

Aprobat de: Centrul National de Management Programe Denumirea prescurtată: CNMP Director Program: Nicolae Naum Semnătura:..... * Se va completa de catre Autoritatea Contractanta	Avizat Responsabil Domeniu Nume si prenume: Razvan Teodorescu Semnătura:.....

RAPORT INTERMEDIAR DE ACTIVITATE (RIA) NR.2 (Cuprinde RST si REC)

Contract nr. 52-137 AAd. Nr. 2 (se trece nr. ultimului Act Aditional, daca este cazul)
Denumirea Proiectului **Cresterea sigurantei si securitatii produselor agricole vegetale prin utilizarea de noi biostimulatori biodegradabili si netoxici**

Perioada acoperită: 13.01.2009 – 30.11.2009

Etapă nr. 2

Data prezentării 30.11.2009

Elaborat de:

Contractor: Universitatea de Stiinte Agricole si Medicina Veterinara „Ion Ionescu de la Brad” Iasi

Reprezentant autorizat:

Rector

Nume și prenume: Prof. dr. Gerard Jitareanu

Semnătura:

Director economic

Nume și prenume Ec. Mihai Gherghinoiu

Semnătura:

Director de proiect :

Nume și prenume: Prof.dr. Teodor Robu

Semnătura:

Telefon, fax, email 0232/407347
teorobu@uaiasi.ro

Declarăm, pe proprie raspundere, ca datele furnizate prin prezentul Raport de activitate sunt reale si ca toate cheltuielile s-au efectuat, atat din resursele de la buget cit si din cofinantare, in mod exclusiv pentru realizarea si in conformitate cu prevederile contractului nr. 52 137 finantat prin Programul 4 "Parteneriate in domeniile prioritare". Toate cheltuielile sunt inregistrate in contabilitate, iar contractorul va pune oricind la dispozitia autoritatii contractante documentele primare de inregistrare.

Raportul se prezintă la predare și pe suport electronic

****Numarul RIA si numarul etapei sunt identice**

SECTIUNEA 1

RAPORTUL STIINTIFIC SI TEHNIC (RST)

ETAPA DE EXECUTIE NR. 2 CU TITLUL

**Sinteza si caracterizarea structurala si toxicologica a
derivatilor sulfonamidati (Seria I) si studii de experimentare
biologica**

RST - Raport stiintific si tehnic in extenso

1. Raportul Stiintific si Tehnic (RST) in extenso

- obiectivele generale;
- obiectivele etapei de executie;
- rezumatul etapei;
- descrierea stiintifica si tehnica, cu punerea in evidenta a rezultatelor etapei si a gradului de realizare a obiectivelor;
- concluzii(se prezinta punctual)
- bibliografie;

2. Indicatorii de rezultat generali si specifici pentru etapa raportata

3. Procesele verbale de avizare si receptie a lucrarilor

Proces verbal de avizare interna

Procese verbale de receptie a lucrarilor de la parteneri

PRECIZARI PRIVIND STRUCTURA RAPORTULUI STIINTIFIC SI TEHNIC

Cuprinde:

1. Raportul Stiintific si Tehnic (RST) in extenso

Se va prezenta conform urmatoarei structuri:

- cuprins;
- obiectivele generale;
- obiectivele etapei de executie;
- rezumatul etapei (maxim 2 pagini);
- descrierea stiintifica si tehnica, cu punerea in evidenta a rezultatelor etapei si gradul de realizare a obiectivelor; (se vor indica rezultatele)
- anexe (documentatie de executie, caiet de sarcini, teme de proiectare, buletine de incercari, atestari, certificari, etc. – dupa caz);
- concluzii(se prezinta punctual)
- bibliografie;

4. Indicatorii de rezultat generali si specifici pentru etapa raportata

5. Procesele verbale de avizare si receptie a lucrarilor

6. Scurt raport despre deplasarea (deplasările) in strainatate privind activitatea de diseminare si/sau formare profesionala (se vor prezenta informatiireferitoare la simpozion/congres: denumire, perioada desfasurare, locul de desfasurare, programul evenimentului, titlul lucrarii care s-a prezentat, autorii, perspective de colaborare, noutati pentru proiect

In cazul ultimei etape pentru sectiunea stiintifica si tehnica se vor prezenta documente ca si pentru raportarea intermediara, si, in plus:

- Raportul final de activitate (conform modelului)
- Rezumatul publicabil in romana si in engleza (maxim 3 pagini), din care sa rezulte gradul de noutate si elementele de dezvoltare economica ale intregului proiect

Raportul Stiintific si Tehnic (RST)

a).Obiective generale

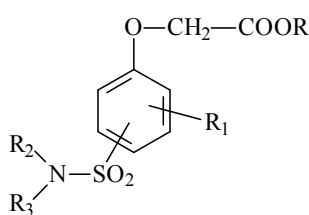
Obiectivele generale ale cercetarilor realizate in prezentul proiect, bazate pe experienta anterioara a partenerilor care au elaborat si introdus in practica biostimulatori inovativi, urmaresc obtinerea de noi biostimulatori cu grupare sulfonamidica, care sa posede spectru larg de actiune, incluzand efecte biostimulatoare, reglatoare de crestere si auxinice, lipsite de toxicitate pentru om, albine, pesti, necumulative si biodegradabile.

Conceperea si dezvoltarea de noi structuri chimice din clasa sulfamidelor utilizabile ca erbicide sau substante reglatoare de crestere inovative reprezinta preocuparea multor colective de cercetatori in domeniu substantelor biologice active

Sulfonamidele constituie astazi o clasa importanta de produse chimice caracterizate prin efect erbicid sau regulator de crestere si auxinic, prin lipsa toxicitatii pentru om, animale, albine, pesti si prin aceea ca sunt biodegradabile. Caracteristica principala a sulfonamidelor o reprezinta faptul ca introducerea grupei sulfonamido intr-un nucleu aromatic sau heterociclic determina o scadere pronuntata a toxicitatii produselor si in corelare cu substituentii existenti in aceste nucleu determina gama larga de actiuni biologice.

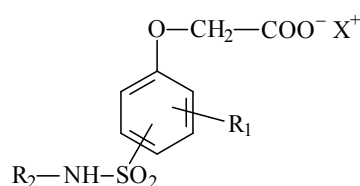
In cadrul acestui proiect ne-am propus sa introducem gruparea sulfonamidica in nucleul aromatic al derivatilor acizilor fenoxiacetici in ideea de a obtine noi compusi sulfonamidati, inovativi, necitati in literatura care sa posede proprietati auxinice comparabile sau superioare auxinelor naturale produsi a caror structura generala este redata mai jos prin cele patru serii

SERIA I



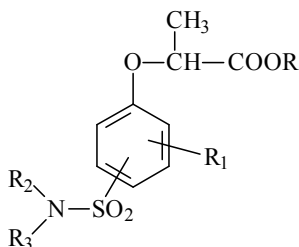
unde: $R = -H, -C_2H_5$;
 $R_1 = -H, o-, p-Cl$;
 $R_2 = -H, alchil$;
 $R_3 = -H, alchil, -NH-CH(R_4)-COOH, 1,3,5-triazino$

SERIA II



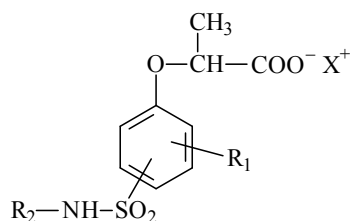
unde: $R_1 = -H, o-, p-Cl$;
 $R_2 = -H, 1,2,4-triazol, 1,3,5-triazina$;
 $X^+ = -NH(CH_3)_2, -NH_2-CH(R)-COOH, -NH(C_2H_5)_2$

SERIA III



unde: $R = -H, -C_2H_5$;
 $R_1 = -H, o-, p-Cl$;
 $R_2 = -H, alchil$;
 $R_3 = -H, alchil, -NH-CH(R_4)-COOH, 1,3,5-triazino$

SERIA IV



unde: $R_1 = -H, o-, p-Cl$;
 $R_2 = -H, 1,2,4-triazol, 1,3,5-triazina$;
 $X^+ = -NH(CH_3)_2, -NH_2-CH(R)-COOH, -NH(C_2H_5)_2$

Am ales ca suport pentru gruparea sulfonamidica derivatii fenoxiacetici deoarece acestia au toxicitate redusa, sunt biodegradabili, nu au proprietati cumulative in organism, nu genereaza efecte nedorite, iar derivatii fenoxiacetici clorurati sunt utilizati astazi in practica agricola ca erbicide selective. Produsele sintetizate vor fi caracterizate toxicologic de partenerul P2, iar experimentările biologice ca auxine vor fi realizate pe culturi de grau si tomate de catre partenerul CO

Prin urmare obiectivul de baza consta in obtinerea acestor sulfamide, caracterizarea toxicologica, experimentarea lor ca biostimulatori si modelarea structurilor chimice functie de intensitatea efectele biostimulatoare pe care le pot produce.

Partener 1

b). Obiectivele etapei de executie.

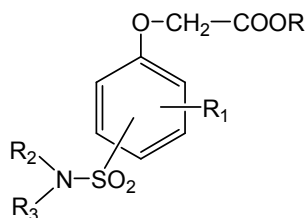
Obiectivele etapei de executie urmaresc trei aspecte si anume:

1. Studii documentare pentru metode specifice
2. Studii de sinteza a intermediarilor si experimentari biologice
3. Analiza spectrala a intermediarilor obtinuti si studii de toxicitate in vederea selectarii intermediarilor adecvati

Obiectivele generale ale etapei aflate în studiu urmăresc conceperea si dezvoltarea de noi structuri chimice din clasa sulfamidelor utilizabile ca substante reglatoare de crestere inovative, cu proprietăți biologice de biostimulatori netoxici biodegradabili si performanti pentru culturi agricole.

Caracteristica principală a sulfonamidelor o reprezintă faptul că introducerea grupării sulfonamidice într-un nucleu aromat determină o scădere pronunțată a toxicității produselor si în corelare cu substituentii existenți în aceste nuclee determină gama largă de actiuni biologice.

În cadrul acestei etape ne-am propus să introducem gruparea sulfonamidică în nucleul aromat al acizilor clor-fenoxiacetici cu scopul de a obtine noi compusi sulfonamidati, inovativi, cu proprietăți auxinice, compusi care se înscriu în următoarea structură generală (structură definită în cadrul programului ca fiind Seria I):



unde: R = -H, -C₂H₅;

R₁ = -H, o-Cl, p-Cl;

R₂ = -H, alchil;

R₃ = -H, alchil;

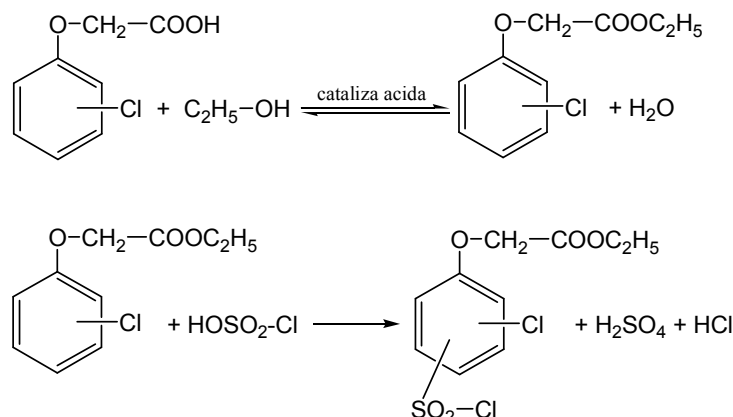
Am ales ca suport pentru gruparea sulfonamidică nucleul clor-fenoxiacetic deoarece are toxicitate redusă, sunt biodegradabili, nu sunt cumulative, nu generează efecte nedorite, iar prin introducerea grupării sulfonamidice se obtin efecte biostimulatoare remarcabile, simultan cu anulara oricărui efect secundar asupra omului, a animalelor cu sânge cald, a albinelor, păsărilor ti a pestilor.

Prin urmare obiectivul general constă în obtinerea Seriei I derivatilor sulfonamido-clorfenoxiacetici, caracterizarea lor structurală si conditionarea în forme accesibile de aplicare.

- a) Stabilirea metodelor specifice de cercetare pentru obtinerea derivatilor sulfonamidati Seria I.

Pentru obtinerea sulfonamidelor acizilor clor-fenoxiacetici din Seria I, am conceput o metodă generală de sinteză, metodă care urmăreste pe de o parte sinteza intermediarilor de bază, iar pe de altă parte sinteza produselor cu proprietăți biostimulatoare ce pot fi obtinuti din intermediarii de bază.

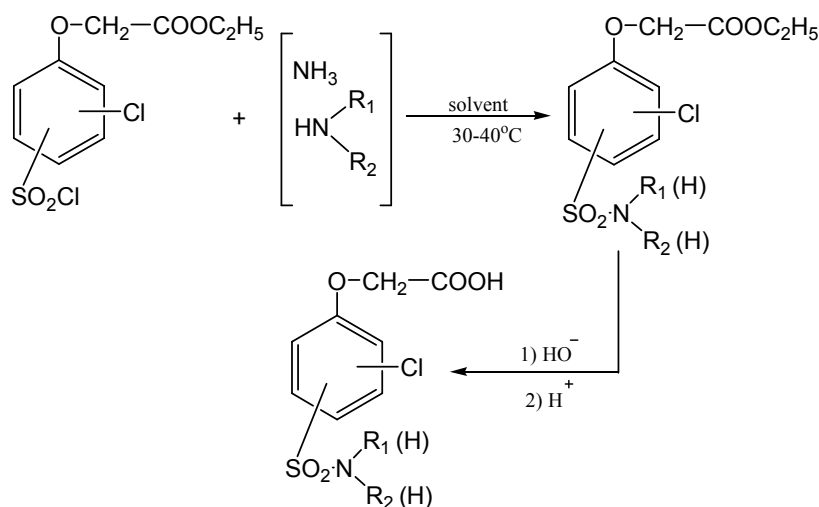
Intermediarii de bază, necesari sintezei produselor cu efect biostimulator pentru culturi agricole, se obțin parcurgând o serie de etape de lucru care pot fi descrise prin următoarea schemă generală:



Prin urmare, sulfoclorurile esterilor acizilor fenoxiacetici reprezintă intermediarii de bază în obținerea biostimulatorilor cu structură clor-fenoxiacetică sulfonamidată.

Pentru sinteza acestor sulfocloruri a fost necesară protejarea grupării carboxilice din acizii clor-fenoxiacetici prin esterificare cu un alcool, etilic în cazul concret, evitându-se astfel formarea unor derivați secundari care ar impurifica sulfoclorurile.

Plecând de la sulfocloruri, prin condensarea acestora în solvent adecvat cu amoniac sau alchilamine se obțin produsele dorite, cu proprietăți biostimulatoare, parcurgând o serie de etape sintetizate prin schema generală:



Produsele finale obținute și caracterizate structural sunt condiționate sub formă de săpunuri de sodiu, potasiu, amoniu, solubile în apă, formă sub care sunt experimentate, după un program bine stabilit, ca biostimulatori pentru culturi agricole.

În cadrul acestei etape sunt prezentate rezultatele cercetărilor privind obținerea și caracterizarea următoarelor serii de intermediari și produse finale precum și a formelor condiționate după cum urmează:

1. Esterii etilici ai acizilor orto și para-clorfenoxiacetici
2. Sulfoclorurile esterilor etilici ai acizilor orto și para-clorfenoxiacetici
3. Sulfonamidele esterilor etilici ai acizilor orto și para-clorfenoxiacetici
4. Sulfonamidele acizilor orto și para-clorfenoxiacetici
5. Sărurile de sodiu și dimetilamoniu ale acizilor orto și para-clorfenoxiacetici sulfonamidați.

În finalul etapei se prezintă concluziile desprinse din studiul realizat precum și bibliografia ce însoțește materialul redactat.

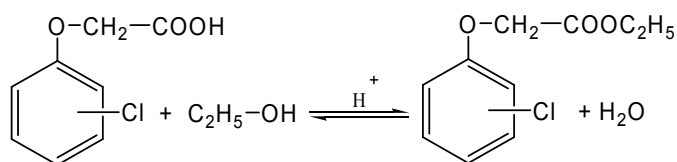
b) Sinteza intermediarilor și a produselor din Seria I.

După cum am prezentat mai sus, sinteza noilor biostimulatori clorfenoxiacetici sulfonamidați, cu proprietăți biologice deosebite și lipsite de toxicitate și efecte secundare, se realizează în mai multe etape de lucru, etape ce includ obținerea sulfoclorurilor esterilor etilici ai acizilor orto și para-clorfenoxiacetici, ca intermediari de bază, urmată de obținerea produselor dorite.

Ținând seama de această strategie de lucru mai jos se prezintă în detaliu modul de realizare a fiecărei etape de lucru, parametri și rezultatele obținute.

1. Sinteza esterilor etilici ai acizilor clorfenoxiacetici

Esterificarea acizilor clorfenoxiacetici cu alcool etilic absolut are loc conform reacției:



Reacția de esterificare având loc în prezența unui catalizator acid poate fi realizată în sistem omogen cu catalizator H_2SO_4 monohidrat sau în sistem heterogen utilizând drept catalizator un sulfocationit de tip Amberlit sau Dowex. În cadrul studiilor realizate am aplicat procedeul în cataliză omogenă pentru obținerea esterului etilic al acidului orto-clorfenoxiacetic și procedeul în cataliză heterogenă pentru obținerea esterului etilic al acidului para-clorfenoxiacetic.

Obținerea 2-clor-fenoxiacetatului de etil

Esterificarea acidului 2-clor-fenoxiacetic cu alcool etilic se desfășoară după un mecanism bimolecular $A_{AC}2$ folosind un exces de alcool etilic pentru a deplasa echilibrul preponderent spre formare de ester.

Practic se lucrează cu un raport molar alcool etilic/acid 2-clor-fenoxiacetic cuprins între 8-10. Pentru raportul molar de 10 randamentul în ester atinge valori de 89-90%.

Reacția de esterificare cu raport molar 10 (1,3 moli alcool și 0,13 moli acid 2-clor-fenoxiacetic) catalizată cu acid sulfuric monohidrat luat în cantitate de 0,5% față de acidul 2-clor-fenoxiacetic, se realizează la temperatura de 80°C (temperatura de fierbere a masei de reacție) în timp de 5,5-6 ore.

După expirarea timpului de reacție se distilă excesul de alcool etilic (care se recuperează, se regenerează și se recirculă într-o nouă reacție de esterificare) iar esterul brut obținut (care conține ester 2-clor-fenoxiacetic, alcool etilic și acid sulfuric) se spală de două ori cu câte 100 ml apă, apoi cu 100 ml soluție apoasă de 5-6% NaOH, după care se spală din nou cu apă de 3-4 ori până ce apele de spălare au pH de 6,5-6,8.

Faza organică obținută se distilă la vid la $112^\circ\text{C}/80\text{ mmHg}$ când rezultă un lichid uleios incolor care cristalizează la rece și are p.t = 32°C . Randament 89,5%.

Obținerea 4-clor-fenoxiacetatului de etil

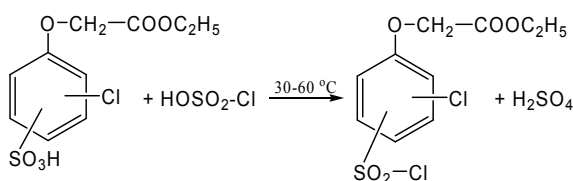
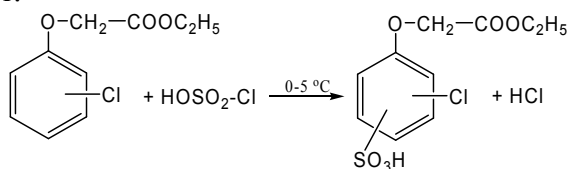
Esterificarea acidului 4-clor-fenoxiacetic cu alcool etilic absolut are loc prin același mecanism bimolecular $A_{AC}2$ folosind și în acest caz un raport molar alcool etilic/acid 4-clor-fenoxiacetic de 10. Deoarece la esterificarea acidului 4-clor-fenoxiacetic cu alcool etilic în cataliză omogenă în faza de spălare cu apă esterul cristalizează în masă incluzând și acidul 2-clor-fenoxiacetic nereacționat faza de

purificare decurge foarte greu cu randamente mici. Din această cauză esterificarea acestui acid se realizează în sistem heterogen folosind drept catalizator un sulfocationit de tip Amberlit sau Dowex.

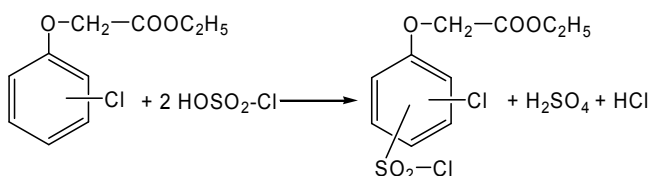
Practic esterificarea se realizează prin dizolvarea la cald a 0,13 moli acid 4-clor-fenoxiacetic în 1,3 moli alcool etilic absolut, după care se adaugă Dowex-525 C, luat în proporție de 45-50% față de cantitatea de acid 4-clor-fenoxiacetic și sub agitare se menține la 80°C timp de 7-8 ore. După expirarea timpului permis, masa de reacție se răcește la 30-35°C, se filtrează sulfocationitul Dowex-525C (care se recirculă) iar în faza lichidă se adaugă sub agitare, în proporția menționată mai sus anionitul bazic de tip Dowex-725 A. Se continuă agitarea la 30°C timp de 2 ore, după care se filtrează anionitul (care după regenerare se recirculă), se distilă excesul de alcool iar din lichidul uleios rezultat după recuperarea alcoolului cristalizează esterul etilic al acidului 4-clor-fenoxiacetic care are $p.t = 49^\circ\text{C}$. Randamentul în ester este de 88-89%.

