



(10) 授权公告号 CN 113677204 B

(45) 授权公告日 2024. 03. 05

(21) 申请号 202080028335.8

(22) 申请日 2020.02.14

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113677204 A

(43) 申请公布日 2021.11.19

(30) 优先权数据
62/806,084 2019.02.15 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.10.12

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/CA2020/050197 2020.02.14

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/163964 EN 2020.08.20

(73) 专利权人 桑科能源股份有限公司
地址 加拿大艾伯塔省

(72) 发明人 M·费费尔 J·刘 Y·特拉佐诺
K·吴 Y·沈

(74) 专利代理机构 北京汇知杰知识产权代理有限公司 11587
专利代理师 杨巍 柴春玲

(51) Int.Cl.
A01N 43/90 (2006.01)
A01P 1/00 (2006.01)
A01P 3/00 (2006.01)
A01P 7/04 (2006.01)
C07D 487/22 (2006.01)

(56) 对比文件
WO 2009052638 A1, 2009.04.30
CN 1934944 A, 2007.03.28
CN 103601727 A, 2014.02.26

审查员 王廷廷

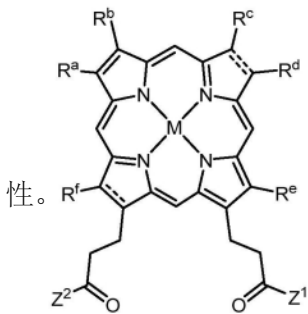
权利要求书3页 说明书61页

(54) 发明名称

原卟啉IX衍生物改善植物健康的用途

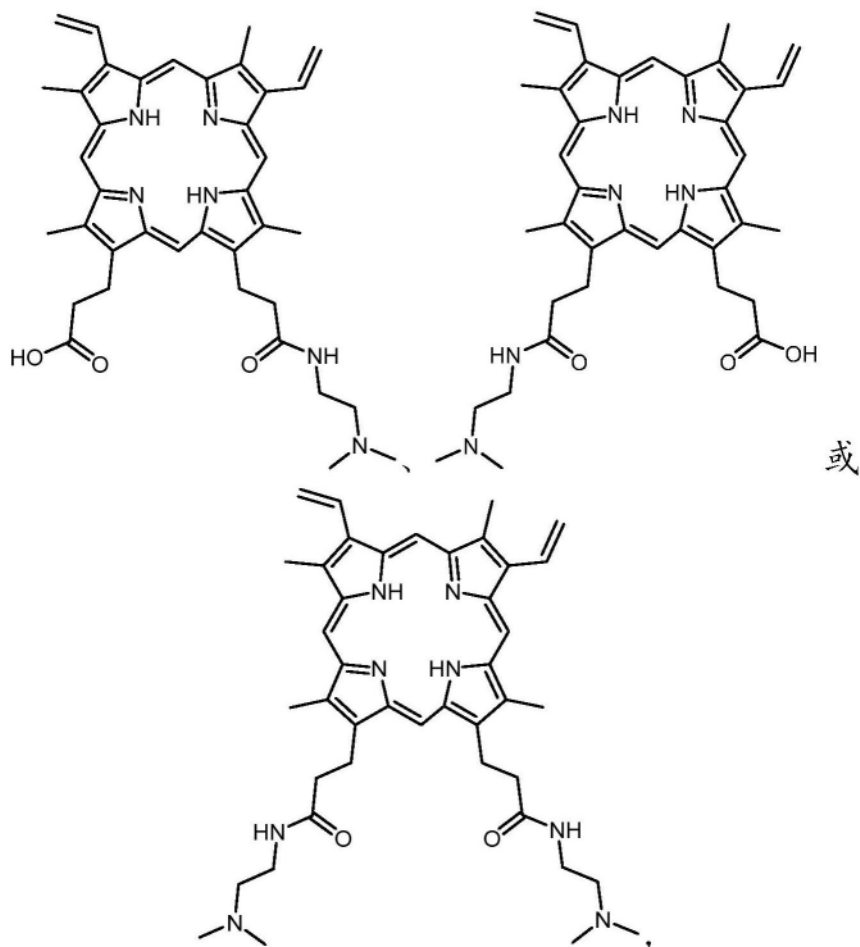
(57) 摘要

本文提供了通式I的化合物或其农业上可接受的盐。式I的化合物可用于改善植物的健康。例如,式I的化合物可用于抑制植物的微生物病原体、或增加植物对一种或多种非生物胁迫的抗



