

DOI: <https://doi.org/10.23649/JAE.2023.40.25>

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ЯРОВОЙ ПШЕНИЦЫ НА ТРОПИЛИРОВАННЫЙ АЗОМЕТИН ПО
ИЗМЕНЧИВОСТИ ПАРАМЕТРОВ ПРОРОСТКОВ

Научная статья

Мудрых Н.М.^{1,*}, Акентьева Т.А.², Пинаева М.И.³, Жакова С.Н.⁴

¹ ORCID : 0000-0001-5855-977X;

² ORCID : 0009-0004-5768-9336;

³ ORCID : 0009-0008-4889-9277;

⁴ ORCID : 0000-0003-4047-8810;

^{1,2,3,4} Пермский государственный аграрно-технологический университет, Пермь, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (nata020880[at]hotmail.com)

Аннотация

Высокая зараженность семенного материала заставляет ученых разрабатывать новые препараты, обладающие одновременно обеззараживающим и стимулирующим эффектом. Азометины представляют особый интерес, так как они в малых количествах позволяют подавлять патогенную микрофлору и в то же время проявляют ростовую активность сельскохозяйственных культур. Цель исследований – отработать новый подход к синтезу N-арилметилена-4-(7-циклогепта-1,3,5-триенил)анилинов и установить возможность использования тропилированного азометина на яровой пшенице в качестве регулятора роста. В статье представлены новые подходы к синтезу тропилированных азометинов, позволяющие получать больший выход химически чистых синтезированных веществ. В модельном лабораторном опыте изучено действие N-2-гидроксифенилметилена-41-(7-циклогепта-1,3,5-триенил)анилина на проростки яровой пшеницы сорта Иргина.

Ключевые слова: цикл тропилия, электронодонорные и электроноакцепторные заместители, биотестирование, морфометрические и биохимические параметры, корреляция, дисперсионный анализ.

A STUDY OF SPRING WHEAT RESPONSE TO TROPYLATED AZOMETHINE BY VARIABILITY OF SEEDLING
PARAMETERS

Research article

Mudrikh N.M.^{1,*}, Akent'eva T.A.², Pinaeva M.I.³, Zhakova S.N.⁴

¹ ORCID : 0000-0001-5855-977X;

² ORCID : 0009-0004-5768-9336;

³ ORCID : 0009-0008-4889-9277;

⁴ ORCID : 0000-0003-4047-8810;

^{1,2,3,4} Perm State Agricultural and Technological University, Perm, Russian Federation

* Corresponding author (nata020880[at]hotmail.com)

Abstract

High contamination of seed material makes scientists develop new preparations that have both disinfecting and stimulating effect. Azomethines are of particular interest, as they in small quantities can suppress pathogenic microflora and at the same time exhibit growth activity of crops. The aim of the research is to develop a new approach to the synthesis of N-arylmethylene-4-(7-cyclohepta-1,3,5-trienyl)anilines and to establish the possibility of using tropylicated azomethine on spring wheat as a growth regulator. The article presents new approaches to the synthesis of tropylicated azomethines, allowing to obtain a higher yield of chemically pure synthesized substances. The effect of N-2-hydroxyphenylmethylene-41-(7-cyclohepta-1,3,5-trienyl)aniline on spring wheat seedlings of Irgina variety was studied in a model laboratory experiment.

Keywords: tropylium cycle, electron-donor and electron-acceptor substituents, biotesting, morphometric and biochemical parameters, correlation, analysis of variance.

Введение

Препараты, применяемые в аграрном секторе, обеспечивают: во-первых, защиту от патогенной микрофлоры; во-вторых, регулирование роста и развития растений, в-третьих, улучшение качества продукции [1], [2]. Используемые вещества могут носить как биологический, так и химический характер получения. Последние синтезируют с использованием широкого спектра химических соединений и различными подходами. Среди органических веществ интерес представляют биологически значимые гетероциклы – азометины [3], [4]. Среди азометинов, N-арилметилена-4-(7-циклогепта-1,3,5-триенил)анилины, могут быть интересны как росторегуляторы. Синтез тропилированных азометинов можно осуществлять разными способами [5], тем не менее, нет универсального метода, каждый метод сопровождается рядом особенностей. Действия препаратов и вновь синтезированных веществ оценивают по биологической эффективности, и, в частности, фитотестировании на высших растениях. Устанавливают изменение морфометрических и биохимических параметров под действием испытуемых веществ [6], [7], [8].

