

УДК 547.596+ 631.811.981: 635

ПРИРОДНЫЕ МОНОТЕРПЕНОИДЫ И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ КАК СТИМУЛЯТОРЫ РОСТА РАСТЕНИЙ

В. В. БАЗЫЛЬЧИК, В. В. АНИСИМОВ, П. С. СМИРНОВ, И. И. ГРАНДБЕРГ

(Кафедра органической химии)

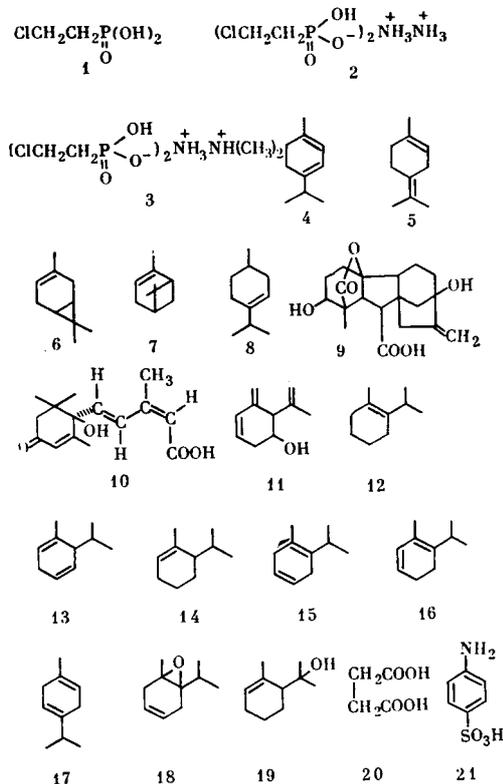
Рассматривается возможность применения путем предпосевной обработки семян овощных культур и растений хмеля в период бутонизации и начала цветения монотерпеноидов о- и п-ментановой структуры как стимуляторов роста, способствующих повышению урожая и улучшению его качества. Эффективность стимулирующего рост действия изученных непредельных соединений ряда о- и п-ментана выше, чем гиббереллина, янтарной и сульфаниловой кислот — известных стимуляторов роста растений.

Регулирование роста растений посредством химических веществ является существенным дополнением к известным способам улучшения возделывания культур — обрезке, чеканке, пинцировке и др. Предполагают, что к 2000 г. регуляторы роста растений как вещества, способные повышать урожай сельскохозяйственных культур, улучшать его качество и облегчать производственный процесс, будут играть не менее важную роль, чем минеральные удобрения или средства защиты растений [31].

Обнаруженная способность этилена в ничтожно малых концентрациях (10^{-8}) ускорять цветение и созревание плодов и присутствие этого углеводорода в тканях растений [32] вызвали интерес к поиску регулирующих средств в ряду непредельных

соединений. Отмечено, что ацетиленовая связь является биологически менее активной, чем этиленовая, а замещение водородных атомов в этилене и удлинение цепи уменьшают биологическую активность. Например, соотношение концентраций, необходимых для получения полумаксимального эффекта в ряду $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$, составляет $1 : 1,3 \cdot 10^2 : 1,4 \times 10^5$.

Регуляторы роста, влияющие на содержание этилена в растениях, разделяются на 2 группы: продуценты этилена и вещества, стимулирующие или подавляющие образование эндогенного этилена в растениях. Продуценты этилена по объему применения занимают ведущее место. Отечественная промышленность на основе 2-хлорэтилфос-



Схема

фоновой кислоты (1) выпускает ее гидразиниевую (2) и диметилгидразиниевую (3) соли (гидрел) и дигидрел [30].

До проведения нами исследований в литературе не было данных об использовании более простых монотерпеновых соединений в качестве регуляторов роста растений. Нами ставилась цель определить физиологическую активность соединений ряда о- и п-ментановой структуры при обработке ими растений ряда семейств — Cannabaceae, Polygonaceae, Poaceae, Cucurbitaceae, Cruciferae и др., выражающуюся в увеличении количества и массы морфоэлементов, урожайности сельскохозяйственных культур и качества урожая. В данном сообщении представлены результаты лишь некоторых проводимых нами экспериментов с овощными культурами — редисом, морковью, столовой свеклой, огурцом, ячменем и хмелем.