(I)

1. 下式化合物, 即:



或其农业上可接受的盐, 用于防止或抑制植物的真菌病原体的生长。

2. 用于防止或抑制植物的真菌病原体的生长的组合物, 所述组合物包含:

至少一种根据权利要求1所定义的化合物或其农业上可接受的盐; 以及
载液。

3. 根据权利要求2所述的组合物, 还包含螯合剂。

4. 根据权利要求3所述的组合物, 其中所述螯合剂包含至少一个羧酸基团或其农业上可接受的盐。

5. 根据权利要求3所述的组合物, 其中所述螯合剂包含至少两个羧酸基团或其农业上可接受的盐。

6. 根据权利要求3所述的组合物, 其中所述螯合剂包含至少一个氨基基团或其农业上可接受的盐。

7. 根据权利要求3所述的组合物, 其中所述螯合剂包含氨基羧酸化合物或其农业上可接受的盐。

8. 根据权利要求7所述的组合物, 其中所述氨基羧酸化合物包含氨基多元羧酸化合物或其农业上可接受的盐。

9. 根据权利要求3所述的组合物, 其中所述螯合剂选自自由以下所组成的组: 乙二胺四乙酸 (EDTA) 或其农业上可接受的盐、乙二胺N,N'-二琥珀酸 (EDDS) 或其农业上可接受的盐、亚

氨基二琥珀酸 (IDS) 或其农业上可接受的盐、以及它们的混合物。

10. 根据权利要求3所述的组合物, 其中所述螯合剂包括聚天冬氨酸或其农业上可接受的盐。

11. 根据权利要求3所述的组合物, 其中所述螯合剂为金属化的。

12. 根据权利要求3所述的组合物, 其中所述螯合剂为不含金属的。

13. 根据权利要求3所述的组合物, 还包含表面活性剂。

14. 根据权利要求13所述的组合物, 其中所述表面活性剂选自以下所组成的组: 乙氧基化醇、聚合物表面活性剂、脂肪酸酯、聚(乙二醇)、乙氧基化烷基醇、单甘油酯、烷基单甘油酯及它们的混合物。

15. 根据权利要求13所述的组合物, 其中所述表面活性剂包含式 $R^{15}-O-(CH_2CH_2O)_f-R^{16}$ 的聚(乙二醇),

其中:

R^{15} 和 R^{16} 各自独立地为 H、烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、CO(烷基) 或 CO(取代的烷基); 以及

f 为选自 1 至 100 的整数;

其中所述取代的烷基独立地被一个或多个 F、Cl、Br、I、羟基、烯基、CN 和 N_3 取代。

16. 根据权利要求15所述的组合物, 其中所述取代的烷基为甲基、乙烯基或 CO(甲基)。

17. 根据权利要求2所述的组合物, 还包含选自由矿物油、精油、植物油及其混合物所组成的组的油。

18. 根据权利要求17所述的组合物, 其中所述油包括选自由以下所组成的组的植物油: 椰子油、低芥酸菜籽油、大豆油、菜籽油、葵花油、红花油、花生油、棉籽油、棕榈油、米糠油及它们的混合物。

19. 根据权利要求17所述的组合物, 其中所述油包括选自由以下所组成的组的矿物油: 石蜡油、支化石蜡油、环烷油、芳族油及它们的混合物。

20. 根据权利要求17所述的组合物, 其中所述油包括聚- α -烯烃 (PAO)。

21. 根据权利要求2所述的组合物, 其中所述载液包括水。

22. 根据权利要求2所述的组合物, 其中所述载液包括水包油乳液。

23. 一种用于防止或抑制植物的真菌病原体的生长的方法, 所述方法包括:

