

УДК 542.8:631.8

## РЕГУЛИРОВАНИЕ АНТИДОТНЫХ СВОЙСТВ НАФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА ПРИ ЕГО МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ

<sup>1</sup>Халиков С.С., <sup>2</sup>Спиридонов Ю.Я., <sup>3</sup>Поляков Н.Э., <sup>1</sup>Ильин М.М.

<sup>1</sup>ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова»

Российской академии наук, Москва, e-mail: salavatkhalikov@mail.ru;

<sup>2</sup>ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии»,

Большие Вяземы, e-mail: spiridonov@vniif.ru;

<sup>3</sup>ФГБУН «Институт химической кинетики и горения СО РАН им. В.В. Воеводского»,

Новосибирск, e-mail: polyakov@kinetics.nsc.ru

Чтобы защитить культурное растение от токсического воздействия остатков гербицидов, находящихся в почве после предыдущих посевов, рекомендуется применять антидоты (сейфнеры). Среди известных антидотов в РФ рекомендован для применения нафтаlevый ангидрид (НА), который практически не растворим в воде. Для улучшения растворимости НА предложен метод его механохимической модификации с помощью водорастворимых полимеров путем совместной механообработки НА с полисахаридами в аппаратах с регулируемой энергонапряженностью. Методами ЯМР-спектроскопии и ВЭЖХ продемонстрированы изменения физико-химических свойств НА в результате образования супрамолекулярных комплексов с полисахаридами. В результате совместной механообработки НА с полисахаридами было достигнуто значительное увеличение растворимости НА и наблюдались изменения в антидотной активности. Наряду с увеличением растворимости при совместной механообработке НА с натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) наблюдался гидролиз НА до соответствующей 1,8-нафталиндикарбоновой кислоты (НК). Предложен механизм гидролиза и приведены данные биологической активности продуктов механообработки НА. Показано, что существенного снижения антидотной активности в композиции НА с Na-КМЦ не наблюдается. Приведены сравнительные данные биологической активности НА и НК.

**Ключевые слова:** протравители семян, антидоты, гербициды, нафтаlevый ангидрид, механохимия, полисахариды, гидролиз нафтаlevого ангидрида, 1,8-нафталиндикарбоновая кислота, супрамолекулярные комплексы

## REGULATION OF SAFENER PROPERTIES OF NAPHTHALIC ANHYDRIDE BY ITS MECHANOCHEMICAL MODIFICATION

<sup>1</sup>Khalikov S.S., <sup>2</sup>Spiridonov Yu.Ya., <sup>3</sup>Polyakov N.E., <sup>1</sup>Ilin M.M.

<sup>1</sup>Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences,

Moscow, e-mail: salavatkhalikov@mail.ru;

<sup>2</sup>All-Russian Research Institute of Phytopathology, Bolshie Vyazemy, e-mail: spiridonov@vniif.ru;

<sup>3</sup>Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion of Siberian

Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, e-mail: polyakov@kinetics.nsc.ru

To protect the cultivated plant from the toxic effects of herbicide residues in the soil after the previous crop, it is recommended to apply antidotes (safeners). Among the known antidotes recommended in RF for use naphthalic anhydride (NA), which is practically insoluble in water. To improve the solubility of NA proposed method of its mechano-chemical modification using water-soluble polymers by co-grinding on machines with polysaccharides in a controlled energy input. By NMR spectroscopy and HPLC analysis demonstrated changes in the physicochemical properties of NA in the formation of supramolecular complexes with polysaccharides. The joint machining NA to polysaccharides there was a significant increase in the solubility of NA and observed changes in the activity of the antidote. Along with increased solubility during joint machining of NA with the sodium salt of carboxymethyl cellulose (Na-CMC) hydrolysis of NA was observed and formation of corresponding to 1,8-naphthalenedicarboxylic acid (NDCA). The mechanism of hydrolysis and changes of biological activity data given. It is shown that a significant reduction in the antidotal activity of the composition of HNA with Na-CMC wasn't observed. Comparative data of the biological activity of NA and NDCA was given.

**Keywords:** seed disinfectants, safeners, herbicides, naphthalic anhydride, mechanochemistry, polysaccharides, hydrolysis of naphthalic anhydride, 1,8-naphthalenedicarboxylic acid, supramolecular complexes

Повышение культуры земледелия достигается за счет внедрения в производство многих мероприятий, в том числе правильных севооборотов, которые создают благоприятные условия для повышения продуктивности и получения высоких урожаев сельскохозяйственных культур при значительном уменьшении затрат на их выращивание [1].