2. Obținerea intermediarilor de bază - sulfoclorurile esterilor etilici ai acizilor orto și para-clorfenoxiacetici

Sulfoclorurile esterilor etilici ai acizilor clorfenoxiacetici se obțin prin tratarea esterilor cu acid clorsulfonic conform reacțiilor:



iar reacția globală poate fi scrisă astfel:



În procesul de clorosulfonare a esterilor clorfenoxiacetici, pe lângă produșii principali, esterii sulfoclorurați, se formează o serie de produse secundare precum sulfonele și acizii sulfonici, iar cantitatea în care apar este determinată de abaterile de la temperatura prescrisă, de cantitatea de acid clorsulfonic și de timpul de reacție.

În cadrul unor studii anterioare privind procesele de clorosulfonare a compușilor ce conțin nucleee aromatice am stabilit că raportul molar optim dintre derivații organici aromatici și acidul clorosulfonic este cuprins între 5,5-7, iar temperatura de reacție este determinată de numărul, natura și poziția substituenților existenți în nucleul aromatic.

Timpul de reacție este un parametru foarte important deoarece din punct de vedere cinetic clorosulfonarea decurge după un mecanism de pseudoechilibru, iar sistemul tinde spre stare de echilibru, proces în care sulfoclorura formată reacționează cu H_2SO_4 din sistem conducând la acid sulfonic. Din aceste motive este obligatorie întreruperea procesului în momentul atingerii pseudoechilibrului. Ținând seama de aceste observații vom prezenta mai jos un mod general de obținere a sulfoclorurilor esterilor

clorfenoxiacetici după care într-un tabel vom reda sintetic parametrii de lucru pentru fiecare tip de ester sulfoclorurat, randamentele obținute, precum și indicatorii de calitate a sulfoclorurilor sintetizate.

Clorosulfonarea esterilor etilici ai acizilor clorfenoxiacetici se realizează folosind un raport molar acid clorsulfonic/acizi clorfenoxiacetici de 6,5÷7, parcurgând tehnica de lucru prezentată mai jos:

Acidul clorsulfonic introdus în vasul de reacție prevăzut cu sistem de agitare, sistem de răcire-încălzire și sistem de captare a gazelor degajate, se răcește la 0-5°C după care se adaugă esterii clorfenoxiacetici cu un debit care să permită menținerea regimului de temperatură în intervalul 0-5°C. După adăugarea esterului masa de reacție se mai agită la 0-5°C încă 30 min. Această tehnică este comună tuturor esterilor clorfenoxiacetici.

În continuare se ridică treptat temperatura, pentru perfectarea reacției, la valori specifice tipului structural de ester clorfenoxiacetic (32-35°C pentru esterul acidului 2-clor fenoxiacetic și 45-50°C pentru esterul acidului 4-clorfenoxiacetic) și se menține această temperatură timp de 90-100 minute. În final, masa de reacție se răcește la 15-20°C și se toarnă în fir subțire peste un amestec apă-gheață în vederea precipitării esterilor sulfoclorurați obținuți. În etapa de precipitare nu trebuie să se depășească temperatura de 8-10°C, evitându-se astfel hidroliza sulfoclorurii. În final sulfoclorurile obținute se filtrează, se spală cu apă pe filtru până ce apele de spălare au pH=5,5-6,2. Sulfoclorurile brute se usucă și apoi se purifică prin recristalizare din acetonă (dizolvare, tratare cu cărbune activ, filtrare și răcire).

Sulfoclorurile obținute se prezintă sub forma unor substanțe albe cristaline, care s-au caracterizat prin puncte de topire, dozarea clorului hidrolizabil din gruparea clorosulfonil, analize spectrale IR cu evidențierea introducerii grupeii clorosulfonil în nucleul aromat.

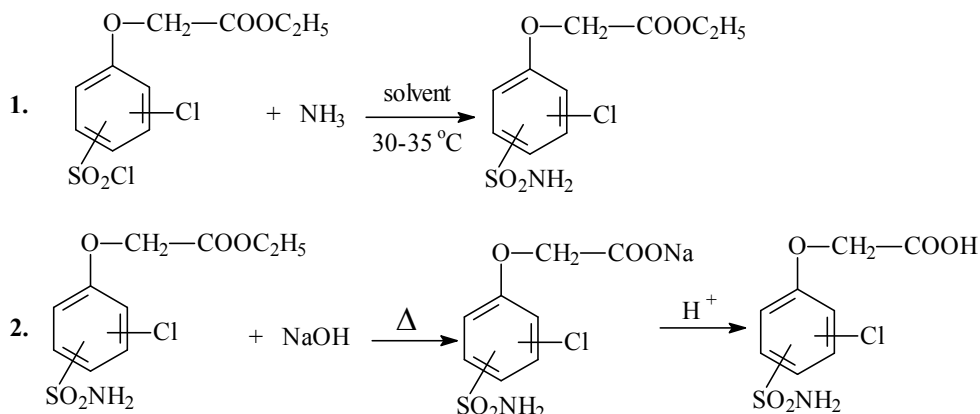
Tabel 1.

Parametrii de lucru și caracteristicile sulfoclorurilor obținute

Nr. crt.	Tipul de sulfoclorură	Temp. de perfectare, °C	p.t. °C	% Cl		Caracterizare spectrală, cm ⁻¹		
				calc.	dozat	subst 1,2,4	vSO ₂ sim.	vSO ₂ asim.
1	Sulfoclorura esterului 2-clorfenoxiacetic	32-35	70	11,32	11,45 11,39	830 880	1180	1350
2	Sulfoclorura esterului 4-clorfenoxiacetic	45-50	73	11,32	11,29 11,35	825 880	1180	1345

3. Obținerea acizilor sulfonamido-clorfenoxiacetici

Obținerea acizilor sulfonamido-clorfenoxiacetici se realizează în două etape. În prima etapă are loc condensarea esterilor sulfoclorurați cu amoniac sau amine în mediu de solvent cu formare de esteri sulfonamidați ai acizilor clorfenoxiacetici, iar în etapa a doua are loc hidroliza acestor esteri cu obținerea acizilor sulfonamido-clorfenoxiacetici conform schemei:



Și aici vom prezenta tehnica generală de obținere, întâi a esterilor sulfonamidați și apoi a acizilor sulfonamidați, după care, tabelat sintetic, vom prezenta caracteristicile esterilor sulfonamidați obținuți și a acizilor sulfonamido-clorfenoxiacetici obținuți ca produse finale.

Condensarea sulfoclorurilor cu amoniac se realizează în solvent acetonă, metiletil cetonă, acetat de etil, folosind un exces dublu de amoniac față de stoechiometrie. Se dizolvă sulfoclorura în acetonă, după care, sub agitare, se adaugă amoniacul, păstrând temperatura masei de reacție la 20-22°C, iar în final se ridică temperatura la 32-35°C timp de 30-40 min. Masa de reacție se răcește după care se diluează sub agitare cu o cantitate triplă de apă (raportată la cantitatea de acetonă) când precipită esterii sulfonamidați. Aceștia se filtrează, se spală pe filtru cu apă, după care se recrystalizează din soluție hidroalcoolică 1:1, obținându-se produse pure, cristaline albe, caracterizate prin puncte de topire, analize elementale și spectrale în IR cu evidențierea formării grupei sulfonamidice.

Tabel 2.

Caracteristicile esterilor sulfonamidați clorfenoxiacetici

Nr. crt.	Denumire	p.t. °C	% N		Caracterizare spectrală, νSO ₂ -NH ₂
			dozat	calc.	
1	Ester 4-sulfonamido-2-clorfenoxiacetic	132	4,72, 4,75	4,76	3300 cm ⁻¹ , 3400 cm ⁻¹
2	Ester 2-sulfonamido-4-clorfenoxiacetic	135-136	4,71, 4,77	4,76	3350 cm ⁻¹ , 3430 cm ⁻¹

Esterii sulfonamido-clorfenoxiacetici obținuți s-au supus în continuare reacției de hidroliză a grupei esterice cu generarea de acizi sulfonamido-clorfenoxiacetici.

Pentru aceasta se folosește hidroxid de sodiu (în raport molar 1:1 față de esterii sulfonamidați sub formă de soluție apoasă de concentrație 8-10%). Esterul sulfonamidat se adaugă peste soluția alcalină după care masa de reacție obținută se încălzește la fierbere timp de 30-40 minute când faza solidă trece total în soluție. În final se adaugă cărbune activ, se filtrează la cald, iar soluția apoasă clară se răcește la 25-30°C și se acidulează până la pH=2 cu soluție de acid sulfuric 10% când precipită acizii sulfonamidați-clorfenoxiacetici puri. Dacă este cazul se face și o recrystalizare din soluție hidroalcoolică 1:1. Producții obținute au fost caracterizate prin puncte de topire, dozare azot și spectre IR.

Tabel.3.

Caracteristicile acizilor sulfonamidați clorfenoxiacetici

Nr. crt.	Denumire	p.t. °C	% N		Caracterizare spectrală,	
			dozat	calc.	νSO ₂ -NH ₂	νCOOH
1	Ester 4-sulfonamido-2-clorfenoxiacetic	132	4,72, 4,75	4,76	3350 cm ⁻¹	1720 cm ⁻¹
2	Ester 2-sulfonamido-4-clorfenoxiacetic	135-136	4,71, 4,77	4,76	3345 cm ⁻¹	1725 cm ⁻¹

4. Condiționarea acizilor sulfonamido-clorfenoxiacetici

Condiționarea acizilor sulfonamido-clorfenoxiacetici în vederea utilizării lor în studiul efectelor biostimulatoare la culturi de grâu și tomate s-a realizat prin transformarea acestora în sare de potasiu, sodiu și dimetilamoniu și dizolvare în apă.

Practic, la 1000 ml apă se adaugă 4,2 g KOH iar după dizolvarea acestuia se adaugă 20 g acid amidosulfonil-clorfenoxiacetic. Se amestecă până rezultă o soluție perfect clară care se utilizează în experimentări biologice.

Soluțiile apoase ale sărurilor de potasiu ale acizilor amidosulfonil-clor-fenoxiacetici au fost codificate sub denumirile:

- BCO-2-K – sarea de potasiu a acidului 2-clor-4-amidosulfonil-fenoxiacetic,
- BCO-4-K – sarea de potasiu a acidului 4-clor-2-amidosulfonil-fenoxiacetic

În mod similar se prepară sărurile de dimetilamină din 100 ml apă, 3,4 g dimetilamino și 20 g acid amidosulfonil-clor-fenoxiacetic codificate: BCO-2-DMA și BCO-4-DMA.

CONCLUZII Partener 1

1. Cercetările realizate în etape a II-a a contractului s-au materializat prin sinteza intermediarilor de bază, iar cu acești intermediari au fost sintetizați doi biostimulatori cu structura amidosulfonil-clor-fenoxiacetică.
2. S-au stabilit căile de sinteză a acestor derivați și metodele de caracterizare structurală.
3. S-au condiționat cei doi biostimulatori sub formă de soluții apoase ca săruri de potasiu și dimetilamină.
4. Au rezultat 4 forme de noi biostimulatori cu structură amidosulfonil-clor-fenoxiacetică care au fost experimentați pe culturi de grâu și tomate.
5. Prin sinteza produselor prezentate mai sus (care constituie sarcina etapei a II-a) prin conditionarea și oferirea formelor lor spre experimentare, alături de publicarea a 2 lucrări în reviste ISI și redactarea raportului de activitate au fost îndeplinite integral toate sarcinile prevăzute pentru etapa a II-a,

BIBLIOGRAFIE Partener 1

1. Oniscu C., Chimia și Tehnologia Medicamentelor, Ed. Tehnică, 1988.
2. Holley L.K., Australian Journal of Experimental Agriculture, 46(10), 1323, 2006.
3. Tomlin C., The Pesticides, Ed. British Crop,
4. Yang G., Liu H., Pesticide Science, 55(12), 1143, 1999.
5. Balaban A.T., Banciu M., Pogany L., Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică, Ed Științifică, București, 1983.
6. Oniscu C., Vlase Cristina, Pește Gabriela, Roumanian Biotechnological Letters, 12(1), 3079, 2007.
7. Pește Gabriela, Apostu M., Vlase A., Oniscu C., Journal of Biomedicine and Biotechnology, 2009.
8. Curteanu Silvia, Oniscu C., Dumitrașcu A., Rev. Chimie, Buc., 58(11), 3303, 2007.
9. Diaconescu Rodica, Cernătescu Corina, Mocanu Anca, Oniscu C., Vornicu Nicoleta, Bibere Cristina, Roumanian Biotechnological Letters, 13(5), 3878, 2008

Partener 2

Obiectivele fazei

Sinteza și caracterizarea structurală și toxicologică a derivatilor sulfonamidați (seria I) și studii de experimentare biologică

- Stabilirea strategiei de sinteză pentru obținerea derivatilor sulfonamidați ai acizilor R₁-fenoxiacetici substituiți
- Studii experimentale de sinteză pentru obținerea acestor derivați
- Caracterizarea fizico-chimică a intermediarilor și derivatilor sulfonamido-R₁-fenoxiacetici obținuți
- Caracterizarea toxicologică a derivatilor sulfonamidați (seria I)

Rezumatul fazei

Cresterea producției agricole cantitativ și calitativ, este o preocupare esențială la nivel mondial, dar și în țara noastră.

În contextul dublării populației Terrei până în anul 2030 și a cerințelor tot mai mari de materii prime de proveniență agricolă pentru industrializare, dezvoltarea agriculturii este un deziderat primordial.

În acest context, în proiectul propus, bazat și pe experiența anterioară a partenerilor care au elaborat și introdus în practică biostimulatori inovativi, se urmărește obținerea de noi biostimulatori cu grupare sulfonamidică, care să posedă spectru larg de acțiune incluzând efecte biostimulatoare, reglatoare de creștere și auxinice, lipsite de toxicitate pentru om, albine, pești, necumulative și biodegradabile.

Conceperea și dezvoltarea de noi structuri chimice din clasa sulfamidelor utilizabile ca substanțe reglatoare de creștere inovative reprezintă preocuparea multor colective de cercetători în domeniu.

În cadrul acestei etape, pe baza analizei critice a datelor de literatură au fost stabilite metodele de sinteză pentru obținerea de noi esteri sulfonamidați ai derivaților fenoxiacetici. Conform Planului de realizare și a Schemei de lucru obiectivul acestei etape a fost sinteza unor compusi care se înscriu în următoarea structură generală:

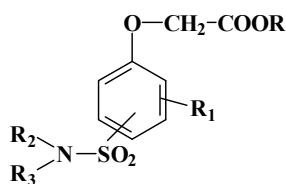
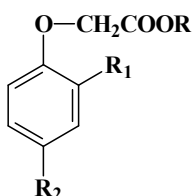


Figura 1

Unde : **R** = H, C₂H₅,
R₁ = o-Cl, p-Cl;
R₂, R₃ = heterociclu

Au fost obținuți prin sinteză chimică intermediarii necesari și compuşii din seria I. Structura intermediarilor și a compuşilor obținuți a fost confirmată prin analiză elementală, spectroscopie IR și RMN.

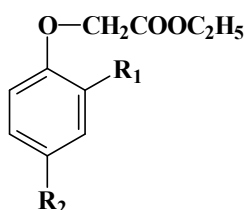
Au fost sintetizați următorii intermediari:



Nr. crt.	Denumire intermediar	R	R ₁	R ₂	p.t. °C	Rand. %	Analiza elementală %			
							C _t /C _g	H _t /H _g	Cl _t /Cl _g	S _t /S _g
1	Acid 4-cloro-fenoxi acetic	H	H	Cl	157,5 -159	90	51,5/ 51,23	3,78/ 3,65	19/ 18,86	
2	Acid 2-cloro-fenoxi acetic	H	Cl	H	147,1 - 148,3	83	51,5/ 51,24	3,78/ 3,63	19/18,9	
3	Esterul etilic al acidului 4-cloro-fenoxi acetic	C ₂ H ₅	H	Cl	49- 50,1-	97	55,96/ 56,03	5,16/ 4,95	16,52/ 16,42	
4	Esterul etilic al acidului 2-cloro-fenoxi acetic	C ₂ H ₅	Cl	H	29,7 30,7	88	55,96/ 56,19	5,16/ 5,01	16,52/ 16,36	
5	Esterul etilic	C ₂ H	SO ₂ C	Cl	74,2-	50	38,35/	3,22/	22,64/	10,24

	al acidului 2-clorosulfonil 4-cloro-fenoxi acetic	5	1		75,8		38,88	3,09	22,18	/ 10,16
6	Esterul etilic al acidului 2-cloro-4-clorosulfonil 4 -fenoxi acetic	C ₂ H ₅	Cl	SO ₂ Cl	67,1-68,7	60	38,35/38,63	3,22/2,96	22,64/22,43	10,24 / 10,15

Au fost sintetizati urmatoarii compusi din seria I:



Nr. Crt	Denumire compus	R ₁	R ₂	p.t. °C	Rand. %	Analiza elementala %				
						C _t /C _g	H _t /H _g	Cl _t /Cl _g	N _t /N _g	S _t /S _g
1	S-1A		Cl	86-86,9	55	51,13 / 51,39	5,9 / 5,6	9,43 / 9,48	3,73 / 4,0	8,53 / 8,71
2	S-1B		Cl	112,5-113,4	53	49,79 / 49,97	5,5 / 5,35	9,8 / 9,92	3,87 / 4,14	8,86 / 9,07
3	S- 1C	Cl		118,1-119	78	51,13 / 51,26	5,9 / 5,63	9,43 / 9,54	3,73 / 4,02	8,53 / 8,77
4	S -1D	Cl		104,6-1006,1	93	49,79 / 49,85	5,5 / 5,35	9,8 / 9,90	3,87 / 4,21	8,86 / 8,98

Doi dintre compusii sintetizati si anume: 2-(4'-metil-piperidino)-sulfonil-4-cloro-fenoxi acetat de etil (S-1A) si 2-cloro-4-(4'-metil-piperidino)-sulfonil-fenoxi acetat de etil (S- 1C) au fost caracterizati din punct de vedere toxicologic. Probele testate S-1A și S-1C nu prezintă toxicitate la administrarea orală a unor doze de 7000 mg/kgc la șoareci, în condițiile experimentului. Doza de 7000 mg/kgc la șoarece echivalentă cu 5000 mg/kgc *per os* la șobolan este relevantă în studiile privind protecția și efectele asupra sănătății umane, animale sau a mediului, conform recomandării ghidului OECD nr. 420.

Rezultatele obtinute in acest an in cadrul prezentului contract au constituit obiectul **lucrării științifice** cu titlul : “Synthesis of new sulphonamide phenoxyacetic derivatives”, autori : Lucia Pintilie, Sultana Nita, Corneliu Oniscu, Miron Teodor Caproiu, acceptata spre publicare la Revista de Chimie.

Descrierea științifică și tehnică

Cresterea producției agricole cantitativ și calitativ, este o preocupare esențială la nivel mondial, dar și în țara noastră.

În contextul dublării populației Terrei până în anul 2030 și a cerințelor tot mai mari de materii prime de proveniență agricolă pentru industrializare, dezvoltarea agriculturii este un deziderat primordial.

În acest context, în proiectul propus, bazat și pe experiența anterioară a partenerilor care au elaborat și introdus în practică biostimulatori inovativi, se urmărește obținerea de noi biostimulatori cu grupare sulfonamidică, care să posede spectru larg de acțiune incluzând efecte biostimulatoare, reglatoare de creștere și auxinice, lipsite de toxicitate pentru om, albine, pești, necumulative și biodegradabile.