向所述植物施用根据权利要求1所定义的化合物或其农业上可接受的盐、或根据权利要求2-22中任一项所定义的组合物; 以及

将所述植物暴露于光下。

24. 根据权利要求23所述的方法, 其中所述真菌病原体包括灰葡萄孢 (*Botrytis cinerea*)、茄链格孢 (*Alternaria solani*) 和币斑病菌 (*Sclerotinia homoeocarpa*) 中的至少一种。

25. 根据权利要求23所述的方法, 其中所述植物为非木本作物植物、木本植物或草坪草。

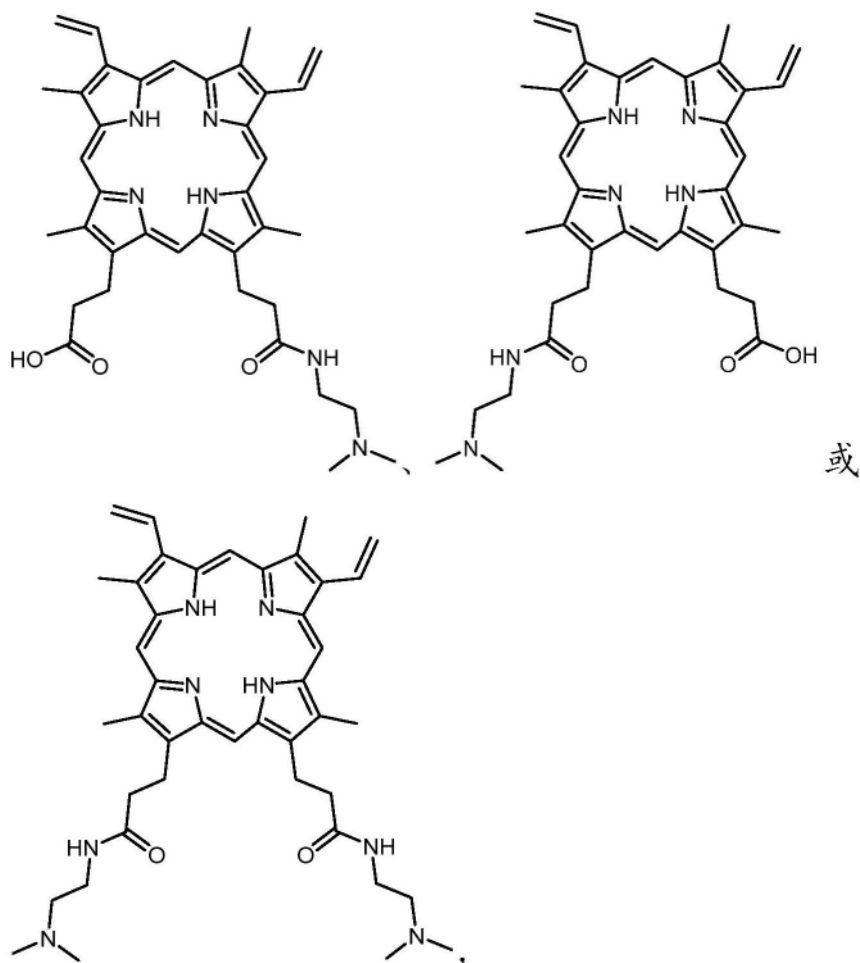
26. 根据权利要求25所述的方法, 其中所述植物为木本植物。

27. 根据权利要求26所述的方法, 其中所述木本植物为树木。

28. 一种用于防止或抑制植物的细菌病原体的生长的方法, 所述方法包括:

向所述植物施用组合物,所述组合物包括:

至少一种选自下式的化合物:



或其农业上可接受的盐,

螯合剂,其是氨基多羧酸化合物或其农业上可接受的盐;以及

载液;

以及

将所述植物暴露于光下。

29. 根据权利要求28所述的方法,其中所述螯合剂选自由以下所组成的组:乙二胺四乙酸(EDTA)或其农业上可接受的盐、乙二胺N,N'-二琥珀酸(EDDS)或其农业上可接受的盐、亚氨基二琥珀酸(IDS)或其农业上可接受的盐、以及它们的混合物。