Цель исследований – отработать новый подход к синтезу N-арилметилден-4-(7-циклогепта-1,3,5-триенил)анилинов и установить возможность использования тропилированного азометина на яровой пшенице в качестве регулятора роста.

Методы и принципы исследования

Отработка новых подходов к синтезу тропилированных азометинов, обладающих антимикробной и биологической активностью, проведена в лаборатории кафедры экологии и химических технологий Института фундаментальных и прикладных агроэкобиотехнологий и лесного хозяйства ФГБОУ ВО ПГАТУ. Тестирование наиболее интересного N-2-гидроксифенилметилден-4¹-(7-циклогепта-1,3,5-триенил)анилина (рис. 1) проводили на высших растениях в лаборатории кафедры агрохимии и почвоведения Института фундаментальных и прикладных агроэкобиотехнологий и лесного хозяйства ФГБОУ ВО ПГАТУ.

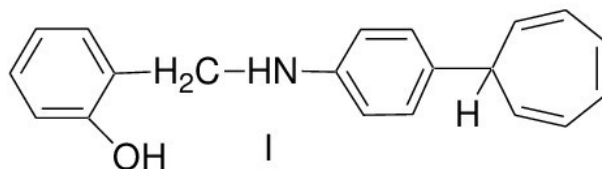


Рисунок 1 - N-2-гидроксифенилметилден-4¹-(7-циклогепта-1,3,5-триенил)анилина
DOI: <https://doi.org/10.23649/JAE.2023.40.25.1>

Схема модельного лабораторного опыта включала пять вариантов: 1. Контроль (дистиллированная вода); 2. 1×10^{-5} %; 3. 1×10^{-4} %; 4. 1×10^{-3} %; 5. 1×10^{-2} %. Повторность вариантов в опыте шестикратная. Растворы приготавливали методом разбавления маточного раствора с концентрацией 1×10^{-1} % (раствор № 1). Для получения раствора № 1 кристаллическую соль вещества растворяли в 1 мл этилового спирта и доводили объем в колбе до метки дистиллированной водой. В качестве тест-культуры взята яровая пшеница (*Triticum aestivum* L.) сорта Иргина. Растения выращивали в пластиковых сосудах объемом 150 мл³, вмещающих 100 г прокаленного песка. Перед посевом семена пшеницы замачивали на 1 час в испытуемом веществе согласно схеме опыта. В сосуд высаживали по 10 семян. Растения выращивали в сосудах в течение двух недель при температуре 20-22 °С. В уход за растениями входил полив, который проводили ежедневно, доводя субстрат до влажности 60 % ПВ. Учет урожайности проводили прямым методом. Одновременно с уборкой опыта в каждой повторности анализировали биометрические параметры проростков: высоту ростков, массу ростков и корней. В свежих растительных образцах определяли содержание растворимого белка [9]. В фиксированных образцах (высушенных до воздушно-сухого состояния) общее содержание фосфора и калия [10]. Математическую обработку результатов исследования проводили методом дисперсионного и корреляционного анализа.

Основные результаты

Значительный интерес и практическое значение представляет реакция тропилирования азометинов солями тропилия (перхлоратом или тетрафторборатом). Этот способ можно назвать классическим. При взаимодействии эквимольных количеств исходных реагентов в среде этанола были выделены N-арилметилден-4-(7-циклогепта-1,3,5-триенил)анилины. Выход целевых продуктов не сильно зависит от соли тропилия или заместителей в альдегидном фрагменте азометинов, а зависит от времени протекания реакций. С помощью тонкослойной хроматографии было определено, что целевые продукты образуются в течение часа, однако препаративно выделить их не удалось. Время реакции составляло 3 часа, по истечении времени выделились целевые продукты с удовлетворительным выходом (рис. 2).

