



MD 3179 G2 2006.11.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) 3179 (13) G2

(51) Int. Cl.: A01N 61/00 (2006.01)
A01N 65/00 (2006.01)
A01P 3/00 (2006.01)
C08H 5/00 (2006.01)
C08F 8/06 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

| | |
|---|--|
| <p>(21) Nr. depozit: a 2006 0046 (22) Data depozit: 2006.02.08</p> | <p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2006.11.30, BOPI nr. 11/2006</p> |
| <p>(71) Solicitanți: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD; INSTITUTUL DE MICROBIOLOGIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: SAȘCO Elena, MD; LUPAȘCU Lucian, MD; RUDIC Valeriu, MD; LUPAȘCU Tudor, MD (73) Titulari: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD; INSTITUTUL DE MICROBIOLOGIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD</p> | |

(54) Compus ce posedă proprietăți fungitoxice pentru ciuperca *Pythium debarianum* Hesse

(57) Rezumat:

1
5
Invenția se referă la agricultură, în particular la un compus ce posedă proprietăți fungitoxice pentru ciuperca *Pythium debarianum* Hesse, care poate fi utilizat pentru protecția plantelor.

2
În calitate de compus ce posedă proprietăți fungitoxice se propune enotanin hidrosolubil, obținut la modificarea chimică a enotaninului cu peroxid de hidrogen.
Revendicări: 1

10

MD 3179 G2 2006.11.30

Descriere:

Invenția se referă la agricultura, în particular la un compus ce posedă proprietăți fungitoxice pentru ciuperca *P. debarianum*, care poate fi utilizat pentru protecția plantelor.

5 Se cunosc preparate utilizate pentru combaterea ciupercii *P. debarianum*, ce reprezintă substanțe sintetice [1]. Dezavantajul acestora constă în aceea că au un preț de cost mare și se descompun ușor sub acțiunea patogenilor sau condițiilor de mediu.

Mai sunt cunoscute taninuri cu activitate antimicrobiană [2]. Dezavantajul acestor compuși constă în slaba solubilizare în apă și în aceea că în spectrul de ciuperci, asupra cărora compușii dați manifestă activitate fungitoxică nu intră ciupercile *Pythium*.

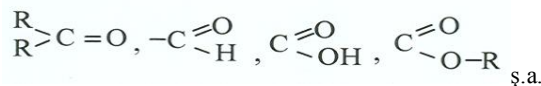
10 Problema pe care o rezolvă invenția propusă constă în lărgirea spectrului de substanțe biologice active din clasa taninurilor, cu efect fungitoxic pentru ciuperca *P. debarianum*.

Problema se soluționează prin aceea că se propune aplicarea enotaninului hidrosolubil obținut la modificarea chimică a enotaninului cu peroxid de hidrogen, în calitate de compus ce posedă proprietăți fungitoxice pentru ciuperca *Pythium debarianum* Hesse, numit în continuare enoxil.

15 Rezultatul invenției constă în depistarea unui tanin hidrosolubil cu activitate fungitoxică pronunțată pentru unii patogeni cu impact negativ asupra culturilor agricole.

Procedeul de obținere a enotaninurilor modificate chimic, utilizate în invenție include tratarea enotaninurilor cu peroxid de hidrogen în raportul masic de 1...(3...6), respectiv, timp de 7...15 min, la temperatura de 70...100°C, după care soluția se evaporă la temperatura de 40...65°C până la o masă constantă.

20 Ca rezultat, peroxidul de hidrogen rupe lanțul polimeric al enotaninurilor formând compuși noi care conțin grupe funcționale carboxilice, peroxidice, alcoolice, fenolice, aldehydice, cetonice, esterice. Prin acest procedeu se obțin compuși organici solubili în apă cu gust astringent. Soluția apoasă de 2% de enotaninuri solubile în apă are pH 2,1...2,4. Prezența grupelor carboxilice a fost demonstrată prin titrări bazice. Prezența grupărilor polare acide, peroxidice, alcoolice, fenolice, aldehydice, cetonice, esterice în enotaninurile solubile în apă modificate a fost demonstrată și prin spectroscopia IR. Astfel, în rezultatul procesului de oxidare, conform benzilor de absorbție $\nu(\text{CH})$ ale grupelor CH_3 – și CH_2 – din componența preparatului inițial (neoxidat), aceste grupe practic dispar, oxidându-se în grupele:



30 Aceasta se confirmă prin lărgirea considerabilă a benzii de absorbție $\nu(\text{C}=\text{O})$ cu maximumul de absorbție $\sim 1744 \text{ cm}^{-1}$, având și 3...4 umere ($1650...1750 \text{ cm}^{-1}$), fapt ce indică că se formează aldehide, cetone, acizi carboxilici și/sau esteri.

