



(51) МПК  
*A01N 57/12* (2006.01)  
*A01N 33/00* (2006.01)  
*A01P 13/00* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014146545/13, 19.11.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 19.11.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 19.11.2014

(43) Дата публикации заявки: 10.06.2016 Бюл. № 16

(45) Опубликовано: 27.08.2016 Бюл. № 24

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
 поиске: US 20110172100 A1, 14.07.2011. SU  
 730273 A3, 25.04.1980. RU 2311028 C2,  
 27.11.2007.

Адрес для переписки:

394029, г. Воронеж, наб. Авиастроителей, 4, кв.  
 42, Игуменовой Татьяне Ивановне

(72) Автор(ы):

Игуменова Татьяна Ивановна (RU),  
 Чичварин Александр Валерьевич (RU),  
 Мамонов Роман Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Игуменова Татьяна Ивановна (RU),  
 Чичварин Александр Валерьевич (RU)

(54) ГЕРБИЦИД НА ОСНОВЕ АДДУКТОВ ФУЛЛЕРЕНОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к сельскому хозяйству.  
 Гербицид сплошного действия содержит водные  
 растворы аддуктов N-(фосфонометил)-глицина  
 со смесью фуллеренов фракции C50-C92, при  
 следующем отношении, мас. %: аддукты N-

(фосфонометил)-глицина со смесью фуллеренов  
 фракции C50-C92- 0,01-0,1; вода - остальное.  
 Изобретение позволяет повысить эффективность  
 продукта. 7 ил., 2 табл., 3 пр.

RU 2 596 031 C 2

RU 2 596 031 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*A01N 57/12* (2006.01)  
*A01N 33/00* (2006.01)  
*A01P 13/00* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2014146545/13, 19.11.2014**(24) Effective date for property rights:  
**19.11.2014**

Priority:

(22) Date of filing: **19.11.2014**(43) Application published: **10.06.2016** Bull. № 16(45) Date of publication: **27.08.2016** Bull. № 24

Mail address:

**394029, g. Voronezh, nab. Aviastroitelej, 4, kv. 42,  
Igumenovoj Tatjane Ivanovne**

(72) Inventor(s):

**Igumenova Tatyana Ivanovna (RU),  
CHichvarin Aleksandr Valerevich (RU),  
Mamonov Roman Sergeevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Igumenova Tatyana Ivanovna (RU),  
CHichvarin Aleksandr Valerevich (RU)**(54) **HERBICIDE BASED ON FULLERENE ADDUCTS**

(57) Abstract:

FIELD: agriculture.

SUBSTANCE: invention relates to agriculture.  
Saturation action herbicide contains aqueous solutions of adducts of N-(phosphonomethyl)-glycine with a mixture of fullerenes with the size of C50-C92 at the following ratio, wt%: adducts of N-(phosphonomethyl)

-glycine with a mixture of fullerenes with the size of C50-C92 - 0.01-0.1; rest is water.

EFFECT: invention increases the efficiency of the product.

1 cl, 7 dwg, 2 tbl, 3 ex

RU 2 596 031 C 2

RU 2 596 031 C 2

Изобретение относится к органической химии и биотехнологии и может быть использовано для создания водорастворимых биологически активных препаратов для защиты растений от сорняков на всех этапах их развития, а также водорастворимых и спирторастворимых препаратов для лечения различных болезней растений, в частности высокоэффективных противогрибковых средств.

Основной проблемой использования смеси фуллеренов фракции C50-C92 для получения водорастворимых композиций биологически активных препаратов является их практически почти полная нерастворимость в воде [Ruoff R.S., Tse D.S., Malhotra R., Lorents D.C. Solubility of fullerene (C60) in a variety of solvents. J. Phys. Chem., 1993; 97: 3379-3383; Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В. Фуллерены в растворах. Успехи физ. наук, 1998; 168: 1195-1120], что неприемлемо для препаратов, регулирующих рост растений.