Однако при этом возникает проблема защиты нового культурного растения от почвенных остатков гербицида, применяемого при выращивании предыдущей культуры. Для устранения негативного воздействия остаточных количеств гербицидов в современных комбинированных препаратах используют антидоты. Одним из наиболее известных

антидотов, применение которого было впервые показано в конце XX века, является нафталевый ангидрид (НА) [4].

### Материалы и методы исследования

В работе был использован нафталевый ангидрид (НА) от Shenzhen Sunrising Industry Co., Ltd., КНР, содержание основного вещества > 96,0%. Для механохимической модификации НА были использованы следующие полисахариды: арабиногалактан (АГ) из лиственницы сибирской по ТУ 9363-021-39094141-08, серия 02042013; натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) марки SEKOL 700 фармакопейной чистоты [3]; ламинария (Л) от Архангельского опытного водорослевого комбината по ТУ 9284-039-00462769-02 «Водоросли беломорские сушеные пищевые».

Совместную механохимическую обработку НА и полисахаридов проводили в условиях, описанных нами ранее [5]. Для определения растворимости НА в композициях с полисахаридами использовали метод ВЭЖХ на хроматографе Agilent 1200 в условиях, описанных ранее [5]. Биологические исследования проводили в условиях лаборатории искусственного климата и оценивали влияние синтезированных препаратов на всхожесть семян ярового рапса с. Труженик, яровой пшеницы с. Ангелина и кукурузы с. Каскад. Выбранные для опытов семена растений (яровая пшеница, яровой рапс, кукуруза) обрабатывали рабочими растворами композиций, просушивали при комнатной температуре в течение 3 суток и раскладывали в чашки Петри, соответственно, по 30 и 20 штук на фильтровальной бумаге в 3-кратной повторности, добавляли 5 мл дистиллированной воды в каждую чашку Петри, помещали в термостат на 72 часа при контролируемой температуре 24 °С и проводили учет всхожести семян для всех композиций по сравнению с контролем (семенами, которые не были обработаны).

### Результаты исследования и их обсуждение

Нами при создании комплексного протравителя [2, 6] для защиты семян от почвенных остатков гербицида использовался известный антидот – нафталевый ангидрид (НА) – ангидрид нафталин-1,8-дикарбоновой кислоты, который антагонистически воздействует на гормоны растений, связанные с реализацией активности ауксиноподобных гербицидов; он также мо-

жет восстанавливать синтез липидов, а при обработке семян – ингибировать поглощение гербицидов растениями [7]. В результате НА способствует ускорению детоксикации гербицидов (сульфонилмочевин) в почве и росту устойчивости к ним урожая.

В связи с низкой водорастворимостью НА представляла научный и практический интерес возможность увеличения этого показателя для получения перспективных препаратов защиты культурных растений. С целью увеличения растворимости НА был использован известный метод твердофазной механохимической модификации НА с помощью водорастворимых полимеров с использованием измельчителей с ударно-истирающим действием [5]. В качестве полимеров были выбраны полисахариды арабиногалактан (АГ), ламинария (Л) и натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ). Анализ полученных комплексов показал реальную возможность улучшения растворимости НА с помощью вышеуказанных полисахаридов (таблица).

Анализ данных таблицы показал возможность увеличения растворимости НА при его комплексообразовании с полисахаридами. Резкое увеличение растворимости НА, наблюдаемое при тестировании образца НА:Na-КМЦ=1:2, объяснялось возможностью гидролиза НА до соответствующей дикарбоновой кислоты (НК, 1,8-нафталиндикарбоновая кислота). По нашему мнению, гидролиз НА до НК возможен по следующей схеме:

1) вначале происходит активация группы С(О)-О-С(О) нафталевого ангидрида за счет взаимодействия с Na-КМЦ в условиях совместной механообработки;

2) механоактивированные композиции НА: Na-КМЦ=1:1 и 1:2 при попадании в водную среду начинают гидролизироваться до НК за счет взаимодействия активной группы С(О)-О-С(О)нафталевого ангидрида с молекулой воды.