În cadrul acestei etape, pe baza analizei critice a datelor de literatură au fost stabilite metodele de sinteză pentru obținerea de noi esteri sulfonamidați ai derivaților fenoxiacetici. Conform

Planului de realizare și a Schemei de lucru obiectivul acestei etape a fost sinteza unor compusi care se înscriu în următoarea structură generală:

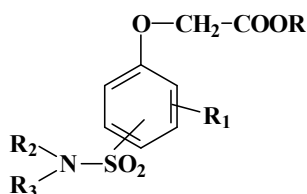
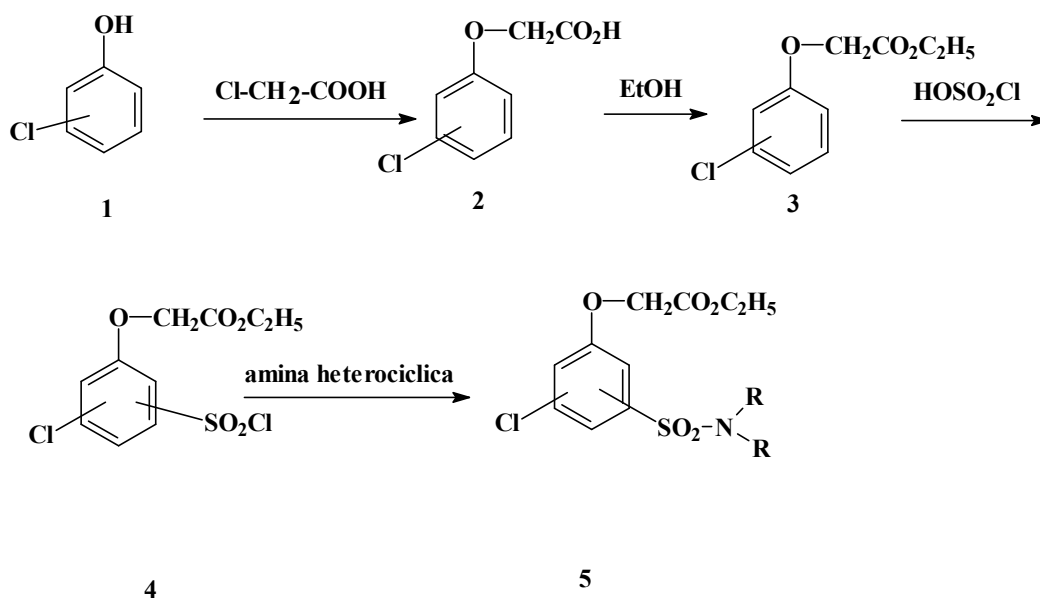


Figura 1

Unde : **R** = H, C₂H₅,
R₁ = o-Cl, p-Cl;
R₂, **R**₃ = heterociclu

Sinteza noilor biostimulatori din clasa esterilor sulfonamidați ai derivaților fenoxiacetici se va realiza conform următoarei scheme de reacții (Schema Nr.1)



Realizarea noilor compusi implica urmatoarele faze de sinteza:

-faza de obtinere a acizilor cloro-fenoxiacetici, si anume prin condensarea fenolatului de sodiu cu sarea de sodiu a acidului monocloroacetic, urmata de acidulare cu acid sulfuric;

- faza de esterificare a acizilor cloro-fenoxiacetici (2) in cataliza acida in vederea obtinerii esterilor (3);

- faza de clorosulfonare a esterilor(3);

- faza de condensare a sulfoclorurilor(4) cu amine heterociclice .

Intermediarii si noii compusi sintetizati au fost caracterizati din punct de vedere analitic prin analiza elementala, spectroscopie in IR, H-RMN, C-RMN si prin cromatografie in strat subtire in vederea confirmarii structurii si puritatii.

-faza de obtinere a acizilor cloro-fenoxiacetici, si anume prin condensarea fenolatului de sodiu cu sarea de sodiu a acidului monocloroacetic, urmata de acidulare cu acid sulfuric[1];

- Sinteza acidului *para*-cloro-fenoxi acetic

0,5 Moli (64,28 g) *para*-cloro-fenol se dizolva in 120 ml NaOH 20%, dupa care se adauga 0,7 moli(66,15 g) acid monocloroacetic dizolvati in 145 ml apa. Se agita masa de reactie si se controleaza pH-ul solutiei care trebuie sa ramana intre 8,5-9,0 pe tot timpul regimului de reactie. Masa de reactie se mentine la reflux timp de 3 ore, dupa care se raceste la 20⁰C, se aciduleaza cu acid sulfuric 50%. Precipitatul format se filtreaza, se spala cu apa si se usuca. Se obtine acid *para*-clorofenoxi acetic :p.t.⁰ 157,5-159⁰C; rand. 90%, (cromatografie in strat subtire: R_f=0,666 (faza stationara: silicagel GF 254, faza mobila: cloroform:etanol:amoniac conc.=43:43:14) R_f=0,47 (faza stationara: silicagel GF 254, faza mobila: benzen:metanol:acid acetic=30:2,5:2,5)

C₈H₇ClO₃ ; M= 186,5933 g/mol

Valori teoretice: C: 51,50% H: 3,78% Cl: 19,00%

Valori gasite : C: 51,23% H: 3,65% Cl: 18,86%

FT-IR(ATR in solid, v cm⁻¹): 3040 CH aromatic, 1619,1595,1487 C=C nucleu fenilic, 1115,1086,1022 CH fenilic, 796 fenil *para*-substituit 1269 C-O(fenolic), 1274, 1576, 1731,1702, 1427, 1230, 930 COOH, 1450 CH₂ adiacent grupei COOH, 631 C-Cl

In acelasi mod s-a efectuat si sinteza **acidului *orto*-cloro-fenoxi acetic** :p.t.⁰ 147,1-148,3⁰C; rand. 83%, cromatografie in strat subtire: R_f=0,666 (faza stationara: silicagel GF 254, faza mobila: cloroform:etanol:amoniac conc.=43:43:14) R_f=0,47 (faza stationara: silicagel GF 254, faza mobila: benzen:metanol:acid acetic=30:2,5:2,5)

C₈H₇ClO₃ ; M= 186,5933 g/mol

Valori teoretice: C: 51,50% H: 3,78% Cl: 19,00%

Valori gasite : C: 51,24% H: 3,63% Cl: 18,90%

FT-IR(ATR in solid, v cm⁻¹): 3040 CH aromatic (nucleu fenilic), 1587,1522,1483 C=C nucleu fenilic, 1136,1086,1051 CH fenil, 1288 C-O(fenolic), 742 fenil *orto*-substituit, 1241, 1578, 1707, 1739, 1421, 1241, 937 COOH, 1444 CH₂ adiacent grupei COOH, 666 C-Cl

- faza de esterificare a acizilor cloro-fenoxiacetici (2) in cataliza acida in vederea obtinerii esterilor (3)[7];

- Sinteza esterului etilic al acidului *para*-cloro-fenoxi acetic

Esterificarea acidului *para*-cloro-fenoxi acetic cu alcool etilic se realizeaza in cataliza acida omogena utilizand un raport molar alcool: acid organic de 1:10 la reflux, timp de 3 ore.

Un amestec format din acid *para*-cloro-fenoxi acetic (0,5 moli, 93,3 g), alcool etilic (143 ml,) acid sulfuric conc. (0,5 % fata de cantitatea de alcool) se incalzeste sub agitare si incalzire la reflux timp de 3 ore. La finalul regimului, amestecul de reactie se distila la vid pentru indepartarea alcoolului etilic in exces. Peste reziduul de la distilare se adauga o solutie de NaOH 1N, (pana la pH bazic), dupa care se filtreaza si se spala cu apa. Se obtine ester etilic al acidului *para*-cloro-fenoxi acetic : p.t.⁰ 49-50,1⁰C; rand. 97%, cromatografie in strat subtire: R_f=0,985 (faza stationara: silicagel GF 254, faza mobila: cloroform:etanol:amoniac conc.=43:43:14) R_f=0,914 (faza stationara: silicagel GF 254, faza mobila: benzen:metanol:acid acetic=30:2,5:2,5)

C₁₀H₁₁ClO₃; M= 214,6469 g/mol

Valori teoretice: C: 55,96% H: 5,16% Cl: 16,52%

Valori gasite : C: 56,03% H: 4,95% Cl: 16,42%

FT-IR(ATR in solid, ν cm⁻¹): 3062 CH nucleu fenilic 1683,1595,1483 C=C nucleu fenilic, 1110,1096,1022 CH nucleu fenilic, 786 fenil *para*-substituit, 1281 C-O(fenolic), 1742, 1389, 1213 COOR, 1447 CH₂ adjacent grupei COOR, 631 C-Cl

In acelasi mod s-a efectuat si sinteza esterului etilic al **acidului *orto*-cloro-fenoxi acetic** :p.t.⁰ 29,7-30,7⁰C; rand. 88%, cromatografie in strat subtire: R_f=0,985 (faza stationara: silicagel GF 254, faza mobila: cloroform:etanol:amoniac conc.=43:43:14) R_f=0,914 (faza stationara: silicagel GF 254, faza mobila: benzen:metanol:acid acetic=30:2,5:2,5)

C₁₀H₁₁ClO₃; M= 214,6469 g/mol

Valori teoretice: C: 55,96% H: 5,16% Cl: 16,52%

Valori gasite : C: 56,19% H: 5,01% Cl: 16,36%

FT-IR(ATR in solid, ν cm⁻¹): 3064 CH nucleu fenilic, 1703,1590, 1479 C=C nucleu fenilic, 1136,1081,1041 CH nucleu fenilic, 747 fenil *orto*-substituit, 1281 C-O (fenolic), 1740, 1377, 1242 COOR, 1447 CH₂ adjacent grupei COOR, 682 C-Cl.

- faza de clorosulfonare a esterilor(3)[2-7];

-Esterul etilic al acidului 2-clorosulfonil 4-cloro-fenoxi acetic

Esterul etilic al acidului *para*-cloro-fenoxi acetic obtinut a fost supus reactiei de clorosulfonare prin tratare cu acid clorsulfonic.[2]Reactia se va realiza cu un exces de acid clorsulfonic folosind un raport molar acid clorsulfonic: ester fenoxiacetic de 7:1.

Peste o solutie de ester etilic al acidului *para*-cloro-fenoxi acetic(0,09 moli, 19,32 g) in 200 ml cloroform, racita la 0⁰C se introduc 0,63 moli (42,2 ml) acid clorsulfonic astfel incat temperatura din masa de reactie sa nu depaseasca 5-6⁰C.Dupa adaugarea acidului clorsulfonic se continua agitarea la rece timp de 30 minute, apoi se ridica treptat temperatura masei de reactie pana la 35⁰C si se mentine la aceasta temperatura timp de 2 ore. Final masa de reactie se toarna peste 200g (gheata+apa). Se separa stratul cloroformic. Se mai extrage de 2 ori cu cloroform stratul apos. Solutiile organice reunite se spala cu apa, se usuca pe sulfat de sodiu anhidru si concentreaza la vid. Produsul brut obtinut se recrystalizeaza din alcool etilic. Se obtine esterul etilic al acidului 2-clorosulfonil 4-cloro-fenoxi : p.t.⁰ 74,1-74,7⁰C; rand. 50%,

C₁₀H₁₀Cl₂SO₅ : M= 313,15 g/mol

Valori teoretice: C: 38,35% H: 3,22% Cl: 22,64% S: 10,24%

Valori gasite : C: 38,88% H: 3,09% Cl: 22,18% S: 10,16%

-Esterul etilic al acidului 2-cloro-4-clorosulfonil 4 -fenoxi acetic

Esterul etilic al acidului *orto*-cloro-fenoxi acetic obtinut a fost supus reactiei de clorosulfonare prin tratare cu acid clorsulfonic.[2-7]Reactia se va realiza cu un exces de acid clorsulfonic folosind un raport molar acid clorsulfonic: ester fenoxiacetic de 4,5:1.

Peste 0,405 moli (27 ml) acid clorsulfonic raciti pe baie de gheata la 0°C se adauga, sub agitare, 0,09 moli (19,39 g) ester etilic al acidului *orto*-clor-fenoxi acetic cu o astfel de viteza incat temperatura din masa de reactie sa nu depaseasca 5-6°C.Dupa adaugarea esterului se continua agitarea la rece timp de 30 minute, apoi se ridica treptat temperatura masei de reactie pana la 32-35°C si se mentine la aceasta temperatura timp de 2 ore.In final masa de reactie se raceste la 15-20°C, dupa care se toarna, in fir subtire, peste un amestec apa-gheata. Sulfoclorura esterului 2-cloro-fenoxi acetic se extrage cu cloroform (200 ml). Stratul apos se mai extrage de de 2 ori cu cloroform. Solutiile organice reunite se spala cu apa, se usuca pe sulfat de sodiu anhidru si concentreaza la vid. Produsul brut obtinut se recrystalizeaza din alcool etilic. Se obtine esterul etilic al acidului 2-cloro-4-clorosulfonil fenoxi : p.t.⁰67,1-68,7°C; rand. 60%, $C_{10}H_{10}Cl_2SO_5$; $M=313,15$ g/mol

Valori teoretice: C: 38,35% H: 3,22% Cl: 22,64% S: 10,24%

Valori gasite : C: 88,63% H: 2,96% Cl: 22,43% S: 10,15%

- faza de condensare a sulfoclorurilor(4) cu amine heterociclice[8] .

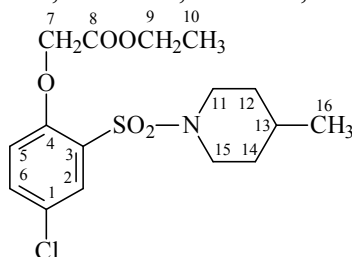
Sinteza 2-[4'-metil-piperidino)-sulfonil]4-cloro-fenoxi acetat de etil - S-1A –

Peste o solutie formata din ester etilic al acidului 2-clorosulfonil 4-cloro-fenoxi acetic (0,01 moli, 3, 13 g) in diclormetan (40 ml) racita pe gheata la 0°C se adauga 4-metil-piperidina (0,04 moli, 3,97 g, 4,82 ml). Masa de reactie se agita la 0°C timp de 2 ore, dupa care se ridica temperatura la 30°C si se mai agita in continuare la aceeasi temperatura timp de 2 ore. La sfarsitul regimului, masa de reactie se toarna peste 100 ml apa. Straul apos separat se mai extrage de 2 ori cu diclormetan. Solutiile organice reunite se spala cu apa se usuca pe sulfat de sodiu anhidru si se concentreaza la roata vapor. Produsul brut se purifica din alcool etilic cand se obtine 2-(4'-metil-piperidino)-sulfonil-4-cloro-fenoxi acetat de etil - S-1A : p.t.⁰ 86-86,9 °C; rand. 55 %, cromatografie in strat subtire : $R_f=0,88$ (faza stationara: silicagel GF 254, faza mobila: benzen:metanol:acid acetic=30:2,5:2,5)

$C_{16}H_{22}ClNSO_5$ $M=375,8648$ g/mol

Valori teoretice: C: 51,13% H: 5,90% Cl: 9,43% N: 3,73% S: 8,53%

Valori gasite : C: 51,39% H: 5,60% Cl: 9,48% N: 4,00% S: 8,71%



¹H-NMR(CDCl₃, δ ppm, J Hz): 7.91(d, 1H, H-2, 2.6); 7.42(dd, 1H, H-6, 2.6, 8.9); 6.82(d, 1H, H-5, 8.9); 4.72(s, 2H, H-7); 4.29(q, 2H, H-9, 7.3); 3.84(m, 2H, H-11_{eq}, H-15_{eq}, ^{gem}J(H^{11eq}-H^{11axial})=^{gem}J(H^{15eq}-H^{15axial})=12.2 Hz); 2.71(td, 2H, H-11_{ax}, H-15_{ax}, ^{gem}J(H^{11eq}-H^{11axial})=^{gem}J(H^{15eq}-H^{15axial})= 12.2 Hz, ³J(H^{11ax}-H^{12ax})=12.2 Hz, ³J(H^{11ax}-H^{12eq})=2.5 Hz); 1.66(dd, 2H, H-12_{eq}, H-14_{eq}, ³J(H^{11ax}-H^{12eq})=2.5 Hz, ³J(H^{15ax}-H^{14eq})=2.5 Hz, ^{gem}J(H^{12ax}-H^{12eq})=12.6 Hz, ^{gem}J(H^{14ax}-H^{14eq})=12.6 Hz); 1.43(m, 1H, H-13); 1.26(m, 2H, H-12_{ax}, H-14_{ax}); 1.30(t, 3H, H-10, 7.3); 0.93(d, 3H, H-16, 6.5).

^{13}C -NMR(CDCl_3 , δ ppm): 168.78(C-8); 154.89(C-4); 134.67(C-6); 132.61(C-2); 130.58(C-1); 127.91(C-3); 116.18(C-5); 67.51(C-7); 62.73(C-9); 47.29(C-11, C-15); 34.99(C-12, C-14); 31.46(C-13); 22.61(C-16); 15.21(C-10).

FT-IR(ATR in solid, ν cm^{-1}): 3082w; 2954m; 2924m; 2871m; 1767s; 1734s; 1582w; 1476s; 1434m; 1388m; 1333s; 1278s; 1246s; 1199s; 1160vs; 1110m; 1080s; 1054s; 953w; 927s; 815m; 760s; 589s; 547w; 501m.

In acelasi mod au fost sintetizati urmatoorii compusi:

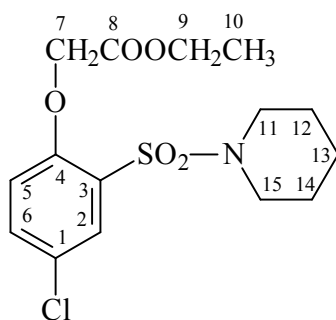
2-[piperidino)-sulfonil]4-cloro-fenoxi acetat de etil - S-1B –

2-(piperidino)-sulfonil-4-cloro-fenoxi acetat de etil (S-1B) p.t.⁰ 112,5-113,4⁰C; rand. 53 %, cromatografie in strat subtire : $R_f=0,89$ (faza stationara: silicagel GF 254, faza mobila: benzen:metanol:acid acetic=30:2,5:2,5) (amina heterociclica-piperidina)

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{ClNSO}_5$ $M=361,838$ g/mol

Valori teoretice: C: 49,79% H: 5,57% Cl: 9,80% N: 3,87% S: 8,86%

Valori gasite : C: 49,97% H: 5,35% Cl: 9,92% N: 4,14% S: 9,07%



^1H -NMR(CDCl_3 , δ ppm, J Hz): 7.91(d, 1H, H-2, 2.6); 7.41(dd, 1H, H-6, 2.6, 8.9); 6.83(d, 1H, H-5, 8.9); 4.72(s, 2H, H-7); 4.29(q, 2H, H-9, 7.3); 3.26(m, 4H, H-11, H-15); 1.63(m, H, H-12, H-14); 1.52(m, 2H, H-13); 1.30(t, 3H, H-10, 7.3).

^{13}C -NMR(CDCl_3 , δ ppm): 167.74(C-8); 153.86(C-4); 133.65(C-6); 133.59(C-2); 129.47(C-1); 126.86(C-3); 115.16(C-5); 66.50(C-7); 61.70(C-9); 46.83(C-11, C-15); 25.77(C-12, C-14); 23.84(C-13); 14.17(C-10).

FT-IR(ATR in solid, ν cm^{-1}): 3107w; 2990w; 2940m; 2858w; 1748s; 1586w; 1470s; 1447m; 1390m; 1334m; 1300m; 1196vs; 1161vs; 1082s; 1057m; 1024m; 937m; 904w; 840w; 811m; 730m; 693w; 648w; 572m; 537w.

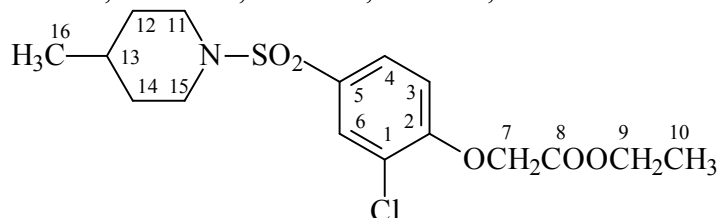
2-cloro-4-[4'-metil-piperidino)-sulfonil]fenoxi acetat de etil –S- 1C-

2-cloro-4-(4'-metil-piperidino)-sulfonil-fenoxi acetat de etil (S- 1C) p.t.⁰ 118,1-119⁰C; rand. 78 %, cromatografie in strat subtire : $R_f=0,89$ (faza stationara: silicagel GF 254, faza mobila: benzen:metanol:acid acetic=30:2,5:2,5) (amina heterociclica-4-metil-piperidina)

C₁₆H₂₂ClNSO₅ M=375,8648g/mol

Valori teoretice: C: 51,13% H: 5,90% Cl: 9,43% N: 3,73% S: 8,53%

Valori gasite : C: 51,26% H: 5,63% Cl: 9,54% N: 4,02% S: 8,77%



¹H-NMR(CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): 7.79(d, 1H, H-6, 2.4); 7.60(dd, 1H, H-4, 2.4, 8.7); 6.90(d, 1H, H-3, 8.7); 4.78(s, 2H, H-7); 4.29(q, 2H, H-9, 7.2); 3.72(m, 2H, H-11_{eq}, H-15_{eq}, ^{gem}*J*(H^{11eq}-H^{11axial})=^{gem}*J*(H^{15eq}-H^{15axial})=11.9 Hz); 2.28(td, 2H, H-11_{ax}, H-15_{ax}, ^{gem}*J*(H^{11eq}-H^{11axial})=^{gem}*J*(H^{15eq}-H^{15axial})= 11.9 Hz, ³*J*(H^{11ax}-H^{12ax})=11.9 Hz, ³*J*(H^{11ax}-H^{12eq})=2.2 Hz); 1.68(m, 2H, H-12_{eq}, H-14_{eq}); 1.30(t, 3H, H-10, 7.2); 1.29(m, 3H, H-12_{ax}, H-14_{ax}, H-13); 0.92(d, 3H, H-16, 6.5).

¹³C-NMR(CDCl₃, δ ppm): 167.54(C-8); 156.74(C-2); 130.37(C-5); 129.99(C-6); 127.66(C-4); 124.03(C-1); 112.91(C-3); 66.09(C-7); 61.83(C-9); 46.42(C-11, C-15); 33.34(C-12, C-14); 30.11(C-13); 21.44(C-16); 14.14(C-10).

FT-IR(ATR in solid, ν cm⁻¹): 3073w; 2961w; 2918m; 2872w; 2843w; 1754s; 1585m; 1508m; 1480m; 1444w; 1386m; 1335m; 1309m; 1245w; 1197s; 1161vs; 1087vs; 1049m; 1021w; 925m; 844w; 810w; 729m; 710m; 653w; 597m; 555w.