Наиболее эффективным способом преодолеть этот недостаток является синтез лиофильных аддуктов фуллеренов, растворимых в воде. Так, известен способ образования комплексов фуллеренов с гидрофильными веществами [Andersson T., Nilsson K., Sundahl M., Westman G., Wennerström O. C60 embedded in  $\gamma$ -cyclodextrin: a water-soluble fullerene. J. Chem. Soc, Chem. Commun., 1992; 604-605], [Пиотровский Л.Б., Киселев О.И. Фуллерены в биологии. СПб/: Росток; 2006]. [Yamakoshi Y.N., Yagami T., Fukuhara K., Sueyoshi S., Miyata N. Solubilization of fullerenes into water with polyvinylpyrrolidone applicable to biological tests. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1994; 517-518; [Nakanishi T., Ariga K., Morita M., Kozai H., Taniguchi N., Murakami H., Sagara T., Nakashima N. Electrochemistry of fullerene C60 embedded in Langmuir-Blodgett films of artificial lipids on electrodes. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006; 284-285: 607-612]. Однако эти комплексы не являются индивидуальными веществами, не обладают достаточной стабильностью при хранении и манипуляциях, а также их устойчивость зависит от среды, в которой они находятся.

Наиболее известными реакциями в химии фуллерена являются реакции циклоприсоединения (Дильса-Альдера), где C<sub>60</sub> всегда является диенофилом и позволяет вводить в свое ядро ряд функциональных групп [Юровская М.А. Методы получения производных фуллерена C<sub>60</sub>. Соросовский образовательный журнал, 2000; 5:26-30; Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я. Трушков И.В., Иоффе И.Н. Фуллерены (учебное пособие для вузов).- М.: Экзамен; 2005], реакции одностадийного и прямого присоединения первичных и вторичных аминов, аминокислот и дипептидов (Hirsch A., Li Q., Wudl F. Globe-trotting hydrogens on the surface of the fullerene compounds C<sub>60</sub>H<sub>6</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>. Angew. Chem. Int. Ed., 1991). (Романова В.С, Цыряпкин В.А., Ляховецкий Ю.А., Парнес З.Н., Вольпин М.Е.) (Известия РАН, сер. химическая, 1994; 1154-1155). Однако эти реакции идут сложно, образуют побочные продукты полиприсоединения.

Также известен способ получения гидратированных n-фуллерен-аминокислот и фармацевтические композиции на их основе (RU 2458046), в котором техническая задача решается тем, что гидратированные фуллереновые производные аминокислот образуются при взаимодействии фуллерена с 15-кратным мольным избытком безводных калиевых солей аминокислот в среде органического ароматического растворителя при медленном добавлении к полученной суспензии межфазного катализатора при перемешивании и нагревании до температуры не выше 60-80°C до полного обесцвечивания раствора и формирования твердого осадка, который затем выделяют, после чего осуществляют обработку 0,8 М водных растворов калиевых солей фуллерен-аминокислот 0,1 Н раствором органических или минеральных кислот с последующим

центрифугированием, промывкой и высушиванием осадка. Данный способ достаточно сложен из-за необходимости использовать катализатор и выполнять пооперационно технологические операции в несколько стадий, также полученный продукт будет требовать тщательной очистки от остатков катализатора.

