25.5±10.1	Нет зоны действия	Отдельные депигментированные колонии
 2c	17.13±2.87	15.63±0.68	31.75±2.95
Флуконазол	20,7±1,2	Нет зоны действия	25,8±2,09

Выводы

Синтезированные новые ди(три)азатетраацетилены, обладают высокой противогрибковой активностью. По своей активности в отношении фитопатогенных грибов полученные ди(три)азатетраацетилены не уступают препарату Флуконазол. Фунгидцидная активность соединений зависит от длины метиленовой цепи между ацетиленовыми связями, *N*-алкильного заместителя и (а)циклического строения. Максимальной фунгидцидной активностью обладает 1,4-ди(2,10-ундекадиинил)пиперазин (1с), подавляющий развитие двух тест-культур. Триацетатетраацетилены (2а,с) проявляют высокую активность по отношению ко всем испытанным тест-культурам.

Библиографические ссылки

- Бурлака, В.В. Картофелеводство Сибири и Дальнего Востока / В.В. Бурлака. – М.: Колос, 1978.
- Соль N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметил-2-бутин-1,4-диамина с *N*-фосфометилглицином, проявляющая гербицидную активность и способ ее получения: пат. RUS 2619948 // У.М. Джемилеев [и др.]. – № 2016120787; заявл. 26.05.2016; опубл. 22.05.2017 // Бюл. [Электронный ресурс] – 2017. – № 15. – Режим доступа: https://www1.fips.ru/ofpstorage/BULLETIN/IZPM/2017/05/27/INDEX_RU.HTM. – Дата Доступа: 02.10.2020.
- Билай, В.И. Микроорганизмы – возбудители болезней растений / В.И. Билай, Р.И. Гвоздяк, И.Г. Скрипаль. – Киев: Наукова Думка. –1988. – 278 с.
- Каталитическое аминотетраацетилирование α,ω-диацетиленов вторичными диаминами и альдегидами — эффективный путь к диазаалкатетраинам и тетраазатетраацетиленовым макроциклам / Хабибуллина Г.Р. [и др.] // Изв. АН. Сер. хим. – 2019. – № 7. – С. 1407.
- Синтез *N*-замещенных тетрапропаргиламинов каталитическим аминотетраацетилированием α,ω-диацетиленов / Хабибуллина Г.Р. [и др.] // ХГС. – 2019. – № 55(1). – С. 97.
- Нетрусов, А.Н. Практикум по микробиологии: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / А.Н. Нетрусов, М.А. Егорова, А.М. Захарчук. – М.: Издательский центр Академия, 2005. – 608 с.