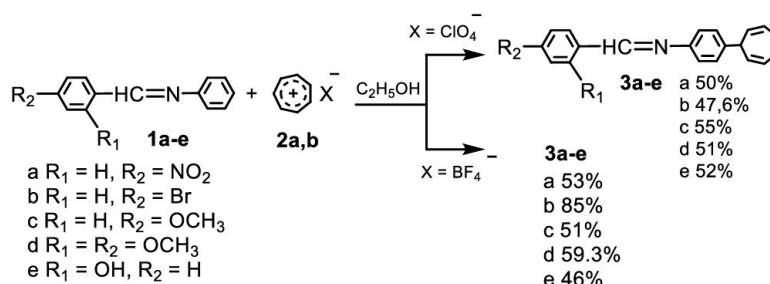


Рисунок 2 - Тропилирование азометинов солями тропилия
DOI: <https://doi.org/10.23649/JAE.2023.40.25.2>

Установлено, что при увеличении времени выход тропилированных азометинов можно увеличить. Неожиданный результат был получен при взаимодействии избытка азометинов 1с,d при соотношении исходных реагентов азометин: тетрафторборат тропилия в мольном соотношении 2: 1. Были выделены тетрафторбораты азометинов, вместо ожидаемых тропилированных азометинов 3с,d. По-видимому, с азометинами, содержащими электронодонорные заместителями тетрафторборат анион образует устойчивые соединения. При использовании перхлората тропилия такого не наблюдалось. Испытание других вариантов соотношений исходных реагентов, время реакции и среды был отработан новый метод получения солей тропилированных азометинов. Таким образом, общая методика получения соединений 3а-е: к азометину 1а-е, добавили 4 мл этанола, затем соль тропилия (тетрафторборат или перхлорат) (азометин: катион тропилия в мольном отношении 1: 1), перемешивали в течение 3 часов, образовавшиеся кристаллы отфильтровывали и перекристаллизовали из гексана. Физические константы и спектры соединений 3а-е (3а. N-4-нитрофенилметилден-4¹-(7-циклогепта-1,3,5-триенил)анилин; 3б. N-4-бромфенилметилден-4¹-(7-циклогепта-1,3,5-триенил)анилин; 3с. N-4-метоксифенилметилден-4¹-(7-циклогепта-1,3,5-триенил)анилин; 3д. N-3,4-диметоксифенилметилден-4¹-(7-циклогепта-1,3,5-триенил)анилин; 3е. N-2-гидроксифенилметилден-4¹-(7-циклогепта-1,3,5-триенил)анилин соответствуют литературным данным [5], [11].

Ранее в наших исследованиях установлена микробиологическая эффективность N-2-гидроксифенилметилден-4¹-(7-циклогепта-1,3,5-триенил)анилина. В настоящей статье рассмотрим возможность использования указанного вещества в качестве регулятора роста на яровой пшенице.

Исследованиями установлено, что испытуемое вещество не оказало влияние на энергию прорастания и всхожесть семян пшеницы, они были на уровне контроля и составили соответственно 87,6-88,0 и 86,6-87,8 %.

Обработка семян раствором тропилированным азометином привела к изменению биометрических и биохимических параметров растений пшеницы (табл.).

Таблица 1 - Влияние тропилированного азометина на морфометрические и биохимические параметры проростков яровой пшеницы

DOI: <https://doi.org/10.23649/JAE.2023.40.25.3>

Признаки	Варианты					НСР ₀₅	
	Контроль	1×10 ⁻⁵ %	1×10 ⁻⁴ %	1×10 ⁻³ %	1×10 ⁻² %		
Высота растений, см	24,3±0,9*	24,7±0,3	24,7±1,0	27±0,3**	25,1±0,4	0,9	
Воздушн о-сухая масса, мг	ростки	380±30	230±20	260±30	200±10	180±10	30
	корни	480±10	250±10	330±10	400±30	690±10	60
Содержан ие раствори мого белка, %	ростки	7,5±0,1	14,9±0,2	12,4±0,6	13,6±0,4	14,4±0,2	0,5
	корни	4,1±0,1	15,9±0,3	14,2±0,1	13,1±0,2	9,0±0,1	0,2
Содержан ие фосфора, %	ростки	6,5±0,1	3,7±0,0	2,7±0,0	4,4±0,0	9,9±0,1	0,1
	корни	2,1±0,0	2,1±0,0	1,4±0,0	1,7±0,0	1,7±0,0	0,0
Содержан ие калия, %	ростки	2,5±0,0	3,5±0,0	3,9±0,0	3,1±0,0	2,2±0,0	0,0
	корни	1,3±0,1	1,6±0,3	1,2±0,1	1,1±0,1	1,0±0,1	0,1