Методика

Оптимальные концентрации растворов препаратов для предпосевной обработки семян устанавливали с учетом энергии прорастания и лабораторной всхожести согласно ГОСТ 12047—66 прорастиванием в чашках Петри.

Полевые опыты проводили на агробиологической станции Чувашского государственного педагогического института им. И. Я. Яковлева с растениями редиса, морковью, огурца и столовой свеклы. Повторность 3-кратная. Почва серая лесная слабоподзоленная среднесуглинистая слабокультуренная; pH_{сол} 5,6—5,8, содержание гумуса по Тюрину—1,4—1,6 %, K₂O по Пейве —7,2—8,3 мг и P₂O₅ по Кирсанову— 10,5—11,2 мг на 100 г.

Вегетационные опыты с редисом проводили в вегетационном домике в сосудах, набитых той же почвой. После появления всходов в каждом сосуде оставляли по 15 растений. В производственных условиях редис выращивали в парниковой почве в течение 45 дней. Опыт с ячменем проводился на маломощных выщелоченных черноземах с предпосевной обработкой семян.

Опыты с хмелем (1976—1984 гг.) закладывали в ряде хозяйств Чувашской АССР (совхозы Эльбарусовский, «Восток» Мариинско-Посадского района, опытно-производственные хозяйства «Хмелеводческое» Цивильского и «Аниш» Козловского районов) на различных типах почв (от дерново-подзолистых до темно-серых лесных легко- и тяжелосуглинистых по механическому составу)

при средней или вышесредней обеспеченности подвижными формами фосфора и калия. Хмель опрыскивали 0,01 % водным раствором препаратов в фазу появления боковых побегов и начала бутонизации из расчета от 400 до 800 л/га. Обработку полученных данных проводили по Доспехову.

Результаты

Отбор в ряду непредельных углеводородов с целью выявления физиологически активных соединений интересен тем, что они являются одной из основных составных частей живицы, продуцируемой хвойными деревьями, т. е. могут быть получены в больших количествах. Возможно производство и синтетических аналогов монотерпеноидов, главным образом соединений ряда о-ментана, поскольку уже разработаны простые и доступные методы получения углеводородов, спиртов и кетонов из отечественного сырья [2—10, 12—14, 16, 17, 24—26].

Отбор терпенов, входящих в состав отечественных скипидаров — п-1,3-ментадиен (а-терпинен) (4), п-1,4(8)-ментадиен (терпинолен) (5), Δ³-карен (6), α-пинен (7), в предварительных испытаниях не выявил соединений, обладающих ростстимулирующим действием.

Из непредельных углеводородов п-ментановой группы в условиях вегетационного и полевого опытов п-3-ментен (5) повышал урожай редиса в большей степени, чем гиббереллин (9) [15] (табл. 1).

Отсутствие ростстимулирующего действия у природных терпенов вызвало интерес к поиску стимуляторов роста растений в ряду синтетических терпеноидов. Программа целенаправленного синтеза биологически активных соединений предусматривает определенное структурное сходство с фитогормонами [27]. Поэтому для синтеза соединений монотерпенового строения — производных о-ментана — был принят 1,2-дизамещенный циклогексанный фрагмент, входящий в состав наиболее эффективных природных регуляторов роста растений — гиббереллина и абсцизовой кислоты (10), которые хотя и относятся к терпенам, но не подчиняются изопреновому правилу. Соединения ряда о-ментана также не подчиняются этому правилу и в отличие от структурных аналогов п-ментановой структуры в растительных маслах присутствуют в виде единичных представителей. В литературе только однажды упоминается о наличии в

Таблица 1

Урожай редиса в вегетационном (г в расчете на 100 растений в возрасте 25 дней) и в полевом (ц/га) опытах

Вариант	Вегетационный опыт сорт Красный с белым кончиком		Полевой опыт			
			сорт Рубин		сорт Красный с белым кончиком	
	корнеплоды	листья	корнеплод	листья	корнеплоды	листья
Контроль	23,0	47,0	38,2	62,7	34,4	57,6
п-3-Ментен	37,3	65,0	47,9	79,6	41,2	69,3
Гиббереллин	25,5	52,0	—	—	—	—
НСР ₀₅	1,8	2,9	3,1	6,1	2,4	5,3

Динамика роста главного корня моркови (см)