Изменение растворимости нафталевого ангидрида в комплексах с полисахаридами

№ п/п	Название образца и условия получения	Растворимость, мг/л	Увеличение (разы)
1	НА, исходный образец в воде	2,5	–
2	НА:АГ=1:9 –LE-101; 2 часа	91,5	36,6
3	НА:АГ=1:9 –LE-101; 7 часов	94,7	37,9
4	НА:Na-КМЦ=1:2 –LE-101; 2 часа	80,8	32,3
5	НА:Na-КМЦ=1:2 –LE-101; 7 часов	324,1	129,6

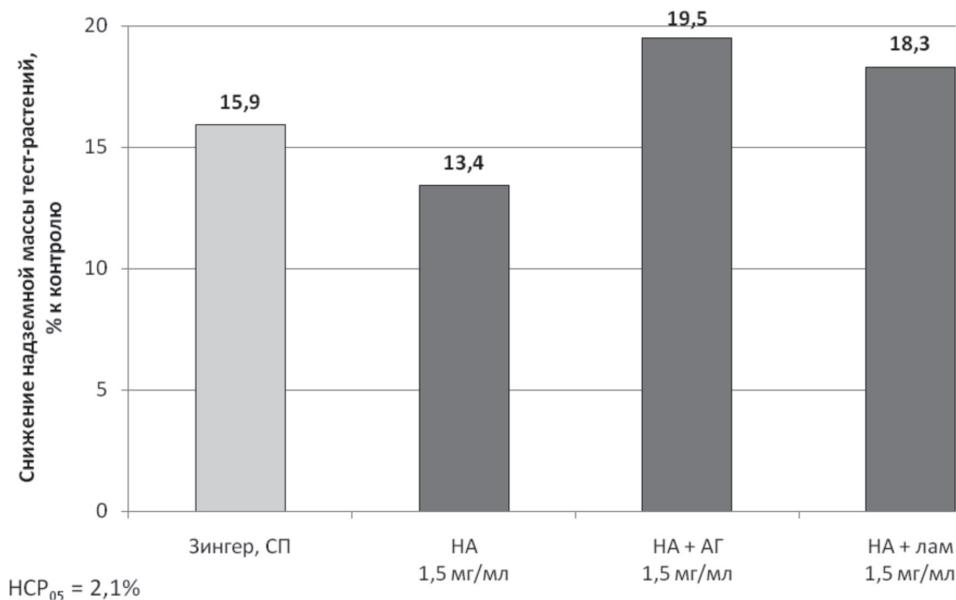


Рис. 1. Влияние НА и его комплексов с полисахаридами на рост надземной массы кукурузы (с. Каскад) при выращивании на почве, загрязненной метсульфурон-метилом

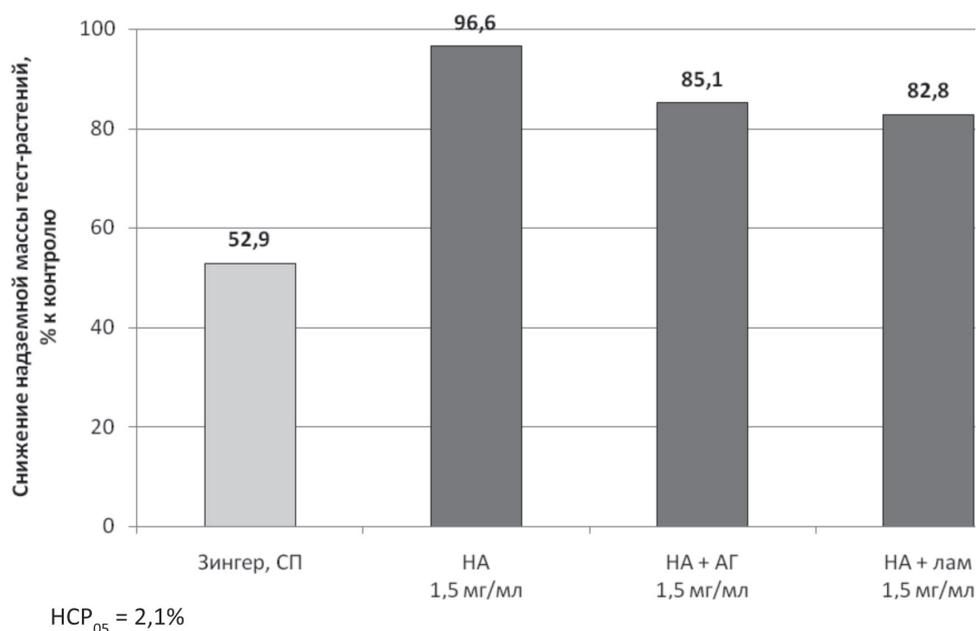


Рис. 2. Влияние НА и его комплексов с полисахаридами на рост надземной массы рапса (с. Трусеник) при выращивании на почве, загрязненной метсульфурон-метилом