30. 根据权利要求28所述的方法,其中所述螯合剂是EDTA。

31. 根据权利要求30所述的方法,其中所述细菌病原体包括革兰氏阴性菌。

32. 根据权利要求30所述的方法,其中所述细菌病原体包括解淀粉欧文氏菌(*Erwinia amylovora*)、地毯草黄单胞菌(*Xanthomonas axonopodis*)和大肠杆菌(*E. Coli*)中的至少一种。

原卟啉IX衍生物改善植物健康的用途

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求于2019年2月15日提交的美国临时申请No.62/806,084的优先权,出于所有目的将其内容通过引用全部纳入本文。

技术领域

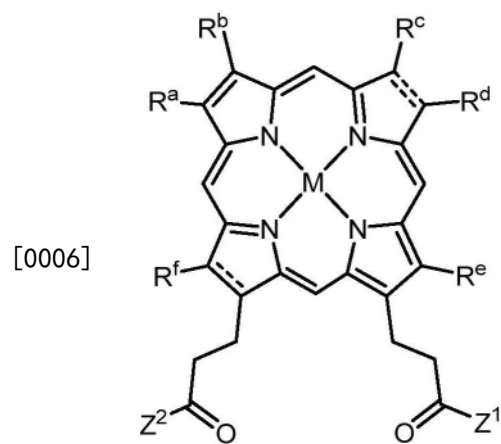
[0003] 本技术领域一般涉及光敏剂四吡咯化合物及其用于促进植物健康的用途。更具体地,本技术领域涉及改性原卟啉IX (PP IX) 化合物及其用于植物中微生物病原体如真菌病原体或细菌病原体的光动力学抑制的用途。改性的PP IX化合物还可用于增加植物中的非生物胁迫抗性或耐受性和/或作为杀虫剂以保护植物免受植物害虫的侵害。

背景技术

[0004] 微生物病原体的光动力学抑制涉及将光敏剂暴露于光以产生活性氧簇 (ROS), 例如单线态氧, 这可能对微生物病原体产生不利影响。现有的光动力学抑制技术和应用具有各种缺点。

发明内容

[0005] 在本说明书的一个方面,提供了具有式I的化合物:



式 I

[0007] 或其农业上可接受的盐,用于促进植物健康,

[0008] 其中:

[0009] Z¹和Z²各自独立地为OR¹或NR²R³;

[0010] R¹、R²和R³各自独立地为H、烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、烯基、取代的烯基、炔基或取代的炔基,其中:

[0011] 如果Z¹和Z²均为OR¹,则至少一个R¹不为H,

[0012] 如果Z¹和Z²均为NR²R³,则至少一个R³不为H;

[0013] 如果Z¹和Z²中的一个为OR¹并且Z¹和Z²中的另一个为NR²R³,则R¹和R³中的至少一个

不为H;

[0014] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为H、烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、烯基、取代的烯基、炔基或取代的炔基;

[0015] =====为单键或双键;