5 Наиболее близким из известных к описываемому изобретению (прототипом) является способ получения аминокислотных и дипептидных производных фуллерена (Патент РФ №2124022, МПК C07K 9/00, 1998 г.), в котором для реакции с фуллереном используют натриевые или калиевые соли аминокaproновой, аминомасляной кислот и др. в форме комплексов с 18-краун-6, причем система гетерогенная: о-дихлорбензол - вода и нагрев  
10 при 60°C 6-8 часов, после чего растворители отгоняют, остаток обрабатывают насыщенным раствором хлористого калия и водой. Известный способ синтеза предполагает применение двухфазной системы, нагрева, что отражается на низком выходе целевого продукта (не более 5% в расчете на фуллерен). Кроме того, в известном способе используют токсичный о-дихлорбензол, который является раздражителем,  
15 оказывающим наркотическое действие, повреждающим центральную нервную систему, печень почки. Также имеет место фактор высокой температуры, что в случае оптически активных соединений (аминокислоты, пептиды, аминоксахара) может приводить к их рацемизации. Кроме того, указанный способ ограничен применением солей аминокислот и краун-эфира, который повышает гидрофобность аминокислот. Для соединений, где  
20 отсутствует карбоксильная группа (аминосакхара, полигидроксиламины), этот метод неприемлем.

Технический результат настоящего изобретения состоит в использовании в качестве гербицида растворов следующего состава: аддукты N-(фосфонометил)-глицина со  
25 смесью фуллеренов фракции C50-C92 0,01-0,1 мас. %, вода - остальное. Способ синтеза водорастворимых аддуктов смеси фуллеренов с различными гербицидами, представляющими собой соединения из класса аминокислот, является технологичным, высокопроизводительным и универсальным, позволяет расширить ассортимент гербицидов для борьбы особенно с многолетними сорняками, при этом позволяет  
30 снизить гербицидную нагрузку на почву и растения.

Техническая задача изобретения решается тем, что водорастворимые аддукты N-(фосфонометил)-глицина со смесью фуллеренов фракции C50-C92 синтезируются следующим образом:

- смешиваются растворы N-(фосфонометил)-глицина (неселективный гербицид - аминокислота), смеси углеродных фуллеренов фракции C<sub>50</sub>-C<sub>92</sub> (компонент В) и  
35 промотора (метиленгликоль и/или параформальдегид) в соответствующих органических растворителях

- указанная смесь растворов подогревается при постоянном перемешивании до температуры проведения реакции 58-60°C и проводится при постоянном возврате растворителей через обратный холодильник, далее по каплям в реакционную смесь  
40 добавляется катализатор (концентрированная серная кислота) до полного прекращения выделения газов из реакционной смеси. Окончание реакции сопровождается изменением цвета системы и образованием темно-красной непрозрачной устойчивой коллоидной системы смеси продуктов синтеза.

- выделение продуктов синтеза из полученного коллоида проводится при добавлении  
45 необходимого количества подогретой до 100°C дистиллированной воды и разделении полученной системы в делительной воронке на фракции, растворимые соответственно в воде и неполярных растворителях.

- последний этап заключается в упаривании до сухого остатка водного раствора

полученных водорастворимых аддуктов N-(фосфоно-метил) глицина с фуллеренами C50-C92 в вакуумном шкафу при температуре не выше 40°C.

После проведения синтеза указанная техническая задача изобретения решается путем приготовления растворов выделенной водорастворимой фракции следующего состава, мас. %: аддукты N-(фосфоно-метил) глицина с фуллеренами C50-C92 - 0,01-0,1, вода - остальное, и использовании этих растворов как для распыления на поверхность листьев сорняков, так и для обработки их корневой системы.

Технические решения изобретения можно проиллюстрировать следующими примерами:

10 Пример 1. Подготавливают компонент А, для чего растворяют 0,1 г смеси фуллеренов C50-C92 (фракционный состав C<sub>50</sub>-C<sub>58</sub> (14.69%), C<sub>60</sub> (63,12%), C<sub>62</sub>-C<sub>68</sub> (5.88%), C<sub>70</sub> (13.25%), C<sub>72</sub>-C<sub>92</sub> (3.06%)) в 100 г метилбензола при постоянном помешивании при температуре 25±5°C. Подготавливают компонент В, для чего растворяют 1,2 г N-(фосфоно-метил)-глицина в 400 г диметилкетона при постоянном помешивании при  
15 температуре 25±5°C. Компоненты А и В перемешивают в соотношении 1:1, подогревают до температуры 40±2°C и вводят промотор, в качестве которого в рассматриваемом примере используют 0,4 г метиленгликоля. Смесь нагревают до температуры 58-60°C и при продолжающемся нагреве и постоянном помешивании по каплям вводят серную кислоту концентрацией 98%, плотностью 1,84 г/мл объемом 10 мл до изменения окраски  
20 системы и полного прекращения выделения реакционных газов. Далее выделяют продукт синтеза, который является аддуктом N-(фосфоно-метил)глицина с фуллеренами C50-C92, путем добавления в образовавшийся коллоид 500 г дистиллированной воды, нагретой до температуры 100°C. Полученную смесь охлаждают, помещают в делительную воронку и сливают водный раствор образовавшейся смеси продуктов  
25 синтеза, который упаривают до сухого остатка в вакуумном шкафу при температуре не выше 40°C.

Пример 2. Подготавливают компонент А, для чего растворяют 0,1 г смеси фуллеренов C50-C92 в 100 г метилбензола при постоянном помешивании при температуре 25±5°C. Подготавливают компонент В, для чего растворяют 1,2 г N-(фосфоно-метил)-глицина в 400 г диметилкетона при постоянном помешивании при температуре 25±5°C.  
30 Компоненты А и В перемешивают в соотношении 1:1, подогревают до температуры 40±2°C и вводят промотор, в качестве которого в рассматриваемом примере используют смесь, состоящую из 0,2 г метиленгликоля и 0,2 г параформальдегида. Смесь нагревают до температуры 58-60°C и при продолжающемся нагреве и постоянном помешивании по каплям вводят серную кислоту концентрацией 98%, плотностью 1,84 г/мл объемом  
35 10 мл до изменения окраски системы и полного прекращения выделения реакционных газов. Далее выделяют продукт синтеза, который является аддуктом N-(фосфоно-метил) глицина с фуллеренами C50-C92, путем добавления в образовавшийся коллоид 500 г дистиллированной воды, нагретой до температуры 100°C. Полученную смесь охлаждают,  
40 помещают в делительную воронку и сливают водный раствор образовавшейся смеси продуктов синтеза, который упаривают до сухого остатка в вакуумном шкафу при температуре не выше 40°C.

Пример 3. Подготавливают компонент А, для чего растворяют 0,1 г смеси фуллеренов C50-C92 в 100 г метилбензола при постоянном помешивании при температуре 25±5°C. Подготавливают компонент В, для чего растворяют 1,2 г N-(фосфоно-метил)-глицина в 400 г диметилкетона при постоянном помешивании при температуре 25±5°C.  
45 Компоненты А и В перемешивают в соотношении 1:1, подогревают до температуры 40±2°C и вводят промотор, в качестве которого в рассматриваемом примере используют

0,4 г параформальдегида. Смесь нагревают до температуры 58-60°C и при продолжающемся нагреве и постоянном помешивании по каплям вводят серную кислоту (концентрацией 98%), плотностью 1,84 г/мл объемом 10 мл до изменения окраски системы и полного прекращения выделения реакционных газов. Далее выделяют продукт синтеза, который является аддуктом N-(фосфоно-метил)глицина с фуллеренами C50-C92, путем добавления в образовавшийся коллоид 500 г дистиллированной воды, нагретой до температуры 100°C. Полученную смесь охлаждают, помещают в делительную воронку и сливают водный раствор образовавшейся смеси продуктов синтеза, который упаривают до сухого остатка в вакуумном шкафу при температуре не выше 40°C.

Результаты испытаний полученного гербицида представлены в таблице 1.