Примечание: 24,3±0,9* – среднее значение признака ± ошибка среднего; 27,3±0,3** – статистически достоверные различия при $p < 0,05$

Математически доказанно удлинение растений относительно контроля на вариантах с концентрацией раствора 1×10⁻² и 1×10⁻³ %, прибавка составила соответственно 3,3 и 12,3%. Дальнейшее разведение растворов азометина не влияло на высоту растений, изменения находились в пределах ошибки среднего. На накопление массы в ростках пшеницы испытуемые концентрации азометина не оказали положительного влияния. Максимальная убыль в весе по сравнению с контролем отмечена на варианте с концентрацией азометина 1×10⁻² % и составила 52,6%. Замачивание семян пшеницы в растворах азометина 1×10⁻⁵-1×10⁻³ % оказало негативное воздействие на развитие зародышевых корней. Убыль в массе на указанных вариантах относительно контроля составила 16,7-47,9%. При использовании азометина в концентрации 1×10⁻² % произошло увеличение массы корней на 210 мг. Корреляционный анализ показал высокую взаимосвязь между концентрацией растворов и массой корней, коэффициент корреляции составил 0,970.

Анализ растительных образцов показал, что N-2-гидроксифенилметилден-4¹-(7-циклогепта-1,3,5-триенил)анилин оказал неоднозначное влияние на биохимические параметры проростков яровой пшеницы (табл.). Замачивание семян в растворах обеспечило положительное изменение содержания растворимого белка как в ростках, так и в корнях

проростков. Увеличение относительно контроля составило в ростках на 65,3-98,7%, в зародышевых корнях – 119,5-287,8 %. Максимальный уровень белка как в ростках, так и в корнях наблюдался на варианте с минимальной концентрацией тропилированного азометина. Отмечена математически доказанная обратная корреляционная зависимость между концентрацией испытуемого раствора и содержанием растворимого белка в корнях ($r = -0,947$). Содержание фосфора в ростках и корнях проростков пшеницы на вариантах с испытуемым раствором уменьшалось относительно контроля на 32,3-58,5 и 19,0-33,3% соответственно. Четкой зависимости между концентрациями тропилированного азометина и уровнем фосфора в проростках не наблюдалось. Обработка семян растворами азометина в концентрациях 1×10^{-5} - 1×10^{-3} % привела к увеличению содержания калия в ростках пшеницы, прибавка относительно контроля составила 1,0-1,4%. Установлена обратная очень тесная корреляционная зависимость между концентрацией азометина и содержанием калия в ростках ($r = -0,924$). На содержание калия в корнях проростков азометин положительно повлиял только при обработке семян самым разбавленным раствором, увеличение относительно контроля составило на 23,1%. При использовании более концентрированных растворов происходит уменьшение уровня калия в корнях, убыль составила 0,1-0,3%.

Заключение

Предложенный подход к синтезу дает возможность получить тропилированные азометины с более существенным выходом, чем это было в ранее изученных методах. Замена растворителя тетрагидрофурана, на менее токсичный – этанол, позволяет получать чистые соединения без дополнительных методов очистки. Результаты модельного опыта показали, что обработка семян яровой пшеницы концентрацией N-арилметилена-4-(7-циклопента-1,3,5-триенил)анилина 1×10^{-2} % оказывает положительное влияние на высоту растений и массу корней. Дальнейшее разбавление раствора оказывает неоднозначное влияние на растения.

Финансирование

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 1023051000003-9-4.1.1).

