



MD 3139 G2 2006.09.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) 3139 (13) G2

(51) Int. Cl.: 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 0048 (22) Data depozit: 2006.02.08</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2006.09.30, BOPI nr. 9/2006</p>
<p>(71) Solicitanți: INSTITUTUL DE MICROBIOLOGIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A REPUBLICII MOLDOVA, MD; INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A REPUBLICII MOLDOVA, MD</p> <p>(72) Inventatori: RUDIC Valeriu, MD; LUPAȘCU Lucian, MD; LUPAȘCU Tudor, MD; SAȘCO Elena, MD</p> <p>(73) Titulari: INSTITUTUL DE MICROBIOLOGIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A REPUBLICII MOLDOVA, MD; INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A REPUBLICII MOLDOVA, MD</p>	

(54) Compus ce posedă activitate fungitoxică pentru ciuperca *Fusarium solani* (Mart.) App. et Wr.

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la agricultură, în particular la un compus ce posedă activitate fungitoxică pentru ciuperca *Fusarium solani* (Mart.) App. et Wr.

Se propune aplicarea enotaninului hidrosolubil, obținut la modificarea chimică a enotaninului cu peroxid de hidrogen în calitate de compus ce posedă

2
5 activitate fungitoxică pentru ciuperca *Fusarium solani* (Mart.) App. et Wr.
Revendicări: 1

10

MD 3139 G2 2006.09.30

Descriere:

Invenția se referă la agricultură, în particular la un compus ce posedă activitate fungitoxică pentru ciuperca *Fusarium solani* (Mart.) App. et. Wr.

5 Se cunosc preparate utilizate pentru combaterea ciupercilor *Fusarium*, ce reprezintă substanțe sintetice [1]. Dezavantajul acestora constă în aceea că nu sunt specifice pentru anumite specii de *Fusarium*, 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 căruia compușii dați manifestă activitate fungitoxică, nu intră ciupercile *Fusarium*.

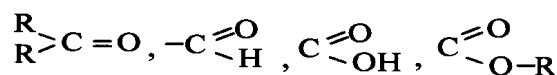
10 Problema pe care o rezolvă invenția propusă constă în lărgirea spectrului de substanțe biologic active din clasa taninurilor, cu efect fungitoxic pentru ciuperca *Fusarium solani*.

Problema se soluționează prin aceea că se propune aplicarea enotaninului modificat hidrosolubil (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.

Procedeele de obținere a enotaninurilor modificate chimic, utilizate în invenție, include tratarea enotaninurilor cu peroxid de hidrogen în raportul masic respectiv de 1...(3...6), 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, de asemenea, și prin spectroscopia IR. Astfel, în urma 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

etc. 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 formarea aldehydelor, cetonelor, acizilor carboxilici și/sau esterilor.

35 Această bandă de absorbție în spectrul IR, având și umere, 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 : $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{O}-)$ ~ 1795 și $\sim 1820 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta\nu = 25 \text{ cm}^{-1}$) și/sau peroxizi aromatici : $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{O}-)$ ~ 1755 și $\sim 1780 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta\nu = 25 \text{ cm}^{-1}$). În favoarea acestei presupunerii indică apariția benzilor de absorbție (O - O) : $\nu(\text{O} - \text{O}) \sim 880 \text{ cm}^{-1}$, precum și referitoare la grupa peroxidică la ~ 600 și 470 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 valori de 3425 cm^{-1} care corespund grupelor OH parțial asociate. De asemenea, se manifestă și benzi la valori de 1196 cm^{-1} , care corespund grupelor OH aromatice.

40 Este cunoscută folosirea enotaninului hidrosolubil în medicină, medicina veterinară și agricultură (MD 3125 F1 2006.08.31), dar nu este cunoscută aplicarea lui în calitate de compus ce posedă activitate fungitoxică pentru ciuperca *Fusarium solani*.

45 *Exemplu de realizare a invenției*

Procedeele de obținere a enotaninurilor modificate chimic, utilizate în invenție, include tratarea enotaninurilor cu peroxid de hidrogen în raportul masic respectiv de 1...(3...6), 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.

50 Acțiunea fungitoxică a Enoxilului a fost cercetată prin cultivarea ciupercii *F. solani*, izolată din plantă bolnavă de grâu pe mediu must-agar ce conținea Enoxilul în concentrațiile $10^{-6}...10^{-1}\%$. Ca martor a servit mediul must-agar, nesuplimentat cu Enoxil, iar ca cea mai apropiată soluție enotaninul solubil în alcool. Efectul enotaninului și Enoxilului asupra creșterii ciupercii *F. solani* 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. După cum se vede din datele prezentate, enotaninul și Enoxilul au manifestat acțiune reprimantă de diferită intensitate

55

MD 3139 G2 2006.09.30

4

asupra creșterii liniare a ciupercii *F. solani*, fenomen determinat în mare parte de concentrația substanței. Astfel, pentru enotanin cea mai eficientă concentrație s-a dovedit a fi $10^{-3}\%$, în cazul căreia în a 3, 5, 7, 10-a zi de creștere a ciupercii diametrul coloniilor *S. solani* a constituit, respectiv, 79,6; 79,6; 86,9 și 83,9% față de martor.