Odată ce această bandă de absorbție în spectrul IR are și umere, ea se lărgeste în intervalul de la 1750 până la 1800 cm^{-1} . Aceasta se explică, probabil, prin faptul că în zona respectivă se manifestă peroxizi alchilici : $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{O}) \sim 1795$ și $\sim 1820 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta\nu = 25 \text{ cm}^{-1}$) și/sau peroxizi aromatici : $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{O}) \sim 1755$ și $\sim 1780 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta\nu = 25 \text{ cm}^{-1}$). În favoarea acestei presupunerii indică atât apariția benzilor de absorbție (O-O) : $\nu(\text{O}-\text{O}) \sim 880 \text{ cm}^{-1}$, referitoare la grupa peroxidică la ~ 600 și $\sim 470 \text{ cm}^{-1}$, cât și dispariția benzilor de absorbție $\nu(\text{CH})$ ale grupelor CH_3 , CH_2 etc. Spectrele IR măsurate pentru enotaninurile modificate mai indică benzi la 3425 cm^{-1} care corespund grupelor OH parțial asociate. De asemenea, se manifestă și benzi la 1196 cm^{-1} , care corespund grupelor OH aromatice.

Exemplu de realizare a invenției

40 Acțiunea fungitoxică a enoxilului a fost cercetată prin cultivarea ciupercii *P. debarianum*, izolată dintr-o plantă bolnavă de sfeclă de zahăr, pe mediu must-agar ce conținea enoxil în concentrațiile $10^6...10^{-1}\%$. În calitate de martor a servit mediul must-agar, nesuplimentat cu enoxil, iar ca analog proxim – enotaninul solubil în alcool. Efectul enotaninului și enoxilului asupra creșterii ciupercii *P. debarianum* a fost stabilit după diametrul coloniilor (mm) ciupercii la a 3, 5, 7, 10-a zi de cultivare în cutii Petri, la temperatura de 20...22°C. Experimentul a fost efectuat în 10 repetiții. Rezultatele au fost prelucrate statistic în pachetul de soft STATISTICA. Veridicitatea deosebirilor dintre variante a fost supusă testului *t*. Rezultatele obținute sunt incluse în tab. 1 și 2.

50

55

MD 3179 G2 2006.11.30

4

Tabelul 1

Influența enotatinului nemodificat și a enoxilului asupra creșterii
ciupercii *P. debarianum* in vitro (a 3-a și a 5-a zi de cultivare)

5

| Varianta, concentrația (%) | Diametrul coloniilor în a 3-a zi de cultivare | | | Diametrul coloniilor în a 5-a zi de cultivare | | |
|-------------------------------|--|------|---------------------|--|------|---------------------|
| | $x \pm m_x$, mm | V, % | % față de martor | $x \pm m_x$, mm | V, % | % față de martor |
| Enotatin, 10^{-6} | 24,3±0,9* | 9,5 | 82,3 | 39,7±0,8* | 5,2 | 83,2 |
| Enotatin, 10^{-5} | 27,0±0,4* | 3,3 | 90,0 | 42,8±0,6* | 3,4 | 89,7 |
| Enotatin, 10^{-4} | 25,5±0,4* | 3,3 | 85,0 | 39,8±0,2* | 4,3 | 83,4 |
| Enotatin, 10^{-3} | 25,1±0,6* | 5,8 | 83,7 | 0,3±0,4* | 2,4 | 84,5 |
| Enotatin, 10^{-2} | 25,8±0,8* | 7,5 | 86,0 | 41,3±1,0* | 6,1 | 86,6 |
| Enotatin, 10^{-1} | 22,4±0,8* | 10,4 | 74,7 | 36,6±0,9* | 6,7 | 76,7 |
| Enoxil, 10^{-6} | 26,8±0,5* | 4,4 | 89,3 | 42,7±0,7* | 3,8 | 89,5 |
| Enoxil, 10^{-5} | 21,8±0,8* | 8,9 | 72,7 | 33,5±0,8* | 6,2 | 70,2 |
| Enoxil, 10^{-4} | 28,0±0,7* | 6,4 | 93,3 | 45,3±1,0* | 5,7 | 95,0 |
| Enoxil, 10^{-3} | 28,0±0,7* | 6,0 | 93,3 | 44,8±0,8* | 4,3 | 93,9 |
| Enoxil, 10^{-2} | 28,6±1,1 | 10,4 | 95,3 | 46,4±1,3 | 7,6 | 97,3 |
| Enoxil, 10^{-1} | 13,6±0,6* | 12,6 | 45,3 | 21,7±0,6* | 7,8 | 45,5 |
| Martor (must-agar) | 30,0±1,1 | 8,7 | 100,0 | 47,7±0,7 | 3,4 | 100,0 |