Таблица 1. Состав полученных гербицидов и прототипов для сравнительных исследований

№	Наименование образца	Состав
1	Продукт А	Аддукт N-(фосфоно-метил)глицина с фуллеренами C50-C92 (продукт синтеза по примеру №1), концентрация водного раствора 0,28 г/л.
2	Продукт В	Аддукт N-(фосфоно-метил)глицина с фуллеренами C50-C92 (продукт синтеза по примеру №2), концентрация водного раствора 0,28 г/л.
3	Продукт С	Аддукт N-(фосфоно-метил)глицина с фуллеренами C50-C92 (продукт синтеза по примеру №3), концентрация водного раствора 0,28 г/л.
4	Продукт D	Водный раствор смеси гидратированного фуллерена C60 и N-(фосфоно-метил)-глицина в соотношении 0,1:100 с суммарной концентрацией по двум основным веществам – 0,28 г/л
5	Продукт Е	Водный раствор N-(фосфонометил)-глицина, 0,28 г/л
6	Продукт F	Водный раствор N-(фосфонометил)-глицина, 2,8 г/л

Полученные растворы продуктов А - F наносили на поверхность листьев (путем распыления) и на корневую систему (методом окунания) испытуемых растений, в качестве которых рассматривали многолетние злаковые сорняки, в частности *Agropyron repens* (пырей ползучий). По истечении одинакового времени после начала взаимодействия препаратов с растением исследовали структуру поверхности листьев методом просвечивающей микроскопии. Эксперимент проводили в трех биологических повторностях. Результаты представлены в таблице 2 (визуальное наблюдение) и фиг. 1-7 (фотографии наблюдений фрагмента обратной стороны листа *Agropyron repens*, содержащего устьичный аппарат методом световой микроскопии при увеличении 250X).

Таблица 2. Влияние исследуемых продуктов на выживаемость *Agropyron repens* (пырея ползучего)

№	Наименование гербицида	Повреждаемый орган растения				
		Кутикула	Верхний эпидермис	Нижний эпидермис	Ксилема	Корневая система
1	Продукт А	+	+	+	–	±
2	Продукт В	+	+	+	±	+
3	Продукт С	+	+	+	+	+
4	Продукт D	±	–	–	–	–
5	Продукт E	+	–	–	–	–
6	Продукт F	+	+	+	+	+

± – частичное разрушение, + полное разрушение, – отсутствие видимых разрушений

На фиг. 1 представлены фотографии контрольных образцов при воздействии дистиллированной воды. Показано, что с обеих сторон листа *Agropyron repens* (пырея ползучего) находятся здоровые клетки насыщенного цвета, видны устьичные аппараты.

На фиг. 2 представлены фотографии образцов при воздействии продукта А, в концентрации 0,28 г/л. Показано, что с обеих сторон листа кутикула разрушена, частично поврежден эпидермис, разрушены устьичные аппараты.

На фиг. 3 представлены фотографии образцов при воздействии продукта В в концентрации 0,28 г/л. Показано, что с обеих сторон листа кутикула разрушена, поврежден эпидермис, разрушены устьичные аппараты, частично затронута ксилема.

На фиг. 4 представлены фотографии образцов при воздействии продукта С в концентрации 0,28 г/л. Показано, что с обеих сторон листа кутикула разрушена, поврежден эпидермис, разрушены устьичные аппараты, из-за повреждений видны внутренние слои листа.

На фиг. 5 представлены фотографии образцов при воздействии продукта D в концентрации 0,28 г/л. Показана здоровая поверхность нижнего листа с частично поврежденной кутикулой на верхней поверхности.

На фиг. 6 представлены фотографии образцов при воздействии продукта E в концентрации 0,28 г/л. Показано, что разрушена только кутикула, наиболее сильно в верхней части листа.