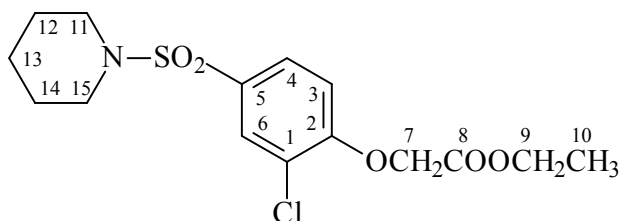
2-cloro-4-[piperidino)-sulfonil]-fenoxi acetat de etil - S -1D

2-cloro-4-(piperidino)-sulfonil-fenoxi acetat de etil(S-1D) p.t.⁰ 104,6-106,1⁰C; rand. 93 %, cromatografie in strat subtire :R_f=0,89 (faza stationara: silicagel GF 254, faza mobila: benzen:metanol:acid acetic=30:2,5:2,5)(amina heterociclica:piperidina)

C₁₅H₂₀ClNSO₅ M= 361,838 g/mol

Valori teoretice: C: 49,79% H: 5,57% Cl: 9,80% N: 3,87% S: 8,86%

Valori gasite : C: 49,85% H: 5,35% Cl: 9,90% N: 4,21% S: 8,98%



¹H-NMR(CDCl₃, δ ppm, *J* Hz): 7.79(d, 1H, H-6, 2.2); 7.60(dd, 1H, H-4, 2.2, 8.7); 6.90(d, 1H, H-3, 8.7); 4.78(s, 2H, H-7); 4.29(q, 2H, H-9, 7.3); 2.99(m, 4H, H-11, H-15); 1.65(qv, 4H, H-12, H-14, 5.7); 1.44(m, 2H, H-13); 1.31(t, 3H, H-10, 7.3).

^{13}C -NMR(CDCl_3 , δ ppm): 67.56(C-8); 156.75(C-2); 130.35(C-5); 129.98(C-6); 127.67(C-4); 124.04(C-1); 112.91(C-3); 66.09(C-7); 61.84(C-9); 46.95(C-11, C-15); 25.17(C-12, C-14); 23.48(C-13); 14.15(C-10).

FT-IR(ATR in solid, v cm^{-1}): 2988w; 2942m; 2853w; 2837w; 1754s; 1586m; 1481m; 1442m; 1379m; 1361w; 1338s; 1309m; 1281m; 1204vs; 1167vs; 1159vs; 1085vs; 1050m; 1018m; 923s; 900w; 846m; 816m; 720m; 706m; 654w; 608m; 596m; 554w.

Caracterizarea toxicologică a derivatilor sulfonamidati (seria I)

Studii farmacotoxicologice - Toxicitatea după doză unică

Considerații inițiale

Toxicitatea acută definește efectele adverse apărute într-un anumit interval de timp (de regulă 14 zile), după administrarea unei doze unice de substanță.

Efectele toxice acute ale unei substanțe și toxicitatea acesteia la nivelul organelor și sistemelor pot fi evaluate folosind teste de toxicitate prin care pot fi obținute indicații preliminare de toxicitate după doză unică.

Estimarea DL50 printr-un test de determinare a nivelurilor limită de dozare poate fi considerată în funcție de toxicitatea substanței testate.

Trebuie considerate prioritare metodele care utilizează un număr cât mai mic de animale și care reduc suferința animalelor, de exemplu metoda dozei fixate și metoda de estimare a intervalului de toxicitate

Principiul metodei dozei fixate

Conform Ghidului de testare a substanțelor chimice OECD 420[9], testele de toxicitate acută orală furnizează informații despre efectele adverse care pot urma, într-o perioadă scurtă de timp, ingestiei unei doze unice de substanța de testat.

Studiul oferă informații despre relația doza-toxicitate, incluzând o estimare a dozei letale minime. De regulă, în acest studiu grupuri de câte 5 animale sunt tratate cu substanța test în doze de 5, 50, 300 și 2000 mg/kgc. În mod excepțional, se pot administra doze de 5000 mg/kgc în vederea identificării substanței cu toxicitate acută relativ scăzută, dar care poate prezenta un potențial pericol pentru categorii de populație, în anumite circumstanțe.

Selectarea speciilor animale

Pentru studiu este recomandată utilizarea șobolanilor fiind permise și alte rozătoare. În prezentul test s-au utilizat șoareci linia Swiss, de ambe sexe, cu greutatea de 18-20 g furnizați de Biobaza Institutului Cantacuzino, având certificat de sănătate. Femelele au fost negestante și nulipare.

Condiții de microclimat

Animalele au fost cazate în cuști corespunzătoare, în grupuri mici, de același sex. Temperatura camerei experimentale a vivariului ICCF a fost de $22 \pm 2^\circ\text{C}$ și umiditatea relativă de 50-60%. Iluminarea s-a realizat artificial, alternativ 12 ore lumină/12 ore întuneric. Animalele au primit o hrană standardizată și apă *ad libitum*.

Cu 12 ore înaintea testului au fost ținute la post alimentar, fiind permis doar accesul la apă.

Pregătirea animalelor

Animalele au fost verificate la recepție și ținute în condițiile menționate pe o perioadă de 7 zile pentru aclimatizare, cu observarea stării clinice, a comportamentului, a consumului de hrană. S-au selecționat pentru test animalele care nu au prezentat variații ponderale mai mari de 20% din greutatea inițială.

S-au constituit loturi de câte 5 animale pentru fiecare probă/doză și sex.

Pregătirea probelor

Probele test S-1A și S-1C au fost administrate sub formă de suspensii. Pentru administrare acestea au fost suspendate cu Tween 80 și apă distilată.

Volumele de suspensie administrate prin gavaj intragastric au fost constante, 0,5 ml/20 gc.

Probele test au fost administrate pe cale orală (*p.o.*) prin gavaj intragastric, în doze corespunzătoare dozelor recomandate pentru studiile efectuate la șobolani 2000, respectiv 5000 mg/kgc *p.o.*:

- S-1A: 2800 și 7000 mg/kgc,
- S-1C: 2800 și 7000 mg/kgc.

Administrarea probelor

Probele de testat au fost administrate în doză unică animalelor de laborator, pe cale orală. Acestea au fost ținute sub observație clinică timp de 14 zile pentru evaluarea efectelor toxice induse.

Studiul a fost inițiat cu administrarea probelor test în doză de 2800 mg/kgc. Intrucât nu s-a constatat letalitate la niciunul din loturi, s-a decis și administrarea dozei limită prevăzute de ghidul OECD, 5000 mg/kgc pentru șobolani (7000 mg/kgc la șoareci).

Observarea animalelor

După administrarea suspensiilor animalele au fost supravegheate în primele 4 ore la intervale de 30 minute, iar pe perioada de 14 zile au fost controlate de cel puțin două ori pe zi.

În cazul administrării compusului notat S-1A în doză de 7000 mg/kgc s-au constatat semne de oripilare, o diminuare a motilității spontane și somnolență, fenomene cu remisiune spontană la 2 ore de la administrare, fără semne evidente de toxicitate sau modificări semnificative ale comportamentului spontan și alimentar.

Pentru loturile tratate cu compusul S-1C în doză de 7000 mg/kgc s-a constatat o creștere a motilității spontane cu scormonire inutilă a așternutului, oripilare, cu remisiune spontană după 1 oră de la administrare, fără semne evidente de toxicitate sau modificări semnificative ale comportamentului spontan și alimentar.

În cazul administrării compușilor S-1A și S-1C în doză de 2800 mg/kgc s-a constatat reducerea discretă a comportamentului motor spontan, cu semne de oripilare persistente pe o durată maximă de 1 oră, ce s-au remis spontan.

Nu s-a constatat letalitate la niciuna din dozele administrate.

Necropsia

După 14 zile de observație animalele au fost sacrificate în condițiile prevăzute de normele actuale și supuse unui examen necropsic.

Examinarea macroscopică a animalelor tratate nu a relevat modificări patologice ale organelor parenchimatoase sau cavitare, tulburări ale distribuției sanguine sau modificări la nivelul cavităților seroase.

Rezultatele obținute în acest an în cadrul prezentului contract au constituit obiectul **lucrării științifice** cu titlul : “Synthesis of new sulphonamide phenoxyacetic derivatives”, autori : Lucia Pintilie, Sultana Nita, Corneliu Oniscu, Miron Teodor Caproiu, acceptata spre publicare la Revista de Chimie.

CONCLUZII Partener 2

Obiectivele etapei 2 : Sinteza și caracterizarea structurală și toxicologică a derivatilor sulfonamidați (seria I) și studii de experimentare biologică

- Stabilirea strategiei de sinteza pentru obtinerea derivatilor sulfonamidati ai acizilor R₁-fenoxiacetici substituiti
 - Studii experimentale de sinteza pentru obtinerea acestor derivati
 - Caracterizarea fizico-chimica a intermediarilor si derivatilor sulfonamido-R₁-fenoxiacetici obtinuti
 - Caracterizarea toxicologica a derivatilor sulfonamidati (seria I)
- au fost indeplinite.

Au fost efectuate studii experimentale de sinteza in vederea obtinerii de noi esteri sulfonamidati ai derivatilor fenoxiacetici. Intermediarii si compusii noi sintetizati au fost caracterizati din punct de vedere structural prin: analiza elementala, spectroscopie IR si RMN. Doi dintre compusii noi sintetizati au fost caracterizati din punct de vedere toxicologic. Probele testate S-1A și S-1C nu prezintă toxicitate la administrarea orală a unor doze de 7000 mg/kgc la șoareci, în condițiile experimentului. Doza de 7000 mg/kgc la șoarece echivalentă cu 5000 mg/kgc *per os* la șobolan este relevantă în studiile privind protecția și efectele asupra sănătății umane, animale sau a mediului, conform recomandării ghidului OECD nr. 420.

BIBLIOGRAFIE Partener 2

1. Oniscu C.; Chimia si tehnologia medicamentelor, Ed.Tehnica, Bucuresti, 1988, pag. 301;
2. H.Sanielevici, F.Urseanu,;Sinteze de intermediari aromatici, Ed.Tehnica, Bucuresti, 1983,pag.93;
3. Oniscu C.,Cilianu St.,Dobrescu D., Brevet RO 110060,1997.
4. Oniscu C.,Ursu I.,Brevet RO 129897,2003
5. Oniscu C, Dumitrascu A.,Anca Mocanu,Rouman. Biotechnol.Letters,**10**,no.3, 2005,p.2217
6. Curteanu Silvia, Oniscu C, Dumitrascu Adina, Rev. Chim. (Bucuresti), **58**, no.11, 2007,p.1085
7. Mocanu A,Curteanu S.,Cernetescu C,Dumitrascu A.,Oniscu C, Roumanian Biotechnological Letters,**12**, no.4, 2007, p.3303.
8. H.R. Girisha, J.N. Narendra Sharath Chandra, etc. , Eur.J.Med. Chem.; **44**, 2009, p. 4057-4062,

Coordonator proiect

Efectul unor fertilizanți și biostimulatori la realizarea cantitativă și calitativă a producției grâului de toamnă în condițiile ecologice din Câmpia Moldovei.

Cercetările programate pentru tema sus menționată s-au realizat la ferma Ezăreni a Stațiunii Didactice Iași în anul agricol 2008-2009. Condițiile climatice din toamna anului 2008 au fost favorabile răsării grâului, înfrățirii și pregătirii lui pentru iernare. În primăvară condițiile au fost mai puțin favorabile din cauza secetei prelungite, după care au revenit condiții bune de creștere și dezvoltare.

Solul pe care s-a experimentat este un cernoziom cambic, slab degradat, luto-argilos, de tipul Ap, Atp, Am, AB, Bv 1, Bv 2, Bv C, Cca 1, Cca 2, cu 2,93 % humus și 6,70 pH în stratul de sol 0-28 cm.

Experiențele au fost amplasate în parcele subdivizate cu trei factori fiecare după cum urmează :

Experiența 1 - Influența nutrienților, aplicați radicular și biostimulatorilor extraradicular, asupra producției grâului de toamnă cu trei factori :

Factorul A – Nutrienți cu cinci graduări :

a₁ – N₀P₀K₀

a₂ – N₆₀P₆₀K₆₀

a₃ – N₉₀P₉₀K₉₀

a₄ – N₁₂₀P₉₀K₉₀

a₅ – N₁₆₀P₉₀K₉₀

Factorul B - Biostimulatori cu trei graduări:

b₁- biostimulatorul BCO- 4DMA

b₂- biostimulatorul BCO- 4K

b₃- biostimulatorul BCO- 2 K

Factorul C- Biofaze de aplicare a biostimulatorilor :

c₁- biofaza de înfrățire și aplicare a erbicidelor

c₂- biofaza de „burduf”

c₃- biofaza de înflorire deplină

Experiența 2 – Influența concentrației unor biostimulatori asupra producției la câteva soiuri de grâu de toamnă, cu trei factori :

Factorul A – Biostimulatori cu 3 graduări :

a₁- biostimulatorul BCO- 4DMA

a₂- biostimulatorul BCO- 4K

a₃- biostimulatorul BCO- 4 K + acetat de zinc

Factorul B – Concentrația biostimulatorilor cu 3 graduări :

b₁- 50 ppm

b₂- 25 ppm

b₃- 12,5 ppm

Factorul C – Soiuri de grâu

c₁- soiul Boema

c₂- soiul Crina

c₃- soiul Flamura 85

Experiența 3 – Influența epocii de aplicare a unor biostimulanti asupra grâului de toamnă cu 3 graduări :

Factorul A – Biostimulatori cu 3 graduări :

a₁- biostimulatorul BCO- 4DMA

a₂- biostimulatorul BCO- 4K

a₃- biostimulatorul BCO- 4 K + acetat de zinc.

Factorul B – Concentrația biostimulatorilor cu 3 graduări :

b₁- 50 ppm

b₂- 25 ppm

b₃- 12,5 ppm

Factorul C – Epoca de aplicare cu 3 graduări :

c₁- biofaza înfrățire

c₂- biofaza de „burduf”

c₃- biofaza înflorire deplină

Toate variantele s-au cercetat în 4 repetiții.

Dimensiunea parcelelor a fost : lungimea – 8 m ; lățimea 2 m ; suprafața – 16 m².

În toamna anului 2008 s-a efectuat semănatul în arătură de vară, pe data de 23 octombrie.

S-au folosit soiurile de grâu – Boema în experiențele 1 și 3 și soiurile Boema, Crina și Flamura 85 în experiența 2.

Semințele au fost tratate cu insectofungicide, distanța între rânduri fiind de 15 cm, iar adâncimea semănatului de 4-5 cm, cu o desime de 600 b.g./m.

S-au făcut observații fenologice și măsurători biometrice, iar la recoltare s-au luat probe formate din 20 plante de grâu la care s-au făcut determinări privind înălțimea plantelor, numărul de spiculețe și boabe în spic, greutatea boabelor în spic, MMB.

Boabele de pe fiecare parcelă s-au cântărit, s-a determinat umiditatea, aducându-se producția la umiditatea STAS de 14,5 %.

Calculul statistic s-a făcut după metoda analizei varianței (Săulescu N.N. 1967).

REZULTATE OBȚINUTE

Experiența 1 - Influența nutrienților, aplicați radicular și biostimulatorilor extraradicular, asupra producției grâului de toamnă.

În cadrul acestei experiențe, tratamentele cu biostimulatori s-au efectuat pe agrofonduri nefertilizate și fertilizate.

Analizând rezultatele pe factori, luați separat, s-au constatat următoarele :

Fertilizarea cu îngrășăminte NPK a evidențiat rezultatele din tabelul 1.

Tabelul 1

Efectul fertilizării chimice asupra producției

Fertilizanți	Producția kg/ha	% față de Mt.	Diferența kg/ha	Semnificația
N ₉₀ P ₉₀ K ₉₀	6428	123,1	1208	***
N ₆₀ P ₆₀ K ₆₀	6246	119,6	1026	***
N ₁₆₀ P ₉₀ K ₉₀	6016	115,2	796	***
N ₁₂₀ P ₉₀ K ₉₀	5790	110,9	570	***
N ₀ P ₀ K ₀	5220	100,0	Mt.	

DL 5 % - 171,6 kg/ha

DL 1 % - 240,9 kg/ha

DL 0,1%- 340,1 kg/ha

Se constată din datele tabelului 1 că cea mai mare producție de boabe s-a obținut la fertilizarea cu N₉₀P₉₀K₉₀, cu o producție medie 6428 kg/ha, cu un spor de 23,1 % față de varianta nefertilizată (N₀P₀K₀), urmată de varianta fertilizată cu N₆₀P₆₀K₆₀ cu un spor foarte semnificativ de 19,6 %. Și celelalte variante fertilizate au realizat sporuri foarte semnificative dar mai mici decât în varianta N₉₀P₉₀K₉₀.

Biostimulatorii utilizați în cercetare au determinat sporuri de producție, confirmând influența lor pozitivă (tabelul 2).

Datele din tabelul 2 ne arată influența biostimulatorilor, care realizează sporuri de producție foarte semnificative la biostimulatorul BCO-2 K, atunci când se compară cu BCO-4 DMA (431,7 kg/ha) și diferență distinct semnificativă (222,1 kg/ha) când se compară cu media experienței.

Tabelul 2

Efectul biostimulatorilor asupra producției de grâu în anul agricol 2008-2009

Biostimulatori	Producția kg/ha	Comparativ cu Mt.-1			Comparativ cu media exp.		
		%față de Mt.-1	Dif. kg/ha	Semni- ficația	%față de Mt.-2	Dif. kg/ha	Semni- ficația
BCO - 2 K	6162,4	107,5	431,7	***	103,7	222,1	**
BCO - 4 K	5927,9	103,4	197,2	**	99,7	-12,4	
BCO- 4 DMA	5730,7	100,0	Mt.-1		96,4	-209,0	00
MEDIA EXP.	5940,3	-			100,0	Mt.-2	

DL 5 % - 127,6 kg/ha

DL 1 % - 172,0 kg/ha

DL 0,1%- 228,3 kg/ha

Față de biostimulatorul BCO-4 DMA și biostimulatorul BCO-4 K a realizat un spor distinct semnificativ de 197,2 kg/ha.

Analizând cum influențează epoca de aplicare a biostimulatorilor producția de boabe se constată că nu sunt diferențe semnificative între cele trei biofaze în care s-au aplicat (înfrățire, burduf și înflorire deplină) obținându-se producții de 598,6 kg/ha, 5935,3 kg/ha și respectiv 5899,0 kg/ha.

Cele mai bune rezultate se obțin când se analizează efectul interacțiunii dintre factorii cercetați (tabelul 3).

S-a constatat că cea mai mare producție de boabe s-a realizat la interacțiunea $N_{90}P_{90}K_{90}$ x BCO-4 K x înfrățire, cu o producție medie de 7470,5 kg/ha, cu 2419,0 kg/ha mai mare decât varianta martor $N_0P_0K_0$ x BCO-4 DMA x înfrățire.

Interacțiunea dintre factori evidențiază că cel mai eficient biostimulator s-a dovedit BCO-4 K, iar biofaza optimă de aplicare este înfrățirea, când se efectuează și erbicidarea lanului, aplicarea făcându-se concomitent cu erbicidele.