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Funding

The research was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. 1023051000003-9-4.1.1).

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

1. Singh S. Appraising the Biochemical Responses in Wheat (*Triticum aestivum* L.) Seedlings under Various Seed Treatments / S. Singh, V.S. Mor, A. Bhuker et al. // Journal of Experimental Agriculture International. — 2023. — 45(11). — p. 138-146. — DOI: 10.9734/jeai/2023/v45i112243.
2. Абделькадер М.М. Влияние регуляторов роста на рост, продуктивность и качество урожая томата в условиях дельты Волги / М.М. Абделькадер, М.Ю. Пучков // Овощи России. — 2019. — 6(50). — с. 36-40. — DOI: 10.18619/2072-9146-2019-6-36-40.
3. Пат. 26408162 Российская Федерация, МПК2016121964 С2. Применение ароматических азометинов с высшими алкильными заместителями в качестве средства, обладающего бактерицидной и фунгицидной активностью / Галкина И.В.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО КФУ. — № 2016121964; заявл. 2016-06-02; опубл. 2017-12-07, Бюл. № 34. — 19 с.
4. Jose B.K. Organocatalyzed Cycloaddition Reactions of Azomethine Imines – A lookback / B.K. Jose, A. Simon, N. Subrahmanian et al. // Journal of Heterocyclic Chemistry. — 2023. — 60. — DOI: 10.1002/jhet.4755.
5. Акентьева Т.А. Производные 4-(7-циклопента-1,3,5-триенил)анилина и оценка их биологической активности / Т.А. Акентьева, Н.М. Мудрых, А.Г. Фомина и др. // Журнал Бутлеровские сообщения. — 2021. — 11(68). — с. 156-162. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/21-68-11-156.
6. Иванова Н.Н. Влияние сорта и регуляторов роста на посевные качества озимой пшеницы / Н.Н. Иванова // Journal of Agriculture and Environment. — 2023. — 11(39). — DOI: 10.23649/JAE.2023.39.3.
7. Tsygankova V.A. Application of Pyrazole Derivatives As New Substitutes of Auxin IAA To Regulate Morphometric and Biochemical Parameters of Wheat (*Triticum Aestivum* L.) Seedlings / V.A. Tsygankova, Ya.V. Andrusevich, O.I. Shtompel et al. // Journal of Advances in Agriculture. — 2019. — Vol. 10. — p. 1772-1786. — DOI: 10.24297/jaa.v10i0.8341.
8. Lyoshyna L.G. Effect of Polymeric Biocide Polyhexamethylene Guanidine Hydrochloride on Morpho-physiological and Biochemical Parameters of Wheat Seedlings under Copper Stress / L.G. Lyoshyna, O.P. Tarasyuk, O.V. Bulko et al. // Agricultural Science and Practice. — 2020. — Vol. 7. — № 1. — p. 49-58. — DOI: 10.15407/agrisp7.01.049.
9. Котляров Д.В. Физиологически активные вещества в агротехнологиях / Д.В. Котляров, В.В. Котляров, Ю.П. Федулов — Краснодар: КубГАУ, 2016. — 224 с.
10. Куркаев В.Т. Ускоренное определение азота, фосфора и калия в растениях из одной навески / В.Т. Куркаев // Почвоведение. — 1959. — 9. — с. 114-117.
11. Акентьева Т.А. Синтез и свойства тропил- и дибензосуберенилзамещённых ароматических аминов : дис. ...канд. : 02.00.03 : защищена 2013-12-23 : утв. 2014-04-15 / Т.А. Акентьева — Иваново: 2014. — 102 с.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Singh S. Appraising the Biochemical Responses in Wheat (*Triticum aestivum* L.) Seedlings under Various Seed Treatments / S. Singh, V.S. Mor, A. Bhuker et al. // *Journal of Experimental Agriculture International*. — 2023. — 45(11). — p. 138-146. — DOI: 10.9734/jeai/2023/v45i112243.