На фиг. 7 представлены фотографии образцов при воздействии продукта F в концентрации 2,8 г/л. Показано, что с обеих сторон листа кутикула разрушена, поврежден эпидермис, разрушены устьичные аппараты и сосудистые пучки, видны внутренние слои листа.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что в указанной концентрации 0,28 г/л действие всех новых синтезированных продуктов эффективно для разрушения жизненных функций испытуемого растения, но в то же время эта концентрация недостаточна для воздействия водного раствора простой смеси гидратированного фуллерена и N-(фосфонометил)-глицина в соотношении 0,1:100 и водного раствора N-(фосфонометил)-глицина (исходный гербицид). Учитывая, что эффективная рабочая концентрация N-(фосфонометил)-глицина (глифосата) составляет от 2,8 до 4,3 г/л в зависимости от вида обрабатываемых сорняков, а минимальная эффективная концентрация составляет величину не менее 1,4 г/л, то полученные продукты синтеза проявляют эффективность при содержании действующего вещества 0,28 г/л, что позволит сократить гербицидную нагрузку на обрабатываемые посевные площади от 5 до 10 раз.

Формула изобретения

Гербицид сплошного действия на основе аддуктов N-(фосфонометил)-глицина со  
 5 смесью фуллеренов фракции C50-C92, отличающийся тем, что он содержит в своем  
 составе, мас. %:

Аддукты N-(фосфонометил)-глицина со смесью фуллеренов фракции C50-C92	0,01-0,1
Вода	Остальное

10

15

20

25

30

35

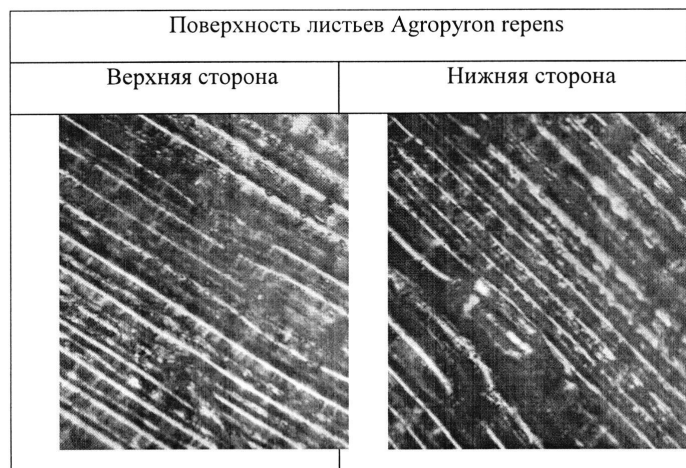
40

45



Фиг.1

Изменение микроструктуры верхней и нижней стороны поверхности листьев *Agropyron герена* (пырея ползучего) под действием дистиллированной воды



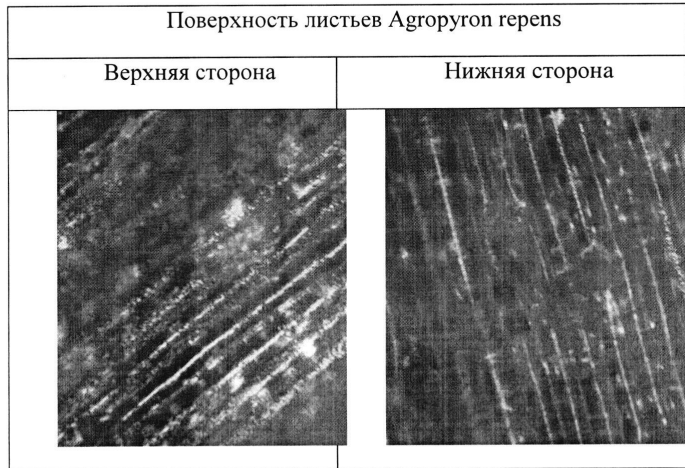
Фиг.2

Изменение микроструктуры верхней и нижней стороны поверхности листьев *Agropyron геренс* (пырея ползучего) под действием Продукта А, в концентрации 0,28г/л