Вариант	Длина корня				Толщина корня				
	12/V	22/V	31/V	10/VI	5/VI	16/VI	1/VII	16/VII	15/VIII
Контроль	7,3	12,7	36,4	37,7	2,3	5,8	12,7	26,4	32,3
о-1-Ментен	9,7	14,7	38,5	61,2	2,8	7,1	15,8	28,8	33,3
о-3,6-Ментадиен	10,2	14,8	37,9	60,9	2,8	7,2	15,3	29,0	32,7

Таблица 3

Динамика нарастания массы корнеплодов свеклы (г)

Вариант	12/VI	22/VI	2/VII	13/VII	25/VII	23/IX
Контроль	0,9	2,3	13,7	32,7	89,7	232,4
о-1-Ментен	1,4	3,7	16,1	44,9	109,8	251,2

эфирных маслах о-1 (7),5,8-ментатриен-3-ола (**I I**) и его ацетата [26].

Полученные нами углеводороды ряда о-ментана использовали для стимулирования роста овощных, зерновых и технических культур.

Предпосевная обработка семян моркови 0,01 % водными растворами о-1-ментена (**I 2**) [34] и о-3,6-ментадиена (**I 3**) [18,33] ускорила листообразование, причем действие того и другого соединений было практически одинаковым: всходы появились на 2 дня, а очередные листья — на 4—5 дней раньше, чем в контроле.

Предпосевная обработка семян положительно сказалась и на темпах роста глав-

ного корня моркови в длину и толщину (табл. 2).

Такое же влияние оказывала обработка семян свеклы о-1-ментеном на накопление биологического урожая — массы листьев и корнеплодов (табл. 3).

В опытных вариантах с предпосевной обработкой семян цикленами наблюдалось изменение химического состава корнеплодов (табл. 4). В корнеплодах моркови увеличилось содержание сахаров и каротина, а у столовой свеклы — содержание сахаров и аскорбиновой кислоты.

В вегетационном опыте с редисом рост-стимулирующее действие обработки семян о-3,6-ментадиеном было заметно выше, чем

Таблица 4

Урожай и химический состав корнеплодов моркови и свеклы

Вариант	Морковь Нантская			Свекла Бордо		
	урожай, Ц/га	сахара, %	каротин, мг%	урожай, Ц/га	сахара, %	аскорбиновая кислота, мг%
Контроль	230,2	7,4	83,4	343,0	9,8	20,7
о-1-Ментен	274,7	7,9	85,8	375,0	10,1	21,6
о-3,6-Ментадиен	286,2	7,9	84,3	—	—	—
НСР ₅	12,3	—	—	21,0	—	—

Таблица 5

Урожай сырой массы редиса в вегетационном (г на 100 растений в возрасте 25 дней) и полевом (ц/га) опытах

Вариант	Вегетационный опыт		Полевой опыт	
	корнеплоды	листья	корнеплоды	листья
Контроль	—	24	43,8	100,3
о-3,6-Ментадиен	—	30	61,0	89,5
о-1-Ментен	—	—	63,1	116,1
о-6-Ментен	—	—	54,0	84,7
Гиббереллин	—	26	—	—
НСР ₅	—	2,2	9,6	5,7

Примечание. Приведены данные по вариантам с оптимальной концентрацией препаратов: о-3,6-ментадиен — 0,001 %, гиббереллин — 0,002. о-1-ментен — 0,01, о-6-ментен — 0,001 %.

Таблица 6
Продуктивность огурца гибрид ТСХА 211
(кг/м²)

Вариант	Ранний урожай	Общий урожай
Контроль	13,0	19,2
о-1-Ментен	14,3	23,7
о-3,6-Ментадиен	13,9	23,3
Гиббереллин	12,6	21,4
НСР ₀₅	0,9	1,2

гиббереллином (табл. 5), при этом последний дает значительную прибавку массы листьев, тогда как о-3,6-ментадиен повышает и массу корнеплодов.

В полевом опыте о-3,6-ментадиен дал аналогичные результаты, а о-6-ментен (14) [11, 19] тоже увеличивал урожай корнеплодов при снижении урожая листьев (табл. 5).