2. Abdel'kader M.M. Vlijanie reguljatorov rosta na rost, produktivnost' i kachestvo urozhaja tomata v uslovijah del'ty Volgi [Effect of Growth Regulators on Productivity and Quality of Tomato Crop under Volga Delta Conditions] / M.M. Abdel'kader, M.Ju. Puchkov // *Vegetable Crops of Russia*. — 2019. — 6(50). — p. 36-40. — DOI: 10.18619/2072-9146-2019-6-36-40. [in Russian]
3. Pat. 26408162 Russian Federation, MPK2016121964 C2. Primenenie aromaticeskikh azometinov s vysshimi alkil'nymi zamestiteljami v kachestve sredstva, obladajushego bakteritsidnoj i fungitsidnoj aktivnost'ju [Application of Aromatic Azomethines with Higher Alkyl Substituents as Means of Bactericidal and Fungicidal Activity] / Galkina I.V.; the applicant and the patentee FGAOU VO KFU. — № 2016121964; appl. 2016-06-02; publ. 2017-12-07, Bjul. № 34. — 19 p. [in Russian]
4. Jose B.K. Organocatalyzed Cycloaddition Reactions of Azomethine Imines – A lookback / B.K. Jose, A. Simon, N. Subrahmanian et al. // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. — 2023. — 60. — DOI: 10.1002/jhet.4755.
5. Akent'eva T.A. Proizvodnye 4-(7- tsiklogepta-1,3,5-trienil)anilina i otsenka ih biologicheskoj aktivnosti [4-(7-cyclohepta-1,3,5-trienyl)aniline Derivatives and Assessment of Their Biological Activity] / T.A. Akent'eva, N.M. Mudryh, A.G. Fomina et al. // *Journal Butlerov Communications*. — 2021. — 11(68). — p. 156-162. — DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/21-68-11-156. [in Russian]
6. Ivanova N.N. Vlijanie sorta i reguljatorov rosta na posevnye kachestva ozimoj pshenitsy [Influence of Variety and Growth Regulators on Sowing Quality of Winter Wheat] / N.N. Ivanova // *Journal of Agriculture and Environment*. — 2023. — 11(39). — DOI: 10.23649/JAE.2023.39.3. [in Russian]
7. Tsygankova V.A. Application of Pyrazole Derivatives As New Substitutes of Auxin IAA To Regulate Morphometric and Biochemical Parameters of Wheat (*Triticum Aestivum* L.) Seedlings / V.A. Tsygankova, Ya.V. Andrushevich, O.I. Shtompel et al. // *Journal of Advances in Agriculture*. — 2019. — Vol. 10. — p. 1772-1786. — DOI: 10.24297/jaa.v10i0.8341.
8. Lyoshyna L.G. Effect of Polymeric Biocide Polyhexamethylene Guanidine Hydrochloride on Morpho-physiological and Biochemical Parameters of Wheat Seedlings under Copper Stress / L.G. Lyoshyna, O.P. Tarasyuk, O.V. Bulko et al. // *Agricultural Science and Practice*. — 2020. — Vol. 7. — № 1. — p. 49-58. — DOI: 10.15407/agrisp7.01.049.
9. Kotljarov D.V. Fiziologicheski aktivnye veschestva v agrotehnologijah [Physiologically Active Substances in Agricultural Technologies] / D.V. Kotljarov, V.V. Kotljarov, Ju.P. Fedulov — Krasnodar: KubGAU, 2016. — 224 p. [in Russian]
10. Kurkaev V.T. Uskorennoe opredelenie azota, fosfora i kalija v rastenijah iz odnoj naveski [Accelerated Determination of Nitrogen, Phosphorus and Potassium in Plants from a Single Sample] / V.T. Kurkaev // *Eurasian Soil Science*. — 1959. — 9. — p. 114-117. [in Russian]
11. Akent'eva T.A. Sintez i svoystva tropil-i dibenzosuberenzilzameschennyh aromaticeskikh aminov [Synthesis and Properties of Tropol- and dibenzosuberenzil-substituted Aromatic Amines] : dis....of PhD in Natural sciences : 02.00.03 : defense of the thesis 2013-12-23 : approved 2014-04-15 / T.A. Akent'eva — Ivanovo: 2014.— 102 p. [in Russian]