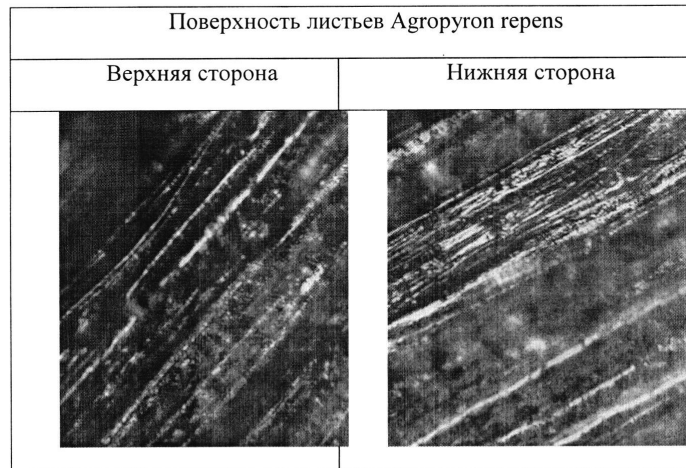
Фиг.3

Изменение микроструктуры верхней и нижней стороны поверхности листьев *Agropyron repens* (пырея ползучего) под действием Продукта В, в концентрации 0,28г/л



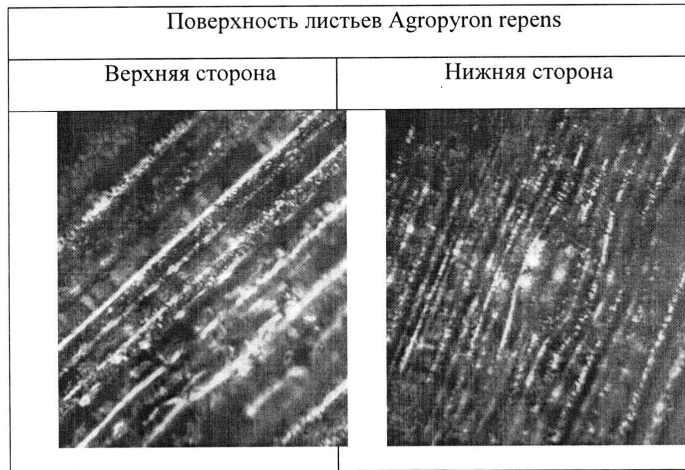
Фиг.4

Изменение микроструктуры верхней и нижней стороны поверхности листьев *Agropyron repens* (пырея ползучего) под действием Продукта С, в концентрации 0,28г/л



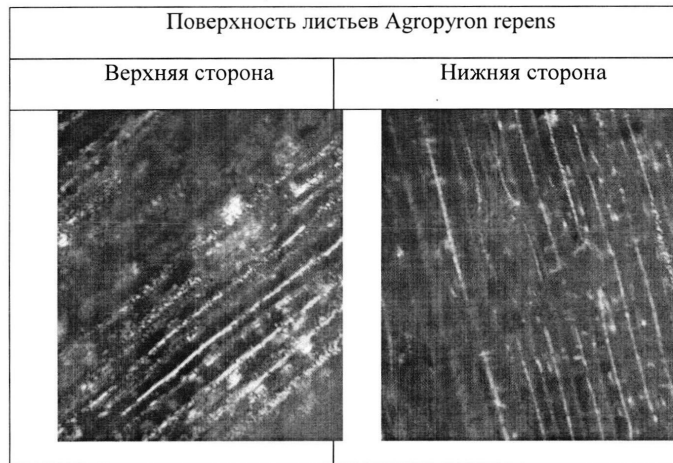
Фиг.5

Изменение микроструктуры верхней и нижней стороны поверхности листьев *Agropyron repens* (пырея ползучего) под действием Продукта D, в концентрации 0,28г/л



Фиг.6

Изменение микроструктуры верхней и нижней стороны поверхности листьев *Agropyron геренс* (пырея ползучего) под действием Продукта Е, в концентрации 0,28г/л



Фиг.7

Изменение микроструктуры верхней и нижней стороны поверхности листьев *Agropyron gerens* (пырея ползучего) под действием Продукта F, в концентрации 2,8г/л