Проводилось испытание изучаемых препаратов на огурце (гибрид ТСХА 211) в теплице. Растения поливали 0,001 % раствором стимуляторов из расчета 0,25 л под каждый куст в фазу 5—6 настоящих листьев после высадки на постоянное место. о-1-Ментен и о-3,6-ментадиен несколько ускорили ростовые процессы (судя по длине главного стебля, числу и площади листьев) и способствовали повышению общего урожая огурца — соответственно на 23 и 21 % (табл. 6).

Полевой опыт на маломощных выщелоченных черноземах колхоза «Расцвет» Батыревского района Чувашской АССР проводился с целью сравнить ростстимулирующее

действие предпосевной обработки семян ячменя сорта Луч соединениями ряда о- и п-ментана. В опыте установлено, что более активными соединениями в данном случае были о-1-ментен и о-1,4-ментадиен (15) [20]. Так, при урожае зерна в контроле 27,2 ц/га в вариантах с этими соединениями было получено на 3,0 и 3,6 ц/га зерна больше, а в варианте с пZ-1,4(8)-ментадиеном — только на 1,1 ц/га, хотя разница по отношению к контролю и в этом случае была достоверной (НСР₀₅ 0,95 ц/га).

В опытах с хмелем о-1,4-ментадиен и о-1,5-ментадиен (16) [23] по ростстимулирующему действию также превосходили структурные аналоги п-ментанового ряда — п-1,3-ментадиен и п-1,4-ментадиен (17) [1, 21] (табл. 7).

Из табл. 7 видно, что непредельные углеводороды, спирты и α-окиси ментановой структуры [22] существенно не различаются по ростстимулирующему действию на хмель. Эффективность о-1,5-ментадиена, 1,2-эпоксид-1-метил-2-изопропил-4-циклогексена (18) и о-6-ментен-8-ола (19) была выше, чем известных стимуляторов роста — янтарной (20) [29] и сульфаниловой (21) [28] кислот.

На культуре хмеля, в частности, показано [1], что увеличение количественных и улучшение качественных показателей находятся в корреляционной связи со структурными особенностями изученных соединений (расположением алкильных заместителей, количеством двойных связей, их типом и положением и т. д.).

Заключение

В вегетационных и полевых опытах было установлено, что предпосевная обработка

Таблица 7
Продуктивность хмеля при обработке растений стимуляторами роста

	Урожай сухих шишек, Ц/га	Содержание в сухих шишках, %		Число шишек на стебле, шт.	Масса сухой шишки, г
		горьких веществ	альфа-кислот		
1979 г., совхоз «Восток»					
	18,1	20,0	4,0	731+52	0,189
	23,8	21,6	5,1	770 ±37	0,193
о-1,5-Ментадиен	27,1	20,4	4,0	998±14	0,216
п-1,3-Ментадиен	19,4	23,3	4,9	804 ±28	0,219
п-1,4-Ментадиен	20,9	22,1	4,9	630 ±41	0,221
НСР ₀₅	2,13				
1981 г., совхоз «Аниш»					
Контроль	13,8	9,7	1,3	847 ±60	0,092
о-1,5-Ментадиен	17,7	10,7	2,9	1084 ±24	0,088
1,2-Эпоксид-1-метил-2-изопропил-4-циклогексен	16,4	11,6	4,0	824 ±45	0,098
Сульфаниловая кислота	14,6	10,2	1,6	825±15	0,101
НСР ₀₅	2,06				
1981 г., ОПХ «Хмелеводческое»					
Контроль	11,3	11,5	1,1	—	—
о-1,5-Ментадиен	15,7	10,9	2,2	—	—
о-6-Ментен-8-ол	15,4	11,5	1,8	—	—
Янтарная кислота	13,8	11,0	1,8	—	—
НСР ₀₅	1,1				

семян овощных культур и растений хмеля в период бутонизации и начала цветения 0,01—0,001 % растворами непредельных углеводородов, спиртов и α -окисей *o*- и *p*-ментановой структуры ускоряет ростовые процессы у растений и в конечном итоге способствует росту урожайности. Положительно сказывается такая обработка семян и на химическом составе корнеплодов и шишек

хмеля (увеличивается содержание сахаров, каротина, аскорбиновой кислоты, гумулонов). Эффективность ростостимулирующего действия монотерпеноидов ряда *o*- и *p*-ментана на изучаемых сельскохозяйственных культурах выше эффективности известных стимуляторов роста растений (гиббереллина, янтарной и сульфаниловой кислот).