Tabelul 3

Influența interacțiunii fertilizare x biostimulatori x epocă de aplicare asupra producției grâului de toamnă

Denumirea factorului 1	Denumirea factorului 2	Denumirea factorului 3	Producția kg/ha	% față de Mt.	Diferența kg/ha	Semnificația
$N_{90}P_{90}K_{90}$	BCO-4 K	Înfrățire	7470,5	147,89	2419,0	***
$N_{60}P_{60}K_{60}$	BCO-2 K	Infiorire	7222,8	142,98	2171,3	***
$N_{60}P_{60}K_{60}$	BCO-2 K	Burduf	7183,8	142,21	2132,3	***
$N_{160}P_{90}K_{90}$	BCO-2 K	Burduf	7089,0	140,33	2037,5	***
$N_{90}P_{90}K_{90}$	BCO-4 DMA	Infiorire	7062,8	139,82	2011,3	***
$N_{90}P_{90}K_{90}$	BCO-2 K	Burduf	7013,8	138,85	1962,3	***
$N_{60}P_{60}K_{60}$	BCO-4 K	Înfrățire	6983,5	138,25	1932,0	***
$N_{60}P_{60}K_{60}$	BCO-2 K	Înfrățire	6823,5	135,08	1772,0	***
$N_{120}P_{90}K_{90}$	BCO-4 K	Infiorire	6758,3	133,79	1706,8	***
$N_{90}P_{90}K_{90}$	BCO-4 DMA	Burduf	6589,5	130,45	1538,0	***
$N_{120}P_{90}K_{90}$	BCO-2 K	Burduf	6505,0	128,77	1453,5	***
$N_{160}P_{90}K_{90}$	BCO-4 K	Infiorire	6468,3	128,05	1416,8	***
$N_{90}P_{90}K_{90}$	BCO-4 DMA	Înfrățire	6391,5	126,53	1340,0	***
$N_{90}P_{90}K_{90}$	BCO-4 K	Burduf	6271,3	124,15	1219,8	***
$N_{60}P_{60}K_{60}$	BCO-4 K	Burduf	6227,0	123,27	1175,5	***
$N_{160}P_{90}K_{90}$	BCO-2 K	Înfrățire	6218,0	123,09	1166,5	***
$N_{160}P_{90}K_{90}$	BCO-4 DMA	Înfrățire	5997,3	118,72	945,8	**
$N_{120}P_{90}K_{90}$	BCO-4 DMA	Înfrățire	5981,5	118,41	930,0	**
$N_{160}P_{90}K_{90}$	BCO-2 K	Infiorire	5979,0	118,36	927,5	**
$N_{90}P_{90}K_{90}$	BCO-2 K	Infiorire	5881,5	116,43	830,0	**
$N_{120}P_{90}K_{90}$	BCO-4 DMA	Burduf	5878,3	116,37	826,8	**
$N_{120}P_{90}K_{90}$	BCO-2 K	Înfrățire	5848,3	115,77	796,8	**
$N_{160}P_{90}K_{90}$	BCO-4 DMA	Infiorire	5807,8	114,97	756,3	**
$N_{160}P_{90}K_{90}$	BCO-4 K	Înfrățire	5798,3	114,78	746,8	**
$N_{60}P_{60}K_{60}$	BCO-4 K	Infiorire	5747,5	113,78	696,0	*
$N_{90}P_{90}K_{90}$	BCO-2 K	Înfrățire	5606,3	110,98	554,8	*
$N_0P_0K_0$	BCO-2 K	Înfrățire	5593,3	110,73	541,8	
$N_{90}P_{90}K_{90}$	BCO-4 K	Infiorire	5571,5	110,29	520,0	
$N_{160}P_{90}K_{90}$	BCO- 4 DMA	Burduf	5533,3	109,54	481,8	
$N_0P_0K_0$	BCO- 4 K	Infiorire	5503,8	108,95	452,3	
$N_{60}P_{60}K_{60}$	BCO- 4 DMA	Burduf	5383,5	106,57	332,0	
$N_{60}P_{60}K_{60}$	BCO- 4 DMA	Înfrățire	5367,8	106,26	316,3	
$N_0P_0K_0$	BCO- 4 K	Înfrățire	5348,0	105,87	296,5	
$N_0P_0K_0$	BCO- 4 DMA	Infiorire	5341,0	105,73	289,5	
$N_0P_0K_0$	BCO-2 K	Infiorire	5332,3	105,56	280,8	
$N_{120}P_{90}K_{90}$	BCO- 4 K	Înfrățire	5320,3	105,32	268,8	

N ₁₂₀ P ₉₀ K ₉₀	BCO-2 K	Înflorire	5304,0	105,0	252,5	
N ₁₂₀ P ₉₀ K ₉₀	BCO-4 K	Burduf	5279,3	104,51	227,8	
N ₆₀ P ₆₀ K ₆₀	BCO- 4 DMA	Înflorire	5271,0	104,35	219,5	
N ₁₆₀ P ₉₀ K ₉₀	BCO-4 K	Burduf	5257,3	104,07	205,8	
N ₁₂₀ P ₉₀ K ₉₀	BCO- 4 DMA	Înflorire	5234,3	103,62	182,8	
N ₀ P ₀ K ₀	BCO- 4 DMA	Burduf	5069,0	100,35	17,5	
N ₀ P ₀ K ₀	BCO- 4 DMA	Înfrățire	5051,5	100,00	Mt.	
N ₀ P ₀ K ₀	BCO- 4 K	Burduf	4913,3	97,26	-138,2	
N ₀ P ₀ K ₀	BCO- 2 K	Burduf	4835,8	95,73	-215,7	

DL 5 % - 542,1 kg/ha

DL 1 % - 723,7 kg/ha

DL 0,1%- 949,5 kg/ha

Pe locurile 2 și 3 s-a situat biostimulatorul BCO-2 K, cu aplicare la înflorire și burduf, dar la fertilizarea cu N₆₀P₉₀K₉₀.

În primele zece interacțiuni se situează de patru ori N₉₀P₉₀K₉₀, de patru ori N₆₀P₆₀K₆₀, o dată N₆₀P₆₀K₆₀ și o dată N₆₀P₆₀K₆₀ și N₁₆₀P₉₀K₉₀.

De asemenea de cinci ori s-a situat BCO-2 K, de trei ori BCO- 4 K și de două ori BCO – 4 DMA.

De trei ori s-a regăsit înfrățirea, de patru ori biofaza burduf și de trei ori biofaza înflorire.

Concluzia care se desprinde din analiza rezultatelor acestei experiențe este aceea că fertilizarea la grâu este necesară, dozele potrivite fiind de N₉₀P₉₀K₉₀, N₁₂₀P₉₀K₉₀ și N₆₀P₆₀K₆₀, aplicarea biostimulatorilor este favorabilă obținerii unor sporuri de producție semnificative iar între biofazele înfrățire, burduf și înflorire, nu sunt diferențe semnificative, însă cea mai recomandată biofază este biofaza de înfrățire.

Experiența 2 - Influența concentrației unor biostimulatori asupra producției la câteva soiuri de grâu de toamnă.

În această experiență nu s-au aplicat îngrășăminte chimice nici în toamnă și nici în primăvară, observându-se producțiile relativ mici obținute.

Cei trei biostimulatori utilizați au determinat sporuri de producție, comparativ cu neaplicarea acestora, așa cum se observă în tabelul 4.

Tabelul 4

Efectul biostimulatorilor asupra producției la grâu în anul agricol 2008-2009

Biostimulatori	Producția kg/ha	% față de Mt.	Diferența kg/ha	Semnificația
BCO – 4 DMA	3548	100,0	Mt.	
BCO – 4 K	3346	94,3	-202	
BCO – 4 K + Acetat de zinc	3335	93,9	-213	

DL 5 % - 384,6 kg/ha

DL 1 % - 582,4 kg/ha

DL 0,1%- 935,6 kg/ha

Între cei trei biostimulatori nu s-au înregistrat diferențe semnificative de producție, totuși cea mai mare producție, de 3548 kg/ha s-a înregistrat la tratamentul extraradicular cu biostimulatorul BCO-4 DMA.

Concentrația biostimulatorilor a influențat producția, rezultate apropiate de producție obținându-se la concentrațiile de 12,5 și 25 ppm, așa cum rezultă din tabelul 5. Cea mai mare producție s-a obținut la concentrația de 12,5 ppm, urmată de 25 ppm.

Tabelul 5

Efectul concentrației biostimulatorilor asupra producției la grâu în anul agricol 2008-2009

Concentrația biostimulatori	Producția kg/ha	% față de Mt.	Diferența kg/ha	Semnificația
12,5 ppm	3506	100,0	Mt.	
25,0 ppm	3505,0	99,9	-1,1	
50,0 ppm	3217,7	91,7	-288,4	0

DL 5 % - 226,9 kg/ha

DL 1 % - 311,2 kg/ha

DL 0,1%- 423,5 kg/ha

Soiurile de grâu folosite în experiență au realizat producții cuprinse între 3583,5 kg/ha la soiul Boema și 3274,2 kg/ha la soiul Flamura 85 (tabelul 6).

Tabelul 6

Efectul soiurilor asupra producției la grâu în anul agricol 2008-2009

Soiuri	Producția kg/ha	% față de Mt.	Diferența kg/ha	Semnificația
Boema	3583,5	109,4	309,3	***
Crina	3371,1	102,9	96,9	
Flamura 85	3274,2	100,0	Mt.	

DL 5 % - 162,2 kg/ha

DL 1 % - 216,2 kg/ha

DL 0,1%- 281.6 kg/ha

Se observă că cel mai productiv soi a fost Boema cu 3583,5 kg/ha, cu 309,3 kg/ha mai mare decât a soiului Flamura 85, diferența fiind foarte semnificativă.

În această experiență nefertilizată chimic, dar tratată extraradicular cu biostimulatori producția soiului Boema a crescut cu 269 kg/ha pe baza stimulatorilor.

Influența interacțiunii dintre biostimulatori x concentrația biostimulatorilor x soiuri s-a materializat prin cea mai mare producție, de 5018 kg/ha, cu BCO-4 DMA x 12,5 ppm x Boema, diferența de 1787 kg/ha foarte semnificativă. Pe locul al doilea s-a situat interacțiunea BCO – 4 K + Acetat de Zn x 25 ppm x Boema (tabelul 7).

Tabelul 7

Influența interacțiunii biostimulatorilor x concentrației x soiurilor asupra producției grâului de toamnă

Denumirea factorului 1	Denumirea factorului 2	Denumirea factorului 3	Producția kg/ha	% față de Mt.	Diferența kg/ha	Semnificația
BCO –4 DMA	12,5 ppm	Boema	5018,0	155,31	1787,0	***
BCO-4K+Zn	25 ppm	Boema	4094,5	126,73	863,5	**
BCO-4K	50 ppm	Crina	4074,0	126,09	843,0	**
BCO-4DMA	12,5 ppm	Crina	4061,8	125,71	830,8	**
BCO-4K	25 ppm	Boema	4027,5	124,65	796,5	**
BCO-4K	25 ppm	Flamura 85	3822,3	118,30	591,3	*
BCO-4K+Zn	12,5 ppm	Boema	3729,8	115,44	498,8	
BCO –4 DMA	50 ppm	Boema	3513,5	108,74	282,5	
BCO-4K+Zn	12,5 ppm	Flamura 85	3471,0	107,43	240,0	
BCO –4 DMA	25 ppm	Boema	3424,5	105,99	193,5	
BCO –4 DMA	25 ppm	Boema	3417,8	105,78	186,8	
BCO-4K+Zn	25 ppm	Flamura 85	3415,3	105,70	184,3	

BCO -4K	50 ppm	Crina	3315,8	102,62	84,8	
BCO-4K+Zn	25 ppm	Boema	3301,5	102,18	70,5	
BCO-4K+Zn	50 ppm	Crina	3386,0	101,70	55,0	
BCO -4K	12,5 ppm	Flamura 85	3246,0	100,46	15,0	
BCO -4 DMA	12,5 ppm	Flamura 85	3231,0	100,0	Martor	
BCO -4 DMA	50 ppm	Crina	3201,8	99,10	-29,2	
BCO -4 DMA	50 ppm	Flamura 85	3086,8	95,54	-144,2	
BCO -4K	25 ppm	Crina	3064,0	94,83	-167,0	
BCO-4K+Zn	12,5 ppm	Crina	3055,3	94,56	-175,7	
BCO-4K+Zn	50 ppm	Flamura 85	3016,0	93,35	-215,0	
BCO -4K	12,5 ppm	Boema	2984,8	92,38	-246,3	
BCO -4 DMA	25 ppm	Flamura 85	2977,5	92,15	-253,5	
BCO -4K	50 ppm	Boema	2821,0	87,31	-410,0	
BCO -4K	12,5 ppm	Crina	2757,0	85,33	-474,0	
BCO-4K+Zn	50 ppm	Boema	2644,8	81,86	-586,2	

DL 5 % - 561,7 kg/ha

DL 1 % - 749,0 kg/ha

DL 0,1%- 975,4 kg/ha

Concluzia la această experiență este aceea că biostimulatorii determină sporuri de producție la grâu, concentrațiile potrivite fiind de 12,5 și 25 ppm, iar soiul care răspunde cel mai bine la acțiunea acestora este Boema urmat de Crina.

Experiența 3 – Influența epocii de aplicare a unor biostimulatori asupra grâului de toamnă în anul agricol 2008-2009.

Analizând efectul biostimulatorilor asupra producției la grâu s-a constatat (tabelul 8) că cea mai mare producție, de 5033 kg/ha s-a obținut la tratamentul extraradicular cu biostimulatorul BCO-4 K, diferența de producție față de martor fiind semnificativă.

Având în vedere că tratamentele extraradiculare s-au făcut în variante nefertilizate radicular, biostimulatorii au adus sporuri însemnate de producție la soiul Boema utilizat pentru experimentare, care s-au ridicat la 1719 kg/ha, cu biostimulatorul BCO-4 K, la 1578 kg/ha cu biostimulatorul BCO-4 K + Acetat de Zn și 1364 kg/ha cu biostimulatorul BCO-4 DMA.

Tabelul 8

Efectul biostimulatorilor asupra producției la grâu în anul agricol 2008-2009

Biostimulatori	Producția kg/ha	% față de Mt.	Diferența kg/ha	Semnificația
BCO - 4 K	5033	107,5	355	*
BCO-4K + Acetat de Zn	4892	104,5	214	
BCO - 4 DMA	4678	100,0	Mt.	

DL 5 % - 316,8 kg/ha

DL 1 % - 479,1 kg/ha

DL 0,1%- 770,6 kg/ha

Concentrațiile cele mai potrivite au fost de 12,5 ppm cu 5002,6 kg/ha și 50 ppm, cu o producție de 4954,5 kg/ha, iar cea mai mică producție s-a obținut la concentrația de 25 ppm (4646,4 kg/ha), datele fiind prezentate în tabelul 9.

Tabelul 9

Efectul concentrației biostimulatorilor asupra producției la grâu în anul agricol 2008-2009

Concentrație biostimulatori	Producția kg/ha	% față de Mt.	Diferența kg/ha	Semnificația
12,5 ppm	5002,6	100,0	Mt.	
50,0 ppm	4954,5	99,04	-48,1	
25,0 ppm	4646,4	92,88	-356,2	000

DL 5 % - 171,2 kg/ha

DL 1 % - 234,8 kg/ha

DL 0,1%- 319,6 kg/ha

Efectul epocii de aplicare a biostimulatorilor a fost cercetat pentru biofazele de înfrățire, burduf și înflorire (tabelul 10).

Tabelul 10

Efectul biostimulatorilor asupra producției la grâu în anul agricol 2008-2009

Concentrația Biostimulatori	Producția kg/ha	% față de Mt.	Diferența kg/ha	Semnificația
Inflorire	4969,3	104,2	200,3	
Burduf	4856,1	102,0	96,1	
Infrățire	4769,0	100,0	Mt.	

DL 5 % - 246,5 kg/ha

DL 1 % - 328,7 kg/ha

DL 0,1%- 428,0 kg/ha

Aplicarea biostimulatorilor la înflorire a determinat cea mai mare producție la grâu, de 4969,3 kg/ha, urmată de aplicarea în faza de burduf cu 4865,1 kg/ha.

Nefiind diferențe semnificative de producție, între epocile de aplicare, considerăm că se pot aplica biostimulatorii în toate cele trei epoci.

Tabelul 11

Influența interacțiunii biostimulatorilor x concentrației x epoci de aplicare asupra producției grâului de toamnă în anul agricol 2008-2009

Denumirea factorului 1	Denumirea factorului 2	Denumirea factorului 3	Producția kg/ha	% față de Mt.	Diferența kg/ha	Semnificația
BCO -4 K	12,5 ppm	burduf	6092,8	120,71	1045,3	**
BCO-4K	25 ppm	înflorire	5940,3	117,69	892,8	*
BCO-4K + Zn	50 ppm	înfrățire	5776,8	114,45	729,3	
BCO-4K	50 ppm	burduf	5503,0	109,02	455,5	
BCO-4DMA	50 ppm	înfrățire	5250,0	104,01	202,5	
BCO-4DMA	25 ppm	burduf	5085,3	100,75	37,8	
BCO-4K+Zn	12,5 ppm	înflorire	5064,0	100,33	16,5	
BCO-4DMA	12,5 ppm	înfrățire	5047,5	100,00	Mt.	
BCO-4K+Zn	50 ppm	înfrățire	5044,3	99,94	-3,2	
BCO-4K+Zn	50 ppm	burduf	5023,5	99,52	-24,0	
BCO -4K	50 ppm	înflorire	4990,3	98,87	-57,2	

BCO -4K	50 ppm	burduf	4928,5	97,64	-119,0	
BCO-4K+Zn	25 ppm	înfrățire	4929,0	97,47	-127,5	
BCO -4DMA	25 ppm	înflorire	4908,3	97,24	-139,2	
BCO-4DMA	50 ppm	înflorire	4837,3	95,84	-210,2	
BCO-4K+Zn	25 ppm	înflorire	4832,8	95,75	-214,7	
BCO -4K	25 ppm	înflorire	4791,3	94,92	-256,2	
BCO -4 DMA	12,5 ppm	înflorire	4727,0	93,65	-320,5	
BCO -4 DMA	12,5 ppm	burduf	4645,8	92,04	-401,7	
BCO -4 K + Zn	12,5 ppm	înflorire	4632,8	91,78	-414,7	
BCO -4K	50 ppm	înfrățire	4586,8	90,87	-460,7	
BCO-4K+Zn	25 ppm	burduf	4445,8	88,08	-601,7	
BCO-4K	25 ppm	înfrățire	4309,3	85,37	-738,2	
BCO -4 K + Zn	12,5 ppm	burduf	4291,3	85,02	-756,2	
BCO -4K	50 ppm	înfrățire	4152,8	82,27	-894,7	0
BCO -4DMA	25 ppm	înfrățire	3833,5	75,95	-1214,0	00
BCO-4DMA	25 ppm	burduf	3770,5	74,70	-1277,0	00

DL 5 % - 776,7 kg/ha

DL 1 % - 1041,2 kg/ha

DL 0,1%- 1367,6 kg/ha

Datele din tabelul 11 evidențiază că cea mai bună variantă interacțiunea BCO-4 K x 12,5 ppm x burduf, cu 6092,8 kg/ha, cu o diferență de 1045,3 kg/ha, distinct semnificativă.

Pe locul al doilea s-a situat BCO-4 K x 25 ppm x înflorire, cu 5940,3 kg/ha, diferența fiind semnificativă față de martor.

Rezultate pozitive s-a obținut și la interacțiunea BCO-4 K + Acetat de Zn x înfrățire, cu o producție de 5776,8 kg/ha.

Tabelul 12

Producțiile obținute la grâu în anul agricol 2008-2009 cu ajutorul biostimulatorilor la diferite concentrații și epoci de aplicare

Specificare	Experiența 1		Experiența 2		Experiența 3	
	kg/ha	% față de Mt.	kg/ha	% față de Mt.	kg/ha	% față de Mt.
Efectul stimulatorilor						
BCO-2 K(4K+Zn)	6162,4	107,53	3335,0	93,99	4892,0	104,5
BCO-4 K	5927,9	103,44	3346,0	94,33	5033,0	107,5
BCO- 4DMA	5730,9	100,00	3548,0	100,00	4678,0	100,0
Efectul concentrației						
12,5 ppm	5002,6	100,00	3506,1	100,0	5002,6	100,00
25,0 ppm	4954,5	99,04	3505,0	99,97	4954,5	99,04
50,0 ppm	4646,4	92,88	3217,7	91,77	4646,4	92,88
Efectul epocii de aplicare a biostimulatorilor						
Înfrățire	5986,6	100,00			4769,0	100,0
Burduf	5935,3	99,14			4865,1	102,0
Înflorire	5899,0	98,54			4969,3	104,2

Din datele prezentate în tabelul 12 rezultă efectul mai puternic al biostimulatorilor în experiența 1, în care s-au folosit și îngrășăminte chimice, față de experiențele 2 și 3 în care nu s-au utilizat îngrășăminte chimice.

Biostimulatorul 2 K s-a folosit numai în experiența 1 în celelalte două experiențe folosindu-se biostimulatorul BCO-4 K + Acetat de Zn.

În toate experiențele, concentrația biostimulatorilor de 12,5 ppm a determinat cele mai mari producții, urmată de concentrația de 25 ppm.

Între cele trei epoci de aplicare n-au fost diferențe semnificative, dovedindu-se mai bună totuși epoca de înfrățire, când se face și erbicidarea.

CONCLUZII Coordonator – studii biologice grâu

1. Biostimulatorii cercetați BCO-2K, BCO-4K+ Acetat de Zn, BCO-4DMA, realizează sporuri mai mari de producție la grâu, când se fertilizează grâul și radicular ;
2. Cele mai bune rezultate s-au obținut folosind biostimulatorul BCO-4 K, urmat de BCO-2 K ;
3. Cea mai bună concentrație s-a dovedit concentrația de 12,5 ppm, urmată de 25,0 ppm ;
4. Interacțiunile dintre factorii cercetați au determinat cele mai mari producții de grâu după cum urmează : $N_{90}P_{90}K_{90}$ x BCO-4K x înfrățire, cu 7470,5 kg/ha ; BCO-4DMA x 12,5 ppm x Boema cu 5018 kg/ha ; BCO-4 K x 12,5 ppm x burduf, cu 6092,8 kg/ha.