* - suport statistic pentru testul **t** la nivelul $p < 0,05$

Tabelul 2

Influența enotatinului nemodificat și a enoxilului asupra creșterii
ciupercii *P. debarianum* in vitro (a 7-a și a 10-a zi de cultivare)

10

| Varianta, concentrația (%) | Diametrul coloniilor în a 7-a zi de cultivare | | | Diametrul coloniilor în a 10-a zi de cultivare | | |
|-------------------------------|--|------|---------------------|---|------|---------------------|
| | $x \pm m_x$, mm | V, % | % față de martor | $x \pm m_x$, mm | V, % | % față de martor |
| Enotatin, 10^{-6} | 53,8±0,8* | 3,7 | 78,2 | 75,3±1,0* | 3,5 | 83,7 |
| Enotatin, 10^{-5} | 60,7±0,9* | 3,6 | 89,9 | 84,5±0,9* | 2,7 | 93,9 |
| Enotatin, 10^{-4} | 55,0±0,9* | 4,1 | 81,5 | 77,2±1,1* | 3,6 | 85,8 |
| Enotatin, 10^{-3} | 55,7±0,8* | 3,5 | 82,5 | 78,6±0,4* | 1,2 | 87,3 |
| Enotatin, 10^{-2} | 55,5±2,2* | 5,4 | 82,2 | 78,2±2,2* | 3,9 | 86,9 |
| Enotatin, 10^{-1} | 50,0±0,8* | 4,4 | 74,1 | 72,0±1,1* | 4,2 | 80,0 |
| Enoxil, 10^{-6} | 59,2±2,0* | 4,2 | 87,7 | 80,8±1,0* | 3,0 | 89,8 |
| Enoxil, 10^{-5} | 46,2±0,7* | 4,0 | 68,4 | 65,8±0,9* | 3,5 | 73,1 |
| Enoxil, 10^{-4} | 63,0±0,7* | 2,6 | 93,3 | 86,8±1,2 | 3,4 | 96,4 |
| Enoxil, 10^{-3} | 61,5±0,8* | 3,0 | 91,1 | 88,3±1,0* | 2,9 | 98,1 |
| Enoxil, 10^{-2} | 63,7±1,0* | 4,0 | 94,4 | 87,6±0,9* | 2,9 | 97,3 |
| Enoxil, 10^{-1} | 30,4±0,8* | 7,0 | 45,0 | 41,2±1,3* | 9,2 | 45,8 |
| Martor (must-agar) | 67,5±1,2 | 4,4 | 100,0 | 90,0±0,0 | 0,0 | 100,0 |

* - suport statistic pentru testul **t** la nivelul $p < 0,05$

15 După cum se vede din datele prezentate, analogul proxim și enoxilul au manifestat acțiune reprimantă de diferită intensitate asupra creșterii liniare a ciupercii *P. debarianum*, fenomen determinat în mare parte de concentrația substanței. Astfel, pentru analogul proxim și enoxilul cea mai eficientă concentrație ce reprimă creșterea ciupercii *P. debarianum* s-a dovedit a fi $10^{-1}\%$. La această concentrație diametrul coloniilor în a 3, 5, 7, 10-a zi în cazul analogului proxim a constituit 74,7; 76,7; 74,1 și 80,0%, iar în cazul enoxilului 45,3; 45,5; 45,0 și 45,8%, respectiv, din martor.

20 Deci, enoxilul are activitate fungitoxică pentru ciuperca *P. debarianum* mult mai pronunțată decât enotatinul nemodificat și poate fi utilizat cu succes în agricultură pentru protecția sfeclii de zahăr de putregaiul de rădăcină, provocat de *P. debarianum*.

25

MD 3179 G2 2006.11.30

5

(57) Revendicare:

Aplicarea enotaninului hidrosolubil, obținut la modificarea chimică a enotaninului cu peroxid de hidrogen, în calitate de compus ce posedă proprietăți fungitoxice pentru ciuperca *Pythium debarianum* Hesse.

5

(56) Referințe bibliografice:

1. Windels C.E., Jones R.K. Seedling and Root Rot Diseases of Sugarbeets. University of Minnesota. Agriculture, 1989. <URL: [http://www.sbreb.org/brochures/root rot/root rot.htm](http://www.sbreb.org/brochures/root%20rot/root%20rot.htm)>
2. Latte K.P., Kolodziej H. Antifungal Effects of Hydrolysable Tannins and Related Compounds on Dermatophytes, Mould Fungi and Yeasts. Z. Naturforsch., 2000, p. 467-472

Șef Secție:

GROSU Petru

Examinator:

BAZARENCO Tatiana

Redactor:

LOZOVANU Maria