ЛИТЕРАТУРА

1. Анисимов В. В., Базыльчик В. В. Исследование ростостимулирующего действия непредельных углеводородов ряда *o*- и *p*-ментана на культуре хмеля. — Хмелеводство, 1981, вып. 3, с. 35—38. — 2. Базыльчик В. В., Бардышев И. И., Чудинов С. В., Нестеров Г. В., Матюнин Н. Р. Авт. свид. СССР № 295740. Способ получения моноциклических терпенов. — Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки, 1971, № 8. — 3. Базыльчик В. В., Бардышев И. И., Рябушкина Н. М. Синтез транс-*o*-ментана-8. — Изв. АН БССР. Сер. хим., 1972, № 6, с. 109—111. — 4. Базыльчик В. В., Бардышев И. И., Рябушкина Н. М., Поляков Н. П., Федоров П. И. Исследования соединений ряда *o*-ментана. II. Синтез и изучение свойств *o*-ментенов. — Изв. АН БССР. Сер. хим., 1973, № 6, с. 104—106. — 5. Базыльчик В. В. Авт. свид. СССР № 480689. Способ получения *p*-ментана 3. — Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки, 1975, № 30. — 6. Базыльчик В. В., Федоров П. И., Смирнов П. С., Рябушкина Н. М. Синтез соединений ряда *o*-ментана, обладающих ростостимулирующей активностью. — Тез. докл. II Всесоюз. симпозиума по орган. синтезу. М.: АН СССР, 1976, с. 4—5. — 7. Базыльчик В. В., Бардышев И. И., Федоров П. И., Скаковецкий Е. Д., Рябушкина Н. М. Исследование соединений ряда *o*-ментана. VII. Изучение продуктов реакции восстановления *o*-цимола литием в этилендиаминах. — Изв. АН БССР. Сер. хим., 1976, № 3, с. 75—77. — 8. Базыльчик В. В., Ионова Е. А., Бардышев И. И. Исследование соединений ряда *o*-ментана. VIII. Синтез *d*, 1-нео-*o*-ментан-2-ола. — Изв. АН БССР. Сер. хим., 1976, № 6, с. 112—114. — 9. Базыльчик В. В., Федоров П. И. Исследование соединений ряда *o*-ментана. IV. Восстановление *o*- и *p*-цимолов при действии аммиако-кальция и калия. — Журн. общ. хим., 1978, т. 48, № 3, с. 674—678. — 10. Базыльчик В. В., Ионова Е. А. Исследование соединений ряда *o*-ментана. V. Дегидратация *cis*- и транс-*o*-ментан-8-олов. — Журн. орган. хим., 1978, т. 14, № 3, с. 538—542. — 11. Базыльчик В. В., Смирнов П. С., Рябушкина Н. М., Аbruков А. С. Синтез *o*-ментана-2 и *o*-ментана-6 и исследование их ростостимулирующего действия. — В кн.: Фосфорорганические соединения и полимеры / Ред. В. А. Кухтин, Чебоксары: ЧГУ, 1978, вып. 4, с. 45—50. — 12. Базыльчик В. В., Федоров П. И., Рябушкина Н. М. Исследование соединений ряда *o*-ментана. VI. Новый способ получения *o*-ментандиенов. — Журн.