BIBLIOGRAFIE Coordonator – studii biologice grâu

1. Finck, A., 1982 – Fertilizers and fertilization Verlag Chemie Weinheim.
2. Borlan Z. și colab. 1995 – Ingrasamintele simple și complexe foliare. Ed.Ceres., Buc.
3. Merlo, L., Nuzzo, V., 1987 – Nutrizione fogliare degli alberi di frutto. Rivista di frutti coltura ed ortofloricultura, XIX, 4.
3. Borlan Z., 1989 – Fertilizarea foliară de stimulare a culturilor. Productia vegetala. Cereale și plante tehnice, XL.
4. Borlan Z., 1988 – Ingrasaminte complexe foliare noi în productia vegetala. Cereale și plante tehnice, nr.10.
5. Toma Doina Liana și colab., 1995 – Influenta vitaminelor asupra germinatiei semintelor de porumb. Lucrari stiintifice vol.38, Seria Agronomie, Universitatea Agronomica Iasi.
6. Timuta Lidia, 1998 – Actiunea unor substante cu nucleu purinic asupra diviziunii celulelor radiculare la Triticum aestivum L. Lucrari stiintifice, vol. 41, Seria Agronomie, Universitatea Agronomica Iasi.
7. Toma Doina Liana și colab., 1994 – Efectul vitaminelor asupra germinatiei semintelor de fasole. Lucrari stiintifice, vol.37, seria Agronomie, Universitatea Agronomica Iasi.
8. Toma Doina Liana, Axinte M., Robu T., și colab.,1997 – Efectul tratamentelor cu ingrasamantul foliar folifag și giberelina asupra unor procese fiziologice la fasole. Lucari stiintifice, vol.40, seria Agronomie, USAMV Iasi.
9. Garcia R.L. Hanway J.J., 1976 – Foliar Fertilization of Soybean During the seed filling Period. Agronomy Journal, vol.68, nr.7
10. Mansaur F.A., și colab., 1994 – Effect of benzyladenine on growth pif ments and productivity of soybean plants. Egiptean Journal of Phsiological Science, 18, 2.
11. Wiebold W.J. și colab., 1981 – Reproductive Lenels and Patems for Eleven Determinate Soybean cultivars Agronomy Journal vol.73, nr.1, SUA.
12. Axinte M. și colab., 1998 – Posibilitati de sporire a productivitatii soiei (Glycine hispida Maxim.), prin stimularea procesului de fructificare. Lucrari stiintifice, vol.41, Seria Agronomie, USAMV Iasi.
13. Rusu M., și colab., 1999 – Cercetari privind efectul aplicarii la sol și pe cale foliară a unor nutrienti la grau. Lucrari stiintifice, vol.42, Seria Agronomie, USAMV Iasi.

14. Abrudan Anca si colab., 1998 – Ingrasaminte complexe foliare cu efecte de protectie a mediului impotriva poluarii chimice si de diminuare a efectelor negative ale stresarii moderate prin seceta a culturilor agricole. Lucrari stiintifice, vol.41, Seria Agronomie, USAMV Iasi.

Studii biologice tomate

In cadrul studiilor biologice din etapa II s-au efectuat experimente ce au urmarit efectul unor noi compusi biodegradabili si netoxici din clasa acizilor sulfonamido fenoxiacetici substituiti, conditionati ca saruri de potasiu si de dimetilamina, asupra dezvoltarii si productiei la plantele de tomate.

Materialul biologic luat in studiu este un soi semitârziu autohton de tomate, Buzau 1600, cu o productie medie de 70 – 90 t fructe/ha, creat la Statiunea de Cercetari Legumicole Buzau in 1972.

S-au efectuat experimente privind puterea si facultatea germinativa, inradacinarea si dezvoltarea rasadurilor si in final, productia la tomate cultivate in cultura de câmp.

I. Experiment privind puterea si facultatea germinativa a semintelor de tomate

Variantele de tratare utilizeaza cei doi biostimulatori considerati in doua dilutii (20 ppm si 25 ppm); semintele sunt tratate prin inmuiere timp de 3 si 6 ore, dupa care se urmareste germinatia in conditii controlate de lumina, temperatura si umiditate, comparativ cu martorul netratat, ale carui seminte sunt inmuiate cu apa distilata aceeași perioada de timp.

Experimentele s-au realizat in vase Petri cu strat de hartie de filtru iar semintele au fost in numar de 20 in fiecare varianta; umectarea s-a efectuat zilnic, cu câte 3 – 5 ml apa fiarta si racita. Temperatura medie pe durata experimentelor de germinare a fost de 18°C, cu 10 ore de iluminare pe zi.

Au fost tratate separat sarurile de potasiu si cele de dimetilamina ale biostimulatorilor, comparativ cu variantele martor, cu sau fara adaos de solutie de acetat de zinc 5 ppm.

Pentru experimentul care a utilizat sarurile de potasiu ale biostimulatorilor, produsele considerate (sarurile de potasiu ale acidului 4-clor, 2-sulfonamido-fenoxiacetic si acidului 2-clor, 4-sulfonamido-fenoxiacetic) sunt folosite atât singure cât si cu adaos de zinc, microelement al carui efect pozitiv in dezvoltarea plantelor este de asemenea studiat.

S-au stabilit urmatoarele variante pentru acest experiment:

m _{3-H₂O} – martor apa 3 ore;	m _{3-Zn} – martor solutie acetat de zinc 5 ppm 3 ore;
m _{6-H₂O} – martor apa 6 ore;	m _{6-Zn} – martor solutie acetat de zinc 5 ppm 6 ore;
v ₃₋₁ – BCO-4 K 20 ppm 3 ore;	v ₃₋₂ – BCO-4 K 25 ppm 3 ore;
v ₃₋₃ – BCO-4 K 20 ppm + Zn 5 ppm 3 ore;	v ₃₋₄ – BCO-4 K 25 ppm + Zn 5 ppm 3 ore;
v ₃₋₅ – BCO-2 K 20 ppm 3 ore;	v ₃₋₆ – BCO-2 K 25 ppm 3 ore;
v ₃₋₇ – BCO-2 K 20 ppm + Zn 5 ppm 3 ore;	v ₃₋₈ – BCO-2 K 25 ppm + Zn 5 ppm 3 ore;
v ₆₋₁ – BCO-4 K 20 ppm 6 ore;	v ₆₋₂ – BCO-4 K 25 ppm 6 ore;
v ₆₋₃ – BCO-4 K 20 ppm + Zn 5 ppm 6 ore;	v ₆₋₄ – BCO-4 K 25 ppm + Zn 5 ppm 6 ore;
v ₆₋₅ – BCO-2 K 20 ppm 6 ore;	v ₆₋₆ – BCO-2 K 25 ppm 6 ore;
v ₆₋₇ – BCO-2 K 20 ppm + Zn 5 ppm 6 ore;	v ₆₋₈ – BCO-2 K 25 ppm + Zn 5 ppm 6 ore;

S-a observat numarul de seminte germinate pe vas, aparitia radicelelor, a gemulelor si a plantulelor cu doua frunze. S-au efectuat doua masuratori (I, II) la patru, respectiv sapte zile de la inceputul experimentului. Rezultatele sunt centralizate in tabelul 1):

Tabel 1

Observatii experimentale asupra puterii de germinare

Variante de tratare		m _{H₂O}	m _{zn}	v ₁	v ₂	v ₃	v ₄	v ₅	v ₆	v ₇	v ₈
Timp de tratare		3 ore									
I	Nr. seminte germinate/20	12	17	20	18	19	17	17	18	15	17
	Lungime radicela (cm)	0.96	0.3	0.23	0.29	0.48	0.45	0.33	0.4	0.23	0.37
Timp de tratare		6 ore									
I	Nr. seminte germinate/20	17	17	11	15	17	16	15	17	16	16
	Lungime radicela (cm)	0.48	0.4	0.24	0.16	0.23	0.44	0.35	0.3	0.38	0.37

Timp de tratare		3 ore									
II	Nr. semințe germinate/20	16	19	20	20	20	17	18	19	20	17
	Nr. gemule sub 1 cm	4	7	5	6	11	7	1	3	9	5
	Nr. gemule 1 – 2 cm	2	6	2	3	1	4	1	2	3	3
	Nr. plantule cu 2 frunze	6	4	8	8	8	6	16	13	4	8
Timp de tratare		6 ore									
II	Nr. semințe germinate/20	17	17	19	19	20	17	17	17	17	18
	Nr. gemule sub 1 cm	3	1	8	3	12	4	8	1	7	3
	Nr. gemule 1 – 2 cm	2	2	3	3	3	4	3	3	6	3
	Nr. plantule cu 2 frunze	9	13	1	10	4	9	1	13	4	9

Pentru variantele tratate timp de trei ore, exceptând o singura varianta, v₃₋₇ –BCO-2 K 20 ppm + Zn 5 ppm, germinarea a fost superioara ambilor martori.

În schimb, pentru semințele tratate timp de șase ore, doar două variante tratate au ajuns, la acesta data, la procentul de germinare al martorilor, restul având un proces de germinare mai lent.

În general, radicelele au fost mai lungi la martori comparativ cu variantele tratate.

Ca observatii finale, cinci variante au avut o germinatie de 100%: v₃₋₁ –BCO-4 K 20 ppm – 3 ore; v₃₋₂ –BCO-4 K 25 ppm – 3 ore; v₃₋₃ –BCO-4 K 20 ppm + Zn 5 ppm – 3 ore; v₃₋₇ –BCO-2 K 20 ppm + Zn 5 ppm – 3 ore și v₆₋₃ –BCO-4 K 20 ppm + Zn 5 ppm – 6 ore.

În ceea ce privește diferitele stadii de dezvoltare pentru plantulele de la fiecare varianta, s-a observat un ritm accelerat de creștere și mărirea numărului de plantute cu două frunze, atât la variantele cu semințe tratate trei ore cât și la cele tratate timp de șase ore; efectul zincului s-a manifestat diferit pentru cele două dilutii utilizate, conducând la o dezvoltare mai rapidă a plantulelor doar pentru martorul m_{Zn} comparat cu martorul m_{H₂O}, de asemenea pentru variantele tratate cu 20 ppm + Zn comparate cu variantele tratate doar cu biostimulator în aceeași dilutie, în special pentru timpul de tratare de șase ore.

În cazul biostimulatorilor aplicați ca saruri de potasiu, cu sau fără adăugare de zinc, s-au evidențiat următoarele concluzii:

1. Semințele tratate timp de trei ore cu ambele dilutii ale biostimulatorilor au înregistrat un procent ușor mai mare de germinare comparativ cu cele tratate timp de 6 ore;

2. BCO-4 K, în ambele dilutii, a avut un efect mai bun asupra facultatii germinative, atât la semințele tratate trei ore cât și la cele tratate timp de șase ore;

3. Soluția de acetat de zinc adăugată a condus la dezvoltarea treptată a plantulelor, existând în același timp proporții echilibrate ale tuturor stadiilor de dezvoltare;

În continuare sunt prezentate rezultatele privind influența biostimulatorilor, condiționați ca saruri de dimetilamina, asupra germinației la semințele de tomate, experimentul fiind executat în aceleași condiții.

S-au notat următoarele variante de tratare:

m_{3-H₂O} – martor apă 3 ore;

m_{6-H₂O} – martor apă 6 ore;

v₃₋₁ – BCO-4 DMA 20 ppm 3 ore;

v₃₋₃ – BCO-4 DMA 20 ppm + Zn 5 ppm 3 ore;

v₃₋₅ – BCO-2 DMA 20 ppm 3 ore;

v₃₋₇ – BCO-2 DMA 20 ppm + Zn 5 ppm 3 ore;

v₆₋₁ – BCO-4 DMA 20 ppm 6 ore;

v₆₋₃ – BCO-4 DMA 20 ppm + Zn 5 ppm 6 ore;

v₆₋₅ – BCO-2 DMA 20 ppm 6 ore;

v₆₋₇ – BCO-2 DMA 20 ppm + Zn 5 ppm 6 ore;

m_{3-Zn} – martor soluție acetat de zinc 5 ppm 3 ore;

m_{6-Zn} – martor soluție acetat de zinc 5 ppm 6 ore;

v₃₋₂ – BCO-4 DMA 25 ppm 3 ore;

v₃₋₄ – BCO-4 DMA 25 ppm + Zn 5 ppm 3 ore;

v₃₋₆ – BCO-2 DMA 25 ppm 3 ore;

v₃₋₈ – BCO-2 DMA 25 ppm + Zn 5 ppm 3 ore;

v₆₋₂ – BCO-4 DMA 25 ppm 6 ore;

v₆₋₄ – BCO-4 DMA 25 ppm + Zn 5 ppm 6 ore;

v₆₋₆ – BCO-2 DMA 25 ppm 6 ore;

v₆₋₈ – BCO-2 DMA 25 ppm + Zn 5 ppm 6 ore;

Tabel 2

Influenta biostimulatorilor asupra germinatiei la semintele de tomate

Timp de tratare		3 ore									
Variante de tratare		m _{H₂O}	m _{Zn}	v ₁	v ₂	v ₃	v ₄	v ₅	v ₆	v ₇	v ₈
I	Nr. semințe germinate/20	12	17	15	17	18	19	16	16	16	17
	Lungime radicele (cm)	0.96	0.3	0.26	0.42	0.42	0.51	0.37	0.32	0.54	0.34
Timp de tratare		6 ore									
Variante de tratare		m _{H₂O}	m _{Zn}	v ₉	v ₁₀	v ₁₁	v ₁₂	v ₁₃	v ₁₄	v ₁₅	v ₁₆
I	Nr. semințe germinate/20	17	17	14	9	16	15	15	18	13	17
	Lungime radicele (cm)	0.48	0.4	0.17	0.18	0.32	0.48	0.35	0.3	0.4	0.34
Timp de tratare		3 ore									
Variante de tratare		m _{H₂O}	m _{Zn}	v ₁	v ₂	v ₃	v ₄	v ₅	v ₆	v ₇	v ₈
II	Nr. semințe germinate/20	16	19	19	18	18	20	17	16	19	19
	Nr. gemule sub 1 cm	4	7	9	3	8	6	1	4	7	6
	Nr. gemule 1 – 2 cm	2	6	3	3	4	4	5	5	4	3
	Nr. plantule cu 2 frunze	6	4	3	11	5	8	11	5	7	8
Timp de tratare		6 ore									
Variante de tratare		m _{H₂O}	m _{Zn}	v ₉	v ₁₀	v ₁₁	v ₁₂	v ₁₃	v ₁₄	v ₁₅	v ₁₆
II	Nr. semințe germinate/20	17	17	15	15	18	20	17	19	19	18
	Nr. gemule sub 1 cm	3	1	4	4	10	6	4	1	7	4
	Nr. gemule 1 – 2 cm	2	2	2	2	4	2	2	3	3	6
	Nr. plantule cu 2 frunze	9	13	6	11	3	5	10	15	6	6

Variantele cu seminte tratate timp de trei ore au avut toate valori superioare comparativ cu martorul tratat cu apa distilata, evidentiindu-se doua dintre acestea: v₃₋₃ – BCO-4 DMA 20 ppm+Zn 5 ppm 3 ore si v₃₋₄ –BCO-4 DMA 25 ppm + Zn 5 ppm 3 ore; efectul pozitiv al zincului s-a observat de aceasta data doar la variantele care au utilizat biostimulatorul BCO-4.

Dintre variantele tratate timp de sase ore, doar doua (v₆₋₆ –BCO-2 DMA 25 ppm 6 ore si v₆₋₈ –BCO-2 DMA 25 ppm + Zn 5 ppm 6 ore) au atins procentul de germinatie al martorilor, restul variantelor având o germinatie mai lenta.

Ca valori medii, semintele din variantele tratate au dezvoltat radicele mai scurte decât martorii, la ambii biostimulatori folositi.

La ultima masurare, doar doua variante aveau 100% seminte germinate: v₃₋₄ – BCO-4 DMA 25 ppm + Zn 5 ppm 3 ore si v₆₋₄ –BCO-4 DMA 25 ppm + Zn 5 ppm 6 ore, variante care au folosit aceeasi dilutie a aceluasi biostimulator, cu adaos de sare de zinc.

S-a observat, pentru cele mai multe dintre variante, accelerarea ritmului de dezvoltare si cresterea numarului de plantule cu doua frunze, la variantele fara adaos de sare de zinc, la ambii timpi de tratare.

Pentru variantele tratate cu ambele dilutii ale biostimulatorilor combinate cu sare de zinc, timp de trei ore, s-au inregistrat valori usor superioare martorului m_{Zn} pentru procentul de seminte germinate si pentru dezvoltarea plantulelor.

In cazul biostimulatorilor aplicati ca saruri de dimetilamina, cu sau fara adaos de zinc, s-au evidentiat urmatoarele concluzii:

1. Variantele cu seminte tratate timp de trei ore cu cele doua dilutii ale biostimulatorilor au avut un procent de seminte germinate usor mai mare decât variantele cu seminte tratate timp de sase ore;

2. Biostimulatorul BCO-4 DMA, in ambele dilutii, a avut un efect mai bun asupra facultatii germinative la tratamentul timp de trei ore, in schimb BCO-2 DMA a condus la rezultate mai bune pentru variantele tratate sase ore;

3. Solutia de sare de zinc adaugata a condus la o dezvoltare graduala a plantulelor comparativ cu variantele tratate doar cu biostimulatori, la care s-a inregistrat o crestere mai rapida a plantulelor la aproape toate variantele;

4. Variantele tratate cu biostimulatori si sare de zinc au condus la procente mai mari de seminte germinate, chiar daca ulterior plantulele s-au dezvoltat mai incet.

II. Experiment privind inradacinarea si dezvoltarea rasadurilor de tomate

Experimentul a urmarit influenta tratamentului aplicat semintelor de tomate prin inmuiere in solutii de biostimulatori din clasa acizilor sulfamoil-fenoxialchil carboxilici (BCO 2 si BCO 4) conditionati sub forma de saruri de potasiu si dimetil-amina, la dilutiile de 20 si 25 ppm, asupra vitezei de inradacinare si a dezvoltarii rasadurilor comparativ cu martorii inmuiati in apa distilata si in solutie de acetat de zinc 5 ppm.

Experimentul s-a realizat in recipiente cu sol sterilizat timp de o ora la 100°C si umezit dupa insamantare cu apa fiarta si racita. Variantele au fost asezate pe rânduri, câte 20 de seminte tratate si uscate pe fiecare rând.

Umiditatea necesara a fost mentinuta prin stropiri zilnice cu apaa fiarta si racita, pe parcursul celor 30 de zile de observatii. S-au efectuat masuratori privind aparitia gemulelor si plantulelor cu 2, 4 si 6 frunze.

Rezultatele obtinute la cele patru masuratori efectuate la interval de sapte zile sunt prezentate in tabelul 3.

La inceput, dupa sapte zile de la insamantare, observatiile privind dezvoltarea rasadurilor au aratat urmatoarele:

- pentru biostimulatorul BCO 4, variantele la care au aparut cele mai multe plante cu 2 frunze din seminte tratate trei ore, dupa sapte zile, au fost: v_{3-1} - BCO 4 K – 20 ppm; v_{3-2} - BCO 4 K – 25 ppm; v_{3-7} - BCO 4 DMA+Zn – 20 ppm. De asemenea, pentru toate variantele, s-au inregistrat in medie mai putine plante aparute pe rând decât la variantele cu seminte tratate sase ore cu acelasi biostimulator, unde cu exceptia unei singure variante, s-au numarat 18, 19 sau 20 plante aparute din 20 seminte. Variantele cu 100% plante aparute au fost: v_{6-2} - BCO 4 K – 25 ppm; v_{6-7} - BCO 4 DMA+Zn – 20 ppm;

- pentru biostimulatorul BCO 2, varianta la care au aparut cele mai multe plante cu 2 frunze din seminte tratate trei ore, dupa sapte zile, a fost: v_{3-2} - BCO 2 K – 25 ppm; dintre variantele cu seminte tratate sase ore, s-a evidentiat varianta v_{6-8} - BCO 2 DMA+Zn – 25 ppm. De asemenea, pentru toate variantele tratate cu acest biostimulator timp de trei si sase ore, cu exceptia câte unei variante la fiecare timp de tratare, s-au obtinut peste trei sferturi din numarul total posibil de plante pe rând;

- in ceea ce priveste talia plantelor in functie de varianta de tratare, s-au obtinut plante mai inalte la urmatoarele variante: pentru trei ore ca timp de tratare - v_{3-3} - BCO 4 K+Zn – 20 ppm; v_{3-7} - BCO 4 DMA+Zn – 20 ppm, iar pentru sase ore ca timp de tratare - v_{6-2} - BCO 4 K – 25 ppm; v_{6-7} - BCO 4 DMA+Zn – 20 ppm si v_{6-8} - BCO 2 DMA+Zn – 25 ppm;

- variantele martor cu seminte tratate cu apa distilata au prezentat mai putine plante aparute pe rând, in special pentru varianta la trei ore, la care plantele au avut si talie foarte mica. Variantele martor cu seminte tratate in solutie de acetat de zinc au condus la ambii timpi de tratare la un numar mare de plante pe rând (18, respectiv 19), cu talie mare;

- dupa patru saptamâni de dezvoltare a rasadurilor, variantele care au dat rezultate mai bune au fost urmatoarele, pentru fiecare dintre cei doi biostimulatori: **BCO 4 – 3 ore timp de tratare** - v_{3-1} - BCO 4 K – 20 ppm (20 plante cu 4 si 6 frunze/20 seminte, dar cu talie mai mica); v_{3-3} - BCO 4 K+Zn – 20 ppm (15 plante cu 6 frunze/20 seminte, dar cu talie mare); v_{3-7} - BCO 4 DMA+Zn – 20 ppm (20 plante cu 4 si 6 frunze/20 seminte, dar cu talie mai mica); **BCO 4 – 6 ore timp de tratare** - v_{6-2} - BCO 4 K – 25 ppm (20 plante cu 4 si 6 frunze/20 seminte, dar cu talie mica); v_{6-6} - BCO 2 DMA 25 ppm (19 plante cu 6 frunze/20 seminte, dar cu talie mare) si v_{6-7} - BCO 4 DMA+Zn – 20 ppm (20 plante cu 4 si 6 frunze/20 seminte, dar cu talie mare); **BCO 2 – 3 ore timp de tratare** - v_{3-1} - BCO 2 K – 20 ppm (19 plante cu 5-6 frunze/20 seminte, dar cu talie mica), v_{3-2} - BCO 2 K – 25 ppm si v_{3-3} - BCO 2 K+Zn – 20 ppm (15 plante cu 5-6 frunze/20 seminte, dar cu talie medie) si v_{3-8} - BCO 2 DMA – 25 ppm+Zn – 25 ppm (19 plante cu 5-6 frunze/20 seminte, dar cu talie medie) ; **BCO 2 – 6 ore timp de tratare** - v_{6-4} - BCO 2 K+Zn 25 ppm (19 plante cu 4 si 6 frunze/20 seminte, dar cu talie medie) si v_{6-7} - BCO 2 DMA+Zn – 20 ppm (18 plante cu 6 frunze/20 seminte, dar cu talie mare);

- tot dupa patru saptamâni, martorii cu seminte tratate cu apa distilata au prezentat, la trei ore, doar 10 plante cu 4 frunze si talie foarte mica, iar la sase ore, 16 plante cu 5-6 frunze, cu talie mare; martorii cu seminte tratate cu solutie de acetat de zinc au prezentat, la trei ore, 18 plante cu 4-6 frunze cu talie mare si la sase ore, 19 plante cu 4 frunze dar cu talie mai mica.