Образование НК при длительном (3 и более часов) перемешивании композиций НА: Na-КМЦ=1:1 и 1:2 в воде /условия теста на растворимость/ было подтверждено данными ВЭЖХ-анализа (времена удерживания НА и НК 3,56 и 3,76 мин соот-

ветственно) при следующих условиях хроматографирования:

- жидкостной хроматограф Agilent 1100 с диодной матрицей;
- колонка: Hypersil 5μ HyPURITY Elite C18 (150×4,6 mm);

– изократический режим элюирования:  
1:1 (вода /ацетонитрил);  
– расход: 1 мл/мин;  
– температура колонки: 30 °С;  
– УФ-детектирование на 230 и 340 нм.  
Образование НК при растворении выше-  
указанных композиций НА:На-КМЦ в воде

было доказано также методом <sup>1</sup>H ЯМР. Тогда как композиция НА:АГ=1:9 демонстрирует высокую стабильность в водных растворах. Методом ЯМР показано также, что твердо-фазная механохимическая обработка нафта-левого ангидрида с полисахаридами не приводит к химической модификации НА.

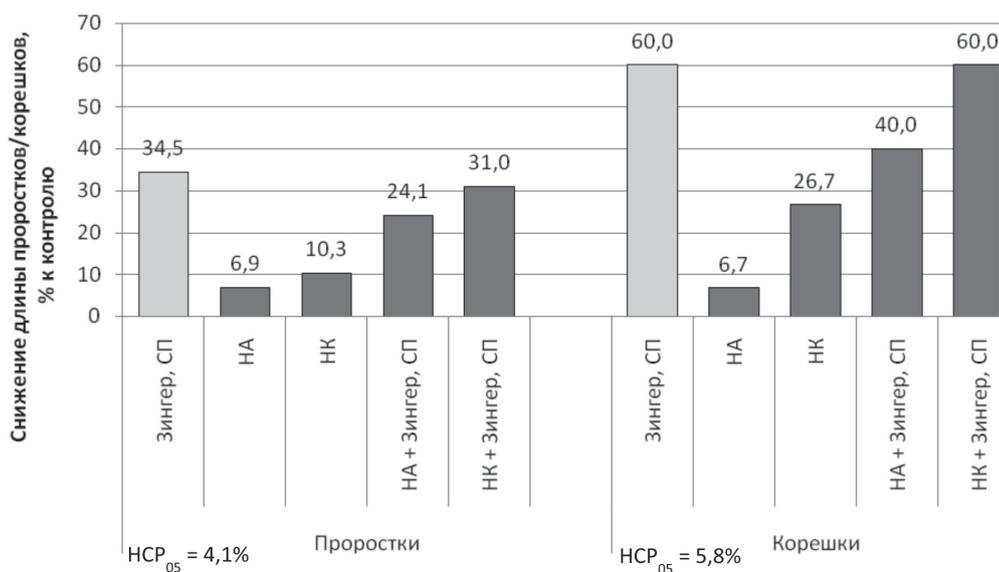


Рис. 3. Влияние НА и НК на длину проростков и корешков рапса при выращивании на почве, в разной степени загрязненной метсульфурон-метилом