орган. хим., 1978, т. 14, № 5, с. 969—973. — 13. Базыльчик В. В., Оверчук Т. Н., Федоров П. И. Новый реагент для получения непредельных циклических кетонов. — Журн. орган. хим., 1978, т. 14, № 10, с. 2085—2088. — 14. Базыльчик В. В., Федоров П. И. Авт. свид. СССР № 679 563. Способ получения *o*- или *p*-ментандиенов-1,3. — Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки, 1979, № 30. — 15. Базыльчик В. В., Смирнов П. С., Анисимов В. В., Шавырин В. С., Полякова Н. П., Лепейко А. Г. Авт. свид. СССР № 608707. Стимулятор роста растений. — Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки, 1979, № 31. — 16. Базыльчик В. В., Бардышев И. И. Синтез *p*-ментан-8-олов и изучение продуктов их дегидратации. — Изв. АН БССР. Сер. хим., 1980, № 5, с. 86—89. — 17. Базыльчик В. В., Федоров П. И. Исследование соединений ряда *o*-ментана. XI. Изомеризационные превращения *o*-1,4-ментандиена. — Журн. орган. хим., 1980, т. 16, № 7, с. 1422—1429. — 18. Базыльчик В. В., Смирнов П. С., Федоров П. И., Аbruков А. С., Шуев В. Л. Авт. свид. СССР № 740206. Стимулятор роста растений семейства крестоцветных. — Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки, 1980, № 22. — 19. Базыльчик В. В., Смирнов П. С., Аbruков А. С., Рябушкина Н. М. Авт. свид. СССР № 743660. Стимулятор роста растений семейства крестоцветных. — Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки, 1980, № 24. — 20. Базыльчик В. В., Смирнов П. С., Федоров П. И., Анисимов В. В., Шуев В. Л., Исаева Е. А. Авт. свид. СССР № 818584. Стимулятор роста растений. — Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки, 1981, № 13. — 21. Базыльчик В. В., Анисимов В. В., Смирнов П. С., Аbruков А. С. Исследование зависимости ростостимулирующего действия от строения соединений ментановой структуры. — В кн.: XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Проблемы химизации сельск. хоз-ва. М.: Наука, 1981, № 6, с. 151—152. — 22. Базыльчик В. В., Анисимов В. В. Соединения ряда *o*-ментана как стимуляторы роста хмеля. — В кн.: Химические средства защиты растений. Тез. докл. Всесоюз. конф. по химическим средствам защиты растений. Секция IV. Синтез и испытания биологически активных соединений. Уфа, Ин-т химии БФАН СССР, 1982, с. 120. — 23. Базыльчик В. В., Смирнов П. С., Анисимов В. В., Федоров П. И., Талапин В. И., Стельмах В. А. Авт. свид.

СССР № 967447. Стимулятор роста растений хмеля. — Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки, 1982, № 39. — 24. Базыльчик В. В. О некоторых особенностях получения о-цимола. — В кн.: Фосфорорган. соединения и полимеры / Ред. В. В. Кормачев. Чебоксары, ЧГУ, 1983, с. 138—142. — 25. Базыльчик В. В., Федоров П. И., Моисеенков А. М. Авт. свид. СССР № 1073234. Способ получения о-ментадиена-1,4. — Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки, 1984, № 6. — 26. Бардышев И. И., Базыльчик В. В. Изучение природы монотерпенов, входящих в состав бальзамов хвойных пород, и синтетических терпенов ряда о-ментана. — Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1984, № 4, с. 34—37. — 27. Баскаков Ю. А. Новые гербициды и регуляторы роста растений. — Журн. Всесоюзн. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, 1984, т. 29, № 1, с. 22—39. — 28. Исаева Ф. Г., Алиев С. А., Будагя А. Х., Бабаев М. П. Авт. свид. СССР № 728815. Стимулятор роста растений. — Открытия. Изобретения. Про-

мышленные образцы. Товарные знаки, 1980, № 15. — 29. Каратаев Е. С., Советкина В. Е. Стимулятор роста растений. — Овощеводство, Л.: Колос, 1975, с. 10. — 30. Мельников Н. Н., Новожилов К. В., Пылова Т. Н. Химические средства защиты растений. М.: Химия, 1980, с. 41, 50, 122. — 31. Никелл Л. Дж. Регуляторы роста растений. Применение в сельск. хоз-ве. М.: Колос, 1984. — 32. Полевой В. В. Фитогормоны. Л.: ЛГУ, 1982, с. 183, 188, 189. — 33. Смирнов П. С., Базыльчик В. В., Федоров П. И., Абруков А. С. Синтез о-ментадиена-3,6 и изучение его физиологической активности. — В кн.: Фосфорорган. соединения и полимеры / Ред. В. А. Кухтин. Чебоксары, ЧГУ, 1978, вып. 4, с. 50—53. — 34. Смирнов П. С., Базыльчик В. В., Рябушкина Н. М., Анисимов В. В., Шурев В. Л., Абруков А. С., Григорьев В. А. Авт. свид. СССР № 835393. Стимулятор роста растений. — Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки, 1981, № 21.

Статья поступила 7 июля 1986 г.

SUMMARY

Application of natural terpene compounds made of coniferous balsams and their synthetic analogs as vegetable growth regulators permits plant growth adjustment at the initial stage of their growth, stimulates the increase of the photosynthetically active surfaces, enlarges the productivity.