In concluzie, se observa ca biostimulatorul BCO 4 conduce la dezvoltarea mai rapida a plantelor (stadiul de 5-6 frunze), in special la semintele tratate timp de sase ore, iar ca sare de dimetilamina, plantele sunt in medie mai inalte. Sarea de potasiu inregistreaza valori mai mari ale taliei plantelor doar la dilutia de 20 ppm; acelasi efect se remarca si la biostimulatorul BCO 2, desi numarul plantelor cu 5 si 6 frunze este mai mic, mai ales la variantele tratate sase ore. Si aici, sarea de dimetilamina conduce la plante in medie mai inalte, la fel si variantele tratate cu dilutia de 20 ppm.

Martorul tratat cu apa distilata se comporta mai bine la sase ore, desi numarul de plante este inferior majoritatii variantelor tratate, iar martorul tratat cu solutie de acetat de zinc se comporta mai bine doar la trei ore timp de tratare, la sase ore se observa un ritm mai lent de dezvoltare a plantelor.

Dupa trei tratamente efectuate la tomatele cultivate in câmp s-a urmarit dezvoltarea plantelor in ceea ce privește talia, numarul mediu de fructe, dar s-a masurat și diametrul mediu al fructelor la cele patru etaje de pe planta (tabel 4.). Se observa un numar mai mare de flori, respectiv de fructe legate la cele patru etaje permise la fiecare planta la variantele tratate cu BCO 4, cu un numar usor mai mare la variantele care au avut si adaos de sare de zinc. Cu toate ca cel de-al doilea biostimulator a obtinut valori mai mici in ceea ce priveste numarul de fructe legate, ele au fost oricum superioare martorilor considerati.

Din cele doua dilutii folosite, cea de 20 ppm a dat rezultate mai bune, atât la variantele fara adaos de sare de zin comparativ cu variantele tratate cu dilutia de 25 ppm cât si comparativ cu martorii. Biostimulatorul BCO 2 a dus la plante mai uniforme in ceea ce priveste talia si chiar usor mai inalte la cele mai multe dintre variante.

Variantele au fost asezate randomizat, in câte trei repetitii pentru fiecare varianta de tratare, cu câte cinci plante la fiecare repetitie. Pentru obtinerea unor rezultate concludente, variantele au fost separate de câte un rând de plante tampon, care nu au fost tratate sau masurate.

Observațiile privind producția s-au facut separat pentru primele doua etaje (tabel 5), apoi pentru etajele 3 și 4 (tabel 6), măsurându-se producția medie pe planta (g) și producția medie in tone/hectar. In final s-au facut observatii asupra productiei totale a celor patru etaje pentru fiecare varianta (tabel 7).

La etajele I și II s-au obținut cele mai mari diferențe între martor și variantele tratate.

Tabel 3

Influenta tratamentelor cu biostimulatori cu sau fara adaos de zinc asupra inradacinarii si dezvoltarii rasadurilor

Nr. crt.	Varianta	7 zile								14 zile							
		3 ore				6 ore				3 ore				6 ore			
		2 fr.	4 fr.	5 fr.	Talie	2 fr.	4 fr.	5 fr.	Talie	2 fr.	4 fr.	5 fr.	Talie	2 fr.	4 fr.	5 fr.	Talie
1	BCO 4 K – 20 ppm	20	-	-	3.25	19	-	-	3.5	-	20	-	6.5	-	19	-	6.25
2	BCO 4 K – 25 ppm	20	-	-	4	20	-	-	4.5	-	20	-	7	2	18	-	4.25
3	BCO 4 K+Zn –20 ppm	15	-	-	5	14	-	-	4	-	15	-	7.5	-	15	-	6.25
4	BCO 4 K+Zn –25 ppm	12	-	-	4	19	-	-	3.75	3	10	-	6	-	19	-	6.25
5	BCO 4 DMA – 20 ppm	14	-	-	4	18	-	-	3.5	16	-	-	5.5	-	18	-	5.75
6	BCO 4 DMA – 25 ppm	18	-	-	4.25	19	-	-	3.75	-	18	-	6.75	-	19	-	6
7	BCO 4 DMA+Zn –20 ppm	20	-	-	5	20	-	-	4.5	-	20	-	8	-	20	-	7.5
8	BCO 4 DMA+Zn –25 ppm	18	-	-	4.25	19	-	-	4.5	-	18	-	6.75	-	19	-	7
9	BCO 2 K – 20 ppm	19	-	-	3.5	18	-	-	3.25	-	19	-	6.5	-	18	-	6
10	BCO 2 K – 25 ppm	20	-	-	4.5	5	-	-	1	-	20	-	7.5	8	-	-	1.5
11	BCO 2 K+Zn –20 ppm	18	-	-	3.5	17	-	-	3	-	18	-	6.75	-	17	-	5.5
12	BCO 2 K+Zn –25 ppm	19	-	-	4	19	-	-	4.5	2	17	-	6.5	-	19	-	7.5
13	BCO 2 DMA – 20 ppm	17	-	-	3	17	-	-	3.5	2	15	-	4	2	15	-	6
14	BCO 2 DMA – 25 ppm	14	-	-	4	15	-	-	2.75	-	14	-	7.25	-	16	-	5.75
15	BCO 2 DMA+Zn –20 ppm	18	-	-	2.5	18	-	-	3.25	-	18	-	5.75	-	18	-	6.5
16	BCO 2 DMA+Zn –25 ppm	19	-	-	3.5	20	-	-	5	-	19	-	6	-	20	-	7.5
17	Martor apa	6	-	-	1.25	16	-	-	4	10	-	-	2.75	-	16	-	6.75
18	Martor sare de zinc	18	-	-	4.5	19	-	-	3.5	-	18	-	6.75	-	19	-	6

Nr. crt.	Varianta	21 zile								28 zile							
		3 ore				6 ore				3 ore				6 ore			
		2 fr.	4 fr.	5 fr.	Talie	2 fr.	4 fr.	5 fr.	Talie	2 fr.	4 fr.	5-6 fr.	Talie	2 fr.	4 fr.	5-6 fr.	Talie
1	BCO 4 K – 20 ppm	-	20	-	8.5	-	19	-	10.5	-	4	16	12.5	-	7	12	14.5
2	BCO 4 K – 25 ppm	-	20	-	10.25	2	18	-	7.25	-	5	13	14	-	1	19	10
3	BCO 4 K+Zn –20 ppm	-	-	15	12	-	15	-	9	-	-	15	18	-	-	15	15
4	BCO 4 K+Zn –25 ppm	-	14	-	9	-	19	-	9	-	-	14	12.5	-	19	-	11.5
5	BCO 4 DMA – 20 ppm	-	16	-	8.75	-	18	-	8.5	-	16	-	13	-	-	18	12
6	BCO 4 DMA – 25 ppm	-	18	-	9.75	-	19	-	10.75	-	18	-	14.5	-	-	19	15.5
7	BCO 4 DMA+Zn –20 ppm	-	20	-	9.5	-	20	-	11	-	6	14	13.75	-	3	17	15.5
8	BCO 4 DMA+Zn –25 ppm	-	18	-	9.25	-	19	-	9.5	-	18	-	12	-	19	-	12.5
9	BCO 2 K – 20 ppm	-	19	-	9.75	-	18	-	10	-	-	19	11.5	-	3	15	14.5
10	BCO 2 K – 25 ppm	-	20	-	11.5	-	8	-	2.25	-	5	15	13.75	-	8	-	4.5
11	BCO 2 K+Zn –20 ppm	-	18	-	11	-	17	-	9	-	3	15	14	-	4	13	14
12	BCO 2 K+Zn –25 ppm	-	19	-	9	-	19	-	11.5	-	19	-	11	-	3	16	14
13	BCO 2 DMA – 20 ppm	-	17	-	7.5	-	17	-	10	-	7	10	10.5	-	2	15	14.5
14	BCO 2 DMA – 25 ppm	-	14	-	10.75	-	16	-	10	-	6	8	15	-	2	14	14.5
15	BCO 2 DMA+Zn –20 ppm	-	18	-	9.25	-	18	-	10	-	4	14	12	-	-	18	15.5
16	BCO 2 DMA+Zn –25 ppm	-	19	-	9.25	-	20	-	10.75	-	-	19	14	-	20	-	14.5
17	Martor apa	10	-	-	4	-	16	-	11.5	-	10	-	6.5	-	-	16	15.5
18	Martor sare de zinc	-	17	1	10.5	-	19	-	10	-	8	10	14.5	-	19	-	12.5

Tabel 4

Observații privind talia plantelor, numărul mediu de fructe pe etaje și diametrul lor mediu după trei tratamente

Var.	R ₁						R ₂						R ₃						Medie					
	Talie cm	Nr fructe pe etaj				φ cm	Talie cm	Nr fructe pe etaj				φ cm	Talie cm	Nr fructe pe etaj				φ cm	Talie cm	Nr flori/fructe pe etaj				φ cm
		1	2	3	4			1	2	3	4			1	2	3	4			1	2	3	4	
m_{apa}	102	3	2	3	3	3.5	105	3.3	1	1	1	4.0	108	2.3	1	1	-	4.2	105	2.9	1.3	1.7	1.3	3.9
m_{Zn}	113	4	1	3	4	3.9	110	3.6	2	3	2	4.4	119	3.3	2	1	1	4.3	114	3.7	1.7	2.3	2.3	4.2
V₁	121	3	2.5	2	1	5.2	123	3	3	1	2	5.6	125	3.5	2.3	2	2	5.0	123	3.2	2.7	1.7	1.7	5.3
V₂	118	2.6	3.3	2	1	5.0	119	2	3	2	2	5.3	121	2.3	3	1	2	4.7	119.3	2.3	3.1	1.7	1.7	5.0
V₂	123	3.5	3	1	2	5.4	124	3	4	1	1	5.9	124	3.3	3.5	2	1	5.1	123.6	3.3	3.5	1.3	1.3	5.5
V₄	121	4	2	1	2	5.2	122	4	3	2	1	5.5	123	3	2.6	1	1.5	5.0	122	3.7	2.5	1.3	1.5	5.2
V₅	123	3	2.7	2	2	4.8	125	3	2.3	1	2	5.1	123	2.5	3	1.5	2	4.5	123.6	2.8	2.7	1.5	2	4.8
V₆	120	3.3	2.3	2	1	4.6	122	4	2	1	-	4.9	122	3	1	2	1.5	4.2	121.3	3.4	1.8	1.3	1.7	4.6
V₇	124	3.6	2.5	1.5	2	5.0	126	5	2	1.5	1	5.3	128	4.3	2.5	1	1.5	5.1	126	4.3	2.3	1.3	1.5	5.1
V₈	122	3.3	2	1	3	4.7	123	4	2	1	2	5.2	125	4.5	2	2	2	4.4	123.3	3.9	2	1.3	2.3	4.8
V₉	124	2.7	3	2	1	5.0	125	3	3	2	1	5.5	125	3.3	2.6	2	2	5.3	124.6	3	2.9	2	1.3	5.3
V₁₀	121	2.3	2.7	1.5	-	4.8	122	3	2	1.5	2	5.4	123	2.5	2.3	2	1.5	4.6	122	2.6	2.3	1.7	1.2	4.9
V₁₁	125	3	3.5	2	2	5.6	126	4	4	2	1	5.8	126	3.5	4	1	1	5.3	125.6	3.5	3.8	1.7	1.3	5.6
V₁₂	123	2.5	2	2	2	5.4	124	3	3	1	2	5.5	124	3	3.3	2	1	5.0	123.6	2.8	2.8	1.7	1.7	5.3
V₁₃	123	3	2.5	2.5	2	4.8	124	3	3.5	2	2	5.4	128	3	3	2	2	4.7	125	3	3	2.2	2	5.0
V₁₄	120	2.5	2.3	2	1	5.0	121	2	3	2	1	5.1	124	2	3	2	-	5.1	121.6	2.2	2.8	2	0.7	5.1
V₁₅	123	3.3	2.5	3	1	5.4	125	4	3	3	1	5.3	126	4.3	2.6	2	2	5.5	124.6	3.9	2.7	2.7	1.3	5.4
V₁₆	121	3	2	2	2	5.2	123	3	2.3	2	1	5.0	123	4	3	1.5	1.3	5.3	122.3	3.3	2.4	1.8	1.4	5.2

m_{apa}	Martor apa distilata	V₁	BCO 4 K – 20 ppm	V₉	BCO 2 K – 20 ppm
m_{Zn}	Martor sare de zinc	V₂	BCO 4 K – 25 ppm	V₁₀	BCO 2 K – 25 ppm
		V₂	BCO 4 K+Zn –20 ppm	V₁₁	BCO 2 K+Zn –20 ppm
		V₄	BCO 4 K+Zn –25 ppm	V₁₂	BCO 2 K+Zn –25 ppm
		V₅	BCO 4 DMA – 20 ppm	V₁₃	BCO 2 DMA – 20 ppm
		V₆	BCO 4 DMA – 25 ppm	V₁₄	BCO 2 DMA – 25 ppm
		V₇	BCO 4 DMA+Zn –20 ppm	V₁₅	BCO 2 DMA+Zn –20 ppm
		V₈	BCO 4 DMA+Zn –25 ppm	V₁₆	BCO 2 DMA+Zn –25 ppm

Tabel 5

Observații privind producția la recoltarea etajelor I și II la tomate în câmp

Var.	Producție medie (g/planta)				Producție medie (t/ha)			
	R ₁	R ₂	R ₃	Medie	R ₁	R ₂	R ₃	Medie
m_{apa}	981	820	778	859.67	39.24	28.8	22.3	30.11
m_{Zn}	1046	955	893	964.67	41.84	38.2	35.72	38.58
V₁	1860	1760	1385	1668.33	74.4	70.4	55.4	66.73
V₂	1530	1498	1030	1352.67	61.2	59.92	41.2	54.11
V₂	1993	1869	1776	1879.33	79.72	74.76	71.04	75.17
V₄	1834	1668	1690	1730.67	73.36	66.72	67.6	69.23
V₅	1298	1176	1064	1179.33	51.92	47.04	42.56	47.17
V₆	1117	1062	1532	1237	44.68	42.48	61.28	49.48
V₇	1104	995	893	997.33	44.16	39.8	35.72	39.89
V₈	1164	1142	970	1092	46.56	45.68	38.8	43.68
V₉	1265	1104	962	1110.33	50.6	44.16	38.48	44.41
V₁₀	1037	868	1048	984.33	41.48	34.72	41.92	39.37
V₁₁	1322	1248	1196	1255.33	52.88	49.92	47.84	50.21
V₁₂	1266	1157	1008	1143.67	46.28	46.28	40.32	44.29
V₁₃	1025	1104	987	1038.67	41.0	44.16	39.48	41.55
V₁₄	994	896	1052	980.67	39.76	35.84	42.08	39.23
V₁₅	1188	1053	993	1078	47.52	42.12	39.72	43.12
V₁₆	1072	1045	948	1021.67	42.88	41.8	37.92	40.87

Datele privitoare la producția etajelor III și IV au înregistrat diferențe mai mici față de martori, dar toate variantele tratate au avut rezultate superioare acestora.

Tabel 6

Observații privind producția la recoltarea etajelor III și IV la tomate în câmp

Var.	Producție medie (g/planta)				Producție medie (t/ha)			
	R ₁	R ₂	R ₃	Medie	R ₁	R ₂	R ₃	Medie
m_{apa}	587	612	630	609.67	23.48	24.48	25.2	24.39
m_{Zn}	680	721	706	702.33	27.2	28.84	28.24	28.09
V₁	825	1021	984	943.33	33.0	40.84	39.36	37.73
V₂	689	897	905	830.33	27.56	35.88	36.2	33.21
V₃	844	1036	878	919.33	33.76	41.44	35.12	36.77
V₄	812	901	887	866.67	32.48	36.04	35.48	34.67
V₅	786	815	822	807.67	31.44	32.6	32.88	32.31
V₆	774	841	829	814.67	30.96	33.64	33.16	32.59
V₇	832	916	864	870.67	33.28	36.64	34.56	34.83
V₈	807	913	892	870.67	32.28	36.52	35.68	34.83
V₉	771	816	797	794.67	30.84	32.64	31.88	31.79
V₁₀	725	805	736	755.33	29.0	32.2	29.44	30.21
V₁₁	824	854	902	860	32.96	34.16	36.08	34.4
V₁₂	768	889	836	831	30.72	35.56	33.44	33.24
V₁₃	624	677	689	663.33	24.96	27.08	27.56	26.53
V₁₄	633	662	706	647.5	25.32	26.48	28.24	25.9
V₁₅	645	597	692	644.67	25.8	23.88	27.68	25.79
V₁₆	582	648	727	652.33	23.28	25.92	29.08	26.09

Producția medie pe planta a înregistrat la fel valori mai mari la variantele tratate, diferențiat pentru cei doi biostimulatori: BCO-4 a dat din nou rezultate mai bune, la ambele diluții, cu sau fara adaos de sare de zinc, față de BCO-2, dar și ultimul biostimulator a condus la rezultate superioare martorilor. Totodată, sarea de potasiu a dus la obținerea unor producții mai mari decât sarea de dimetilamina, atât la primele cât și la ultimele două etaje.

S-a calculat în final și producția totală la tomate în câmp în tone/ha, ca medie a celor trei repetiții, considerând o suprafață cultivată cu 40 000 plante/ha.

Tabel 7

Producția totală la tomate în câmp în funcție de tratamentul aplicat - tone/ha (la 40 000 plante / ha)

Varianta	Producția totală (t/ha)			
	R ₁	R ₂	R ₃	Medie
m _{apa}	62.72	53.28	47.5	54.5
m _{zn}	69.04	67.04	63.96	66.67
V ₅	107.4	111.24	94.76	104.46
V ₄	88.76	95.8	77.4	87.32
V ₂	113.48	116.2	106.16	111.94
V ₄	105.84	102.76	103.08	103.9
V ₅	83.36	79.64	75.44	79.48
V ₆	75.64	76.12	94.44	82.07
V ₇	77.44	76.44	70.28	74.72
V ₈	78.84	82.2	74.48	78.51
V ₃	81.44	76.8	70.36	76.2
V ₂	70.48	66.92	71.36	69.58
V ₁₁	85.84	84.08	83.92	84.61
V ₁₂	77.0	81.84	73.76	77.53
V ₁₃	65.96	71.24	67.04	68.08
V ₁₄	65.08	62.32	70.32	65.13
V ₁₅	73.32	66.0	67.4	68.91
V ₁₆	66.16	67.72	67.0	66.96

Se observa creșteri semnificative ale producției la variantele tratate, atât față de martori cât și față de capacitatea de producție a soiului, de 70 – 90 t/ha. O singură variantă tratată, v₁₄ - BCO 2 DMA – 25 ppm a înregistrat o producție mai mică decât martorul tratat cu soluție de sare de zinc, dar superioară martorului tratat cu apă distilată.