5

Tabelul 1

Date comparative ale influenței enotaninului nemodificat și enoxilului asupra creșterii ciupercii *F. solani in vitro* (a 3-a și a 5-a zi de creștere)

10

Varianta, concentrația (%)	Diametrul coloniilor în a 3-a zi de creștere			Diametrul coloniilor în a 5-a zi de creștere		
	$x \pm m_x$, mm	V, %	% față de martor	$x \pm m_x$, mm	V, %	% față de martor
Enotanin, 10^{-6}	22,7±0,6*	6,0	92,7	34,5±0,6*	4,0	87,8
Enotanin, 10^{-5}	24,0±0,4	3,7	98,0	35,3±0,5*	3,4	89,8
Enotanin, 10^{-4}	20,2±0,9*	10,6	82,4	33,2±0,7*	5,5	84,5
Enotanin, 10^{-3}	19,5±0,6*	7,1	79,6	31,3±0,8*	6,6	79,6
Enotanin, 10^{-2}	22,5±1,4	15,0	91,8	33,7±1,7*	12,7	85,8
Enotanin, 10^{-1}	22,5±0,4	4,7	91,8	35,2±1,4*	9,6	89,6
Enoxil, 10^{-6}	33,3±1,0	7,5	95,1	36,0±1,0*	7,0	91,6
Enoxil, 10^{-5}	21,2±0,7*	8,6	86,5	33,5±1,4*	10,1	85,2
Enoxil, 10^{-4}	22,3±0,8*	8,3	91,0	37,0±0,9*	5,9	94,1
Enoxil, 10^{-3}	23,7±0,5	5,1	96,7	36,7±1,0*	6,8	93,4
Enoxil, 10^{-2}	23,0±0,7	7,3	93,9	35,8±0,5*	3,7	91,1
Enoxil, 10^{-1}	13,5±0,8*	14,6	55,1	25,0±1,5*	14,7	63,6
Martor (must-agar)	24,5±0,9	8,9	100,0	39,3±1,0	6,4	100,0

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

Tabelul 2

15

Date comparative ale influenței enotaninului nemodificat și enoxilului asupra creșterii ciupercii *F. solani in vitro* (a 7-a și a 10-a zi de creștere)

Varianta, concentrația (%)	Diametrul coloniilor în a 7-a zi de creștere			Diametrul coloniilor în a 10-a zi de creștere		
	$x \pm m_x$, mm	V, %	% față de martor	$x \pm m_x$, mm	V, %	% față de martor
Enotanin, 10^{-6}	44,7±0,6*	3,1	88,9	61,3±1,4*	5,4	83,6
Enotanin, 10^{-5}	48,2±0,9	4,4	95,8	64,7±0,6*	2,3	88,3
Enotanin, 10^{-4}	45,8±1,4*	7,4	91,1	65,3±1,4*	5,3	89,1
Enotanin, 10^{-3}	43,7±1,5*	8,3	86,9	61,5±2,2*	8,7	83,9
Enotanin, 10^{-2}	45,8±1,6*	8,8	91,0	61,8±1,7*	6,6	84,3
Enotanin, 10^{-1}	46,7±1,4*	7,4	92,8	62,3±2,8*	11,1	85,0
Enoxil, 10^{-6}	45,5±1,4*	7,7	90,5	63,5±1,2*	4,8	86,6
Enoxil, 10^{-5}	42,7±1,0*	2,5	84,9	58,5±1,0*	4,3	79,8
Enoxil, 10^{-4}	48,2±0,9	2,0	95,8	69,8±2,1*	9,4	95,2
Enoxil, 10^{-3}	48,2±0,2	0,3	95,8	68,2±0,6*	2,3	93,0
Enoxil, 10^{-2}	45,7±0,3*	0,7	90,8	67,0±1,1*	2,6	91,4
Enoxil, 10^{-1}	30,3±1,3*	4,2	60,2	36,5±2,2*	8,5	49,8
Martor (must-agar)	50,3±1,3	2,6	100,0	73,3±1,1	3,7	100,0

20

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

Pentru Enoxil, cea mai eficientă concentrație s-a dovedit a fi $10^{-1}\%$, în cazul căreia, în a 3, 5, 7, 10-a zi de creștere a ciupercii diametrul coloniilor *F. solani* a constituit, respectiv, 55,1; 63,6; 60,2 și 49,8% față de martor.

25

Deci, în cea mai activă concentrație ($10^{-3}\%$) enotaninul a diminuat creșterea coloniilor cu 13,1...20,4%, iar Enoxilul în cea mai eficientă concentrație ($10^{-1}\%$) – cu 36,4...50,2% în raport cu martorul. Aceasta denotă faptul că în protecția grâului de *F. solani* este mai indicată utilizarea Enoxilului $10^{-1}\%$.

(57) Revendicare:

- 5 Aplicarea enotaninului hidrosolubil, obținut la modificarea chimică a enotaninului cu peroxid de hidrogen în calitate de compus ce posedă activitate fungitoxică pentru ciuperca *Fusarium solani* (Mart.) App. et Wr.

10

(56) Referințe bibliografice:

1. Акименко Л.И., Мережинский Ю.Г., Малецкая О.С., Иванищев В.Н. Роль почвенных микроорганизмов в деградации пенитрана при комплексировании его с другими пестицидами. Микробиологический журнал, 1994, т. 56, №2, с. 26
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:

BANTAȘ Valentina

Redactor:

CANȚER Svetlana