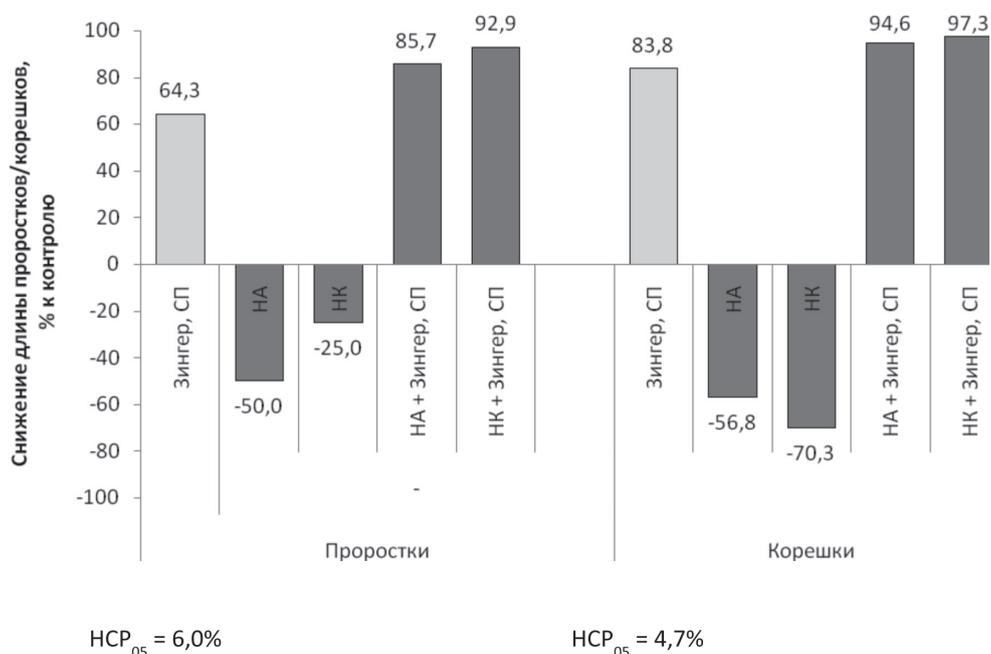


Рис. 4. Влияние НА и НК на длину проростков и корешков кукурузы при выращивании на почве, в разной степени загрязненной метсульфурон-метилом

Биологические исследования комплексов НА с полисахаридами, а также образцов НК проводили в условиях лаборатории искусственного климата ФГБНУ ВНИИФ и оценивали влияние различных вариантов регулирования антидотных свойств нафталевого ангидрида при его механохимической модификации полисахаридами.

В опытах в качестве тест-растений использовали семена рапса сорта Труженик и кукурузы сорта Каскад. В качестве загрязнителя черноземной почвы (Тамбовская обл.) использовали гербицид Зингер, СП (д.в. метсульфурон-метил) в дозе 5 г/га. Обработанные различными образцами протравителей, содержащих нафталевый ангидрид, выращивали в камерах «Фетч» (ФРГ) при следующих гидротермических условиях: температура днем 22 °С, ночью – 18 °С, освещенность в течение 16 часов 25 тыс. лк, влажность воздуха в камере 75 %, полив посевов в со- суде ежедневно обессоленной водой до уровня 60 % от ПВ почвы.

Анализ данных рис. 1–2 показывает, что модификация НА полисахаридами увеличивает его антидотное действие на рапсе, но снижает на кукурузе.

Проведено сравнение антидотной активности НА и НК на кукурузе и рапсе. Результаты представлены на рис. 3–4.

Анализ данных, представленных на рис. 3–4, показывает, что и на рапсе, и на кукурузе существенной разницы в антидотной активности НА и НК не замечено. Проведенные биологические испытания показали, что и НА и НК обладают высокой стимулирующей активностью на кукурузе.

## Выводы

1. Показана возможность регулирования антидотных свойств нафталевого ангидрида при его механохимической модификации с полисахаридами.

2. Продукт гидролиза нафталевого ангидрида – нафталин-1,8-дикарбоновая кислота – обладает стимулирующими свойствами на семенах кукурузы, а также высокой антидотной активностью в почвах, зараженных гербицидом сульфонилмочевинного ряда.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-29-05792).*

## Список литературы

1. Вредители и болезни полевых культур. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.agrocounsel.ru/sevooborot-kultur> (дата обращения: 18.11.2016).
2. Пат. 2585858 Российская Федерация. МПК<sup>8</sup> А01N 29/10, А01С 1/06, А01N 37/36, А 01 Р 3/00. Композиция для предпосевной обработки семян / Халиков С.С., Чкаников Н.Д., Спиридонов Ю.Я., Глинушкин А.П. Заявители и патентообладатели. – Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук и Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии. – 2015101937/13; заявл. 23.01.2015; опубл. 10.06.2016; Бюл. № 16.
3. Продукция компании CP Kelco. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://cpkelco.com/products/cellulosegum> (дата обращения: 18.11.2016).
4. Спиридонов Ю.Я., Хохлов П.С., Шестаков В.Г. Антидоты гербицидов // *Агрохимия*. – 2009. – № 4. – С. 81–91.
5. Халиков С.С., Душкин А.В., Давлетов Р.Д., Евсенок В.И. Создание инновационных фунгицидных средств на основе тебуконазола с привлечением механохимических процессов // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – № 10–12. – С. 2695–2700.
6. Халиков С.С., Чкаников Н.Д., Спиридонов Ю.Я., Глинушкин А.П. Новый препарат для предпосевной обработки семян с комплексной защитой от болезней и остатков гербицидов в почве // *Агрохимия*. – 2016. – № 6. – С. 39–45.
7. Чкаников Д.И., Макеев А.М. Влияние антидота 1,8-нафталевого ангидрида на фитотоксичность и скорость метаболизма 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и хлорсульфурина в растениях // *Физиология растений*. – 1991. – Т. 38, вып. 2. – С. 290–297.