Influența diferiților factori considerați s-a apreciat prin calcul statistic, utilizând metoda analizei variantei. S-au utilizat câte trei repetiții pentru fiecare variantă iar factorii considerați au fost:

Factorul A – Biostimulatorul utilizat cu două graduari :

a₁ – BCO 4

a₂ – BCO 2

Factorul B – Forma de aplicare (conditionare) cu patru graduari:

b₁- sare de K

b₂- sare de K + acetat de zinc 5 ppm

b₃- sare de DMA

b₄- sare de DMA + acetat de zinc 5 ppm

Factorul C- Diluția cu patru graduari:

c₁- apă distilată

c₂- acetat de zinc 5 ppm

c₃- 20 ppm

c₄- 25 ppm

Tabel 8

Influența biostimulatorului aplicat asupra producției totale

Biostimulator	Productia medie t/ha	% față de martor	Diferențe	Semnificație
BCO 2	72.12	79.86	- 18.18	
BCO 4	90.3	100.0	0.0	00
DL 5% : 3,0 t/ha DL 1% : 6,9 t/ha DL 0.1 % : 22,0 t/ha				

Tabel 9

Influența formei de conditionare a biostimulatorului asupra producției totale

Forma de conditionare	Productia medie t/ha	% față de martor	Diferențe	Semnificație
sare K + acetat Zn	77,5	106,90	5,0	xxx
sare K	72,5	100,00	martor	
sare DMA	67,3	92,83	- 5,2	000
sare DMA + acetat Zn	66,4	91,59	- 6,1	000
DL 5% : 2,0 t/ha DL 1% : 2,9 t/ha DL 0.1 % : 4,0 t/ha				

Tabel 10

Influența dilutiei asupra producției totale față de variantele fără biostimulator

Dilutie / martori	Productia medie t/ha	% față de martor	Diferențe	Semnificație
20 ppm	83,6	153,39	29,1	xxx
25 ppm	79,0	144,95	24,5	xxx
acetat de zinc 5 ppm	66,7	122,39	12,2	xxx
apa distilata	54,5	100,0	martor	
DL 5% : 2,2 t/ha DL 1% : 2,9 t/ha DL 0.1 % : 3,8 t/ha				

Tabel 11

Influența interacțiunii dintre biostimulator și forma de conditionare asupra producției totale

Biostimulator	Forma de conditionare	Productia medie t/ha	% față de martor	Diferențe	Semnificație
BCO 4	sare K + acetat Zn	84,3	107,80	6,1	xx
BCO 4	sare K	78,2	100,00	martor	
BCO 2	sare K + acetat Zn	70,8	90,54	-7,4	000
BCO 4	sare DMA	70,7	90,41	-7,5	000
BCO 4	sare DMA + acetat Zn	68,6	87,72	-9,6	000
BCO 2	sare K	66,7	85,29	-11,5	000
BCO 2	sare DMA + acetat Zn	64,3	82,23	-13,9	000
BCO 2	sare DMA	63,8	81,59	-14,4	000
DL 5% : 3,5 t/ha DL 1% : 5,0 t/ha DL 0.1 % : 7,0 t/ha					

Tabel 12

Influența interacțiunii dintre biostimulator și diluție asupra producției totale

Biostimulator	Diluție	Productia medie t/ha	% față de martor	Diferențe	Semnificații
BCO 2	apa distilata	92,7	170,09	38,2	xxx
BCO 2	20 ppm	87,9	161,28	33,4	xxx
BCO 2	acetat Zn 5 ppm	74,5	136,70	20,0	xxx
BCO 2	25 ppm	70,0	128,44	15,5	xxx
BCO 4	20 ppm	66,7	122,39	12,2	xxx
BCO 4	25 ppm	66,7	122,39	12,2	xxx
BCO 4	apa distilata	54,5	100,00	martor	
BCO 4	acetat Zn 5 ppm	54,5	100,00	0,0	
DL 5% : 3,8 t/ha DL 1% : 5,1 t/ha DL 0.1 % : 6,6 t/ha					

Tabel 13

Influența interacțiunii dintre forma de conditionare și diluție asupra producției totale

Forma de conditionare	Diluție	Productia medie t/ha	% față de martor	Diferențe	Semnificații
sare K + acetat Zn	20 ppm	49,1	179,85	21,8	xxx
sare K + acetat Zn	25 ppm	45,5	166,30	18,1	xxx
sare K	20 ppm	45,2	165,57	17,9	xxx
sare K	25 ppm	39,2	143,59	11,9	xx
sare DMA	25 ppm	37,0	135,53	9,7	xx
sare DMA	20 ppm	36,9	135,16	9,6	xx
sare DMA + acetat Zn	25 ppm	36,4	133,33	9,1	xx
sare DMA + acetat Zn	20 ppm	35,9	131,50	8,6	xx
sare K + acetat Zn	acetat Zn 5 ppm	33,3	121,98	6,0	x
sare DMA + acetat Zn	acetat Zn 5 ppm	33,3	121,98	6,0	x
sare DMA	acetat Zn 5 ppm	33,3	121,98	6,0	x
sare K	acetat Zn 5 ppm	33,3	121,98	6,0	x
sare DMA + acetat Zn	apa distilata	27,3	100,00	0,0	
sare K + acetat Zn	apa distilata	27,3	100,00	0,0	
sare K	apa distilata	27,3	100,00	martor	
sare DMA	apa distilata	27,3	100,00	0,0	
DL 5% : 4,3 t/ha DL 1% : 5,8 t/ha DL 0.1 % : 7,7 t/ha					

Tabel 14

Influența interacțiunii dintre biostimulator, forma de conditionare și diluție asupra producției totale

Biostim.	Forma de conditionare	Diluție	Productia medie t/ha	% față de martor	Diferențe	Semnificație
BCO 4	sare K + acetat Zn	20 ppm	111,9	205,32	57,4	xxx
BCO 4	sare K	20 ppm	104,5	191,74	50,0	xxx
BCO 4	sare K + acetat Zn	25 ppm	103,9	190,64	49,4	xxx
BCO 4	sare K	25 ppm	87,3	160,18	32,8	xxx
BCO 2	sare K + acetat Zn	20 ppm	84,6	155,23	30,1	xxx

BCO 4	sare DMA	25 ppm	82,1	150,64	27,6	xxx
BCO 4	sare DMA	20 ppm	79,5	145,87	25,0	xxx
BCO 4	sare DMA + acetat Zn	25 ppm	78,5	144,04	24,0	xxx
BCO 2	sare K + acetat Zn	25 ppm	77,5	142,20	23,0	xxx
BCO 2	sare K	20 ppm	76,2	139,82	21,7	xxx
BCO 4	sare DMA + acetat Zn	20 ppm	74,7	137,06	20,2	xxx
BCO 2	sare K	25 ppm	69,6	127,71	15,1	xxx
BCO 2	sare DMA + acetat Zn	20 ppm	68,9	126,42	14,4	xxx
BCO 2	sare DMA	20 ppm	68,1	124,95	13,6	xxx
BCO 2	sare DMA + acetat Zn	25 ppm	67,0	122,94	12,5	xx
BCO 2	sare DMA + acetat Zn	acetat Zn 5 ppm	66,7	122,39	12,2	xx
BCO 2	sare DMA	acetat Zn 5 ppm	66,7	122,39	12,2	xx
BCO 2	sare K + acetat Zn	acetat Zn 5 ppm	66,7	122,39	12,2	xx
BCO 2	sare K	acetat Zn 5 ppm	66,7	122,39	12,2	xx
BCO 4	sare DMA + acetat Zn	acetat Zn 5 ppm	66,7	122,39	12,2	xx
BCO 4	sare DMA	acetat Zn 5 ppm	66,7	122,39	12,2	xx
BCO 4	sare K + acetat Zn	acetat Zn 5 ppm	66,7	122,39	12,2	xx
BCO 4	sare K	acetat Zn 5 ppm	66,7	122,39	12,2	xx
BCO 2	sare DMA	25 ppm	65,9	120,92	11,4	xx
BCO 2	sare DMA + acetat Zn	apa distilata	54,5	100,0	0,0	
BCO 2	sare DMA	apa distilata	54,5	100,0	0,0	
BCO 2	sare K + acetat Zn	apa distilata	54,5	100,0	0,0	
BCO 2	sare K	apa distilata	54,5	100,0	0,0	
BCO 4	sare DMA + acetat Zn	apa distilata	54,5	100,0	0,0	
BCO 4	sare DMA	apa distilata	54,5	100,0	0,0	
BCO 4	sare K + acetat Zn	apa distilata	54,5	100,0	0,0	
BCO 4	sare K	apa distilata	54,5	100,0	martor	
DL 5% : 7,6 t/ha						
DL 1% : 10,1 t/ha						
DL 0.1 % : 13,2 t/ha						

CONCLUZII Coordonator – studii biologice tomate

A. In cazul biostimulatorilor aplicati ca saruri de potasiu, cu sau fara adaus de zinc, s-au evidentiat urmatoarele concluzii:

1. Semintele tratate timp de trei ore cu ambele dilutii ale biostimulatorilor au inregistrat un procent usor mai mare de germinare comparativ cu cele tratate timp de 6 ore;

2. BCO-4 K, in ambele dilutii, a avut un efect mai bun asupra facultatii germinative, atât la semintele tratate trei ore cât si la cele tratate timp de sase ore;

3. Solutia de acetat de zinc adaugata a condus la dezvoltarea treptata a plantulelor, existând in acelasi timp proportii echilibrate ale tuturor stadiilor de dezvoltare;

B. In cazul biostimulatorilor aplicati ca saruri de dimetilamina, cu sau fara adaus de zinc, s-au evidentiat urmatoarele concluzii:

1. Variantele cu seminte tratate timp de trei ore cu cele doua dilutii ale biostimulatorilor au avut un procent de seminte germinate usor mai mare decât variantele cu seminte tratate timp de sase ore;

2. Biostimulatorul BCO-4 DMA, in ambele dilutii, a avut un efect mai bun asupra facultatii germinative la tratamentul timp de trei ore, in schimb BCO-2 DMA a condus la rezultate mai bune pentru variantele tratate sase ore;

3. Solutia de sare de zinc adaugata a condus la o dezvoltare graduala a plantulelor comparativ cu variantele tratate doar cu biostimulatori, la care s-a inregistrat o crestere mai rapida a plantulelor la aproape toate variantele;

4. Variantele tratate cu biostimulatori si sare de zinc au condus la procente mai mari de seminte germinate, chiar daca ulterior plantulele s-au dezvoltat mai incet.

C. La experimentul privind inradacinarea si dezvoltarea rasadurilor se observa ca biostimulatorul BCO 4 conduce la dezvoltarea mai rapida a plantelor (stadiul de 5-6 frunze), in special la semintele tratate timp de sase ore, iar ca sare de dimetilamina, plantele sunt in medie mai inalte. Sarea de potasiu inregistreaza valori mai mari ale taliei plantelor doar la dilutia de 20 ppm; acelasi efect se remarca si la biostimulatorul BCO 2, desi numarul plantelor cu 5 si 6 frunze este mai mic, mai ales la variantele tratate sase ore. Si aici, sarea de dimetilamina conduce la plante in medie mai inalte, la fel si variantele tratate cu dilutia de 20 ppm.

D. Biostimulatorii aplicati la tomate in cultura de câmp au condus la productii mai mari comparativ cu martorul stropit cu apa distilata dar si comparativ cu varianta tratata cu solutie de acetat de zinc 5 ppm;

1. Dintre cei doi biostimulatori considerati, cele mai bune rezultate s-au obtinut folosind BCO-4, urmat de BCO-2;

2. Dilutia care a dus la productii mai mari a fost 20 ppm, urmata de 25 ppm ;

3. Adaosul de sare de zinc solutie 5 ppm a sporit productiile la toate variantele la care a insotit tratamentul cu biostimulator, iar martorul tratat doar cu aceasta solutie a avut de asemenea productii mai mari decât martorul stropit cu apa distilata;

4. Interactiunile dintre factorii de variatie luati in calcul au stabilit urmatoarele combinatii care au dat cele mai bune rezultate: BCO 4 sare K + acetat Zn 20 ppm; BCO 4 sare K 20 ppm si BCO 4 sare K + acetat Zn 25 ppm.

BIBLIOGRAFIE Coordonator – studii biologice tomate

1. Bireescu L. si colab. – Researches regarding the stimulation of the physiological processes of germination, springing and plantlets growing. Lucrari stiintifice, vol.42, seria Agronomie, USAMV Iasi, 1999

2. Finck, A. – Fertilizers and fertilization Verlag Chemie Weinheim, 1982.

3. Garcia R.L. Hanway J.J. – Foliar Fertilization of Soybean During the seed filling Period. Agronomy Journal, vol.68, nr.7, 1976

4. Holloy L.K., Kookana S.R., Smith G.J. - Australian Journal of Experimental Agriculture, 46(10), 1323, 2006

5. Mansour F.A., si colab. – Effect of benzyladenine on growth pigments and productivity of soybean plants. Egyptian Journal of Physiological Science, 18, 2, 1994.

6. Oniscu C, Adina Dumitrascu, Anca Mocanu - Romanian Biotechnological Letters, 10(3), 2217, 2005

7. Oniscu C., Cilianu St., Dobrescu D. - Brevet RO 110060/1997.

8. Oniscu C., Bancila V. – Brevet RO nr. 109 348, 1995

9. Trofin Alina – Cercetari privind obtinerea si experimentarea de noi biostimulatori, Universitatea Tehnica "Gh. Asachi" Iasi. , 2003

Indicatori de rezultat generali si specifici

Indicatori generali:

Indicatori de rezultat	Denumirea indicatorilor	UM	Informatii despre indicator
	1. Număr de produse și tehnologii rezultate din activitatea de cercetare, bazate pe brevete, omologări sau inovații proprii.	Nr.	
	2. Număr de cereri de brevete depuse în urma proiectelor din care: a) Naționale b) EPO (Europa) c) USPTO (SUA) d) Triadice (Europa, SUA, Japonia)	Nr.	
	3. Număr de cereri de brevete acordate (în urma proiectelor) din care: a) Naționale b) EPO c) USPTO d) Triadice	Nr.	
	4. Număr de articole publicate în urma proiectelor, din care: a) în reviste indexate ISI b) în reviste indexate în alte baze de date internaționale recunoscute	Nr. 2	
	5. Număr de articole acceptate spre publicare în urma proiectelor, din care: a) în reviste indexate ISI b) în reviste indexate în alte baze de date internaționale recunoscute	Nr. 2	
	6. Număr de produse transferabile		
	7. Număr de studii de necesitate publică din care: a) de interes național b) de interes regional c) de interes local	Nr.	
	8. Număr de IMM participante	%	
	9. Ponderea contribuției financiare private pe proiecte din care contribuție financiară directă	%	
	10. Numărul mediu de poziții echivalente cu normă întreagă pe proiect, din care: a) doctoranzi b) postdoctorat	Nr.	

	11. Mobilități din care internaționale	Lună x-om	
	12. Valoarea investițiilor în echipamente pentru proiecte	Mii RON	
	13. Rata de succes în depunerile de proiecte	%	
	14. Număr rețele de cercetare susținute	Nr.	

Indicatorii specifici fiecărei direcții de cercetare:

Domeniul de cercetare	Denumirea indicatorului	Numarul	Informatii despre indicator
DC 1 Tehnologiile societății informaționale	➤ Nr. de tehnologii IT performante ➤ Nr. tehnologii suport pentru comunicatii; ➤ Nr. metode/sisteme de inteligența artificială; ➤ Nr. produse nanoelectronice și fotonice; ➤ Nr. nano- și microsiseme		
DC 2: Energie	➤ Nr. concepte de utilizare de noi surse energetice ➤ Nr. de tehnologii de reducere a pretului în domeniul energetic ➤ Nr. de tehnologii/produse în domeniul securității energetice		
DC 3: Mediu	➤ Nr. de sisteme și tehnologii energetice durabile ➤ Nr. de tehnologii curate de produs și proces pentru reducerea poluării mediului (green chemistry) Din care: în transporturi ➤ Nr. de tehnologii eco-eficiente de valorificare a deșeurilor; ➤ Nr. concepte și tehnologii de consolidare a diversității biologice și ecologice; Nr. de metode și soluții tehnice în domeniul amenajării teritoriului		
DC 4: Sănătate	➤ Nr. concepte/studii ale mecanismelor de adaptare ale organismului; ➤ Nr. metode pe baze moderne de investigație în medicină; ➤ Nr. terapii moderne; Nr. de metode de prevenire și intervenționale la nivel național, arundate la spațiul european de operare		
DC 5: Agricultura, securitatea și siguranța alimentară	➤ Nr. de produse corespunzătoare principiilor dezvoltării durabile și securității alimentare, inclusiv alimente funcționale; ➤ Nr. de metodologii de detectare a reziduurilor și contaminanților din întreg lanțul alimentar		
DC 6: Biotehnologii	➤ Nr. de medicamente noi; ➤ Nr. protocoale de diagnostic și tratamente medicale;		

	➤ Nr.de tehnologii pentru producția de alimente cu siguranță maximă asupra sănătății umane; ➤ Nr.de tehnologii avansate in domeniul produselor • farmaceutice; • grupurilor biocatalitice; • noi enzime și microorganisme ➤ Nr. de sisteme bioinformatică		
DC 7: Materiale, procese și produse inovative	➤ Nr. de materiale avansate ➤ Nr.de tehnologii de reciclare a materialelor avansate ➤ Nr. de tehnologii avansate de conducere a proceselor industriale ➤ Nr. de tehnologii și produse mecanice de înaltă precizie și sisteme mecatronice ➤ Nr. de tehnologii nucleare ➤ Nr. de produse și tehnologii inovative destinate transporturilor și producției de automobile		
DC 8: Spațiu și securitate	➤ Nr. de aplicații spațiale integrate ➤ Nr. de tehnici aeronautice ➤ Nr. de tehnologii aerospațiale ➤ Nr. de tehnici pentru securitate		
DC 9: Cercetări socio-economice și umaniste	➤ Nr. de noi metode manageriale, de marketing și dezvoltare antreprenorială; ➤ Nr. de studii referitoare la calitatea educatiei si a ocuparii; ➤ Nr. de studii referitoare la capitalul uman, cultural și social; ➤ Nr.de tehnici de conservare a patrimoniului		

Nota:

La completarea acestor indicatori se va tine seama de domeniul de cercetare si de obiectivele proiectului.

Acesti indicatori se vor completa acolo unde este cazul.

Nr. Inreg.:

SE APROBA,	AVIZAT,
REPREZENTANT AUTORIZAT,	DIRECTOR ECONOMIC,
Rector, Prof.dr. Gerard Jitareanu	Ec. Mihai Gherghinoiu

Nr. Inreg.:

**PROCES VERBAL DE AVIZARE A LUCRARILOR
DE CERCETARE-DEZVOLTARE**

Comisia de avizare constituita de Coordonatorul contractului proiectului nr. 52-137/2008 prin decizia nr70./ din...25.04.2008 in cadrul etapei nr.2 care fac obiectul contractului nr 52 137/2008 incheiat cu USAMV "Ion Ionescu de la Brazi" Iasi, a constatat urmatoarele:

- a) Lucrarile executate corespund clauzelor contractuale;
- b) Toate documentele necesare efectuarii platii exista si sunt corect intocmite;
- c) Concluziile lucrarii, principalele rezultate obtinute si datele privind efectuarea cheltuielilor sunt prezentate in Raportul intermediar de activitate si in documentele sale insotitoare;
- d) Planificarea activitatilor si resurselor aferente realizarii etapei curente in derulare a proiectului, prezentata in Raportul intermediar de activitate, este corespunzatoare realizarii obiectivului propus si in concordanta cu prevederile contractului;

Comisia avizeaza **FAVORABIL** lucrarile si documentele si considera ca pot fi prezentate pentru evaluare la *CNMP – Programul 4 "Parteneriate in domeniile prioritare DOMENIUL 5*

COMISIA DE AVIZARE

FUNCTIA IN COMISIE	NUME SI PRENUME	SEMNATURA
PRESEDINTE	Prof. dr. Robu Teodor	
MEMBRI	Prof. dr. Ailincăi Costică	
	Prof. dr. Țenu Ioan	
	Prof. dr. Munteanu Neculai	
SECRETAR	Conf. dr. Brezuleanu Stejărel	

--	--	--

Nr. Inreg.:

PROCES VERBAL DE RECEPTIE A LUCRARILOR DE CERCETARE-DEZVOLTARE

Incheiat azi 27.11.2009 intre responsabilul □tiin□ific al partenerului P 1 Prof.dr.ing.Corneliu Oniscu si directorul proiectului Prof.Dr.ing.Robu contractor **Universitatea de Stiinte Agricole si Medicina Veterinara „Ion Ionescu de la Brad” Iasi** cu ocazia predarii lucrarilor efectuate in cadrul etapei nr. 2 care fac obiectul Acordului ferm de colaborare nr. 18101/05.12.2008; se constata urmatoarele:

- a) Lucrarile executate corespund clauzelor contractuale;
- b) Toate documentele necesare efectuarii platii exista si sunt corect intocmite;
- c) Concluziile lucrarii, principalele rezultate obtinute si datele privind efectuarea cheltuielilor se vor integra in Raportul intermediar de activitate si in documentele sale insotitoare de catre directorul de proiect.

Numele si prenumele, semnatura directorului de proiect	Numele si prenumele, semnatura Responsabilului de proiect al Partenerului 1
Prof. dr. Teodor Robu	Prof.dr.ing.Corneliu Oniscu

Nr. Inreg.:

PROCES VERBAL DE RECEPTIE A LUCRARILOR DE CERCETARE-DEZVOLTARE

Incheiat azi 27.11.2009 intre Directorul proiectului Robu Teodor, proiect nr. 52 137 si Responsabilul de proiect Pintilie Lucia din partea partenerului P2- Institutul National De Cercetare Dezvoltare Chimico-Farmaceutica-ICCF Bucuresti cu ocazia predarii lucrarilor efectuate de partenerul nr. 2, in cadrul etapei nr. 1, care fac obiectul Acordului ferm de colaborare nr. 18101/05.12.2008, incheiat cu Universitatea de Stiinte Agricole si Medicina Veterinara "Ion Ionescu de la Brad" Iasi, se constata urmatoarele:

- d) Lucrarile executate corespund clauzelor contractuale;
- e) Toate documentele necesare efectuarii platii exista si sunt corect intocmite;
- f) Concluziile lucrarii, principalele rezultate obtinute si datele privind efectuarea cheltuielilor se vor integra in Raportul intermediar de activitate si in documentele sale insotitoare de catre Conducatorul de proiect prin directorul de proiect.

Se enumera urmatoarele neconformitati si modul lor de rezolvare (daca este cazul)

--

DIRECTOR PROIECT	Responsabil de proiect al Partenerului P2- Institutul National De Cercetare Dezvoltare Chimico-Farmaceutica-ICCF Bucuresti
Prof. Dr. Robu Teodor	Dr.ing. Pintilie Lucia