[0016] =====为单键或双键;以及

[0017] M为2H或金属物质,

[0018] 其中取代的烷基、取代的芳基、取代的烯基和取代的炔基独立地被一个或多个以下基团取代: $-X$ 、 $-R^B$ 、 $-O^-$ 、 $=O$ 、 $-OR^B$ 、 $-SR^B$ 、 $-S^-$ 、 $-NR^B_2$ 、 $Si(R^C)_3$ 、 $-N^+R^B_3$ 、 $-NR^B-(A1k)-NR^B_2$ 、 $-NR^B-(A1k)-N^+R^B_3$ 、 $-NR^B-(A1k)-OR^B$ 、 $-NR^B-(A1k)-OP(=O)(OR^B)(O^-)$ 、 $-NR^B-(A1k)-OP(=O)(OR^B)_2$ 、 $-NR^B-(A1k)-Si(R^C)_3$ 、 $-NR^B-(A1k)-SR^B$ 、 $-O-(A1k)-NR^B_2$ 、 $-O-(A1k)-N^+R^B_3$ 、 $-O-(A1k)-OR^B$ 、 $-O-(A1k)-OP(=O)(OR^B)(O^-)$ 、 $-O-(A1k)-OP(=O)(OR^B)_2$ 、 $-O-(A1k)-Si(R^C)_3$ 、 $-O-(A1k)-SR^B$ 、 $=NR^B$ 、 $-CX_3$ 、 $-CN$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-N=C=O$ 、 $-NCS$ 、 $-NO$ 、 $-NO_2$ 、 $=N_2$ 、 $-N_3$ 、 $-NHC(=O)R^B$ 、 $-OC(=O)R^B$ 、 $-NHC(=O)NR^B_2$ 、 $-S(=O)_2^-$ 、 $-S(=O)_2OH$ 、 $-S(=O)_2R^B$ 、 $-OS(=O)_2OR^B$ 、 $-S(=O)_2NR^B_2$ 、 $-S(=O)R^B$ 、 $-OP(=O)(OR^B)(O^-)$ 、 $-OP(=O)(OR^B)_2$ 、 $-P(=O)(OR^B)_2$ 、 $-P(=O)(O^-)_2$ 、 $-P(=O)(OH)_2$ 、 $-P(O)(OR^B)(O^-)$ 、 $-C(=O)R^B$ 、 $-C(=O)X$ 、 $-C(S)R^B$ 、 $-C(O)OR^B$ 、 $-C(O)O^-$ 、 $-C(S)OR^B$ 、 $-C(O)SR^B$ 、 $-C(S)SR^B$ 、 $-C(O)NR^B_2$ 、 $-C(S)NR^B_2$ 或 $-C(=NR^B)NR^B_2$;

[0019] 每个X独立地为卤素:F、Cl、Br或I;

[0020] 每个 R^B 独立地为H、烷基、芳基、芳烷基、杂环、烷氧基例如聚(乙烯氧基)、PEG或聚(亚甲基氧基)、封端的聚(乙烯氧基)、封端的PEG或封端的聚亚甲基氧基、或保护基团;

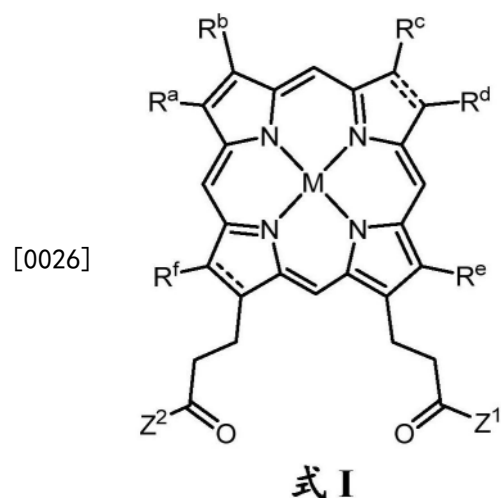
[0021] 所述封端的聚(乙烯氧基)、封端的PEG和封端的聚(亚甲基氧基)基团各自独立地被烷基、芳基、芳烷基、烯基、炔基、CO(烷基)、CO(芳基)、CO(芳烷基)、CO(烯基)或CO(炔基)封端;

[0022] 每个 R^C 独立地为烷基、芳基、芳烷基、O(烷基)、O(芳基)、O(芳烷基)或O(三取代的甲硅烷基);

[0023] 每个三取代的甲硅烷基独立地被选自烷基、烯基、炔基、芳基和芳烷基的三个官能团取代;以及

[0024] 每个A1k独立地为亚烷基、亚烯基或亚炔基。

[0025] 在本说明书的另一个方面,提供了具有式I的化合物:



[0027] 或其农业上可接受的盐,用于促进植物健康,

[0028] 其中:

[0029] Z^1 和 Z^2 其中之一为 OR^1 ;以及

[0030] Z^1 和 Z^2 中的另一个为 NR^2R^3 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4R^5$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-N^+R^4R^5R^6Y^-$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-O(PO_3H)^-W^+$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-Si(R^7)_3$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-SR^8$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-NR^9R^{10}$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-N^+R^9R^{10}R^{11}Y^-$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-O(PO_3H)^-W^+$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-Si(R^7)_3$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-SR^8$ 、 $O(CH_2)_n-NR^4R^5$ 、 $O(CH_2)_n-N^+R^4R^5R^6Y^-$ 、 $O(CH_2)_n-O(PO_3H)^-W^+$ 、 $O(CH_2)_n-Si(R^7)_3$ 、 $O(CH_2)_n-SR^8$ 、 $O(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-NR^9R^{10}$ 、 $O(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-N^+R^9R^{10}R^{11}Y^-$ 、 $O(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-O(PO_3H)^-W^+$ 或 $O(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-Si(R^7)_3$;

[0031] 或

[0032] Z^1 为 NR^2R^3 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4R^5$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-N^+R^4R^5R^6Y^-$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-O(PO_3H)^-W^+$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-Si(R^7)_3$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-SR^8$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-NR^9R^{10}$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-N^+R^9R^{10}R^{11}Y^-$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-O(PO_3H)^-W^+$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-Si(R^7)_3$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-SR^8$ 、 $O(CH_2)_n-NR^4R^5$ 、 $O(CH_2)_n-N^+R^4R^5R^6Y^-$ 、 $O(CH_2)_n-O(PO_3H)^-W^+$ 、 $O(CH_2)_n-Si(R^7)_3$ 、 $O(CH_2)_n-SR^8$ 、 $O(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-NR^9R^{10}$ 、 $O(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-N^+R^9R^{10}R^{11}Y^-$ 、 $O(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-O(PO_3H)^-W^+$ 或 $O(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-Si(R^7)_3$;以及

[0033] $Z^2=Z^1$;

[0034] R^1 和 R^2 各自独立地为H、烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、烯基、取代的烯基、炔基或取代的炔基;

[0035] R^3 为烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、烯基、取代的烯基、炔基或取代的炔基;

[0036] R^4 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 各自独立地为H、烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、烯基、取代的烯基、炔基、取代的炔基或 $-(CH_2)_q-(CH_2CH_2O)_m-R^{13}$;

[0037] R^5 为烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、烯基、取代的烯基、炔基、取代的炔基或 $-(CH_2)_q-(CH_2CH_2O)_m-R^{13}$;

[0038] R^7 为烷基、O(烷基)或O(三取代的甲硅烷基);

[0039] R^{13} 为H、烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、烯基、取代的烯基、炔基、取代的炔基、CO(烷基)、CO(取代的烷基)、CO(烯基)、CO(取代的烯基)、CO(炔基)或CO(取代的炔基);

[0040] W^+ 为农业上可接受的阳离子;

[0041] Y^- 为农业上可接受的阴离子;

[0042] n 为选自1至16的整数;

[0043] p 为选自1至16的整数;

[0044] m 为选自1至100的整数;

[0045] q 为选自0至16的整数;

[0046] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为H、烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、烯基、取代的烯基、炔基或取代的炔基;

[0047] -----为单键或双键;

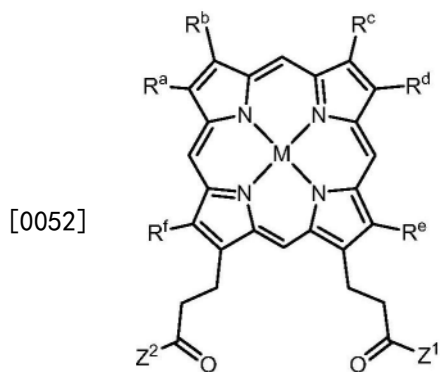
[0048] =====为单键或双键;以及

[0049] M 为 $2H$ 或金属物质,

[0050] 其中取代的烷基、取代的芳基、取代的烯基和取代的炔基各自独立地被一个或多

个OH、F、Cl、Br、I、CN和N₃取代。

[0051] 在本说明书的又一个方面,提供了具有式I-B1的化合物:



式 I-B1

[0053] 或其农业上可接受的盐,用于促进植物健康,其中:

[0054] Z¹和Z²其中之一为NR²R³;以及

[0055] Z¹和Z²中的另一个为OR¹;

[0056] 或

[0057] Z¹=NR²R³;以及

[0058] Z²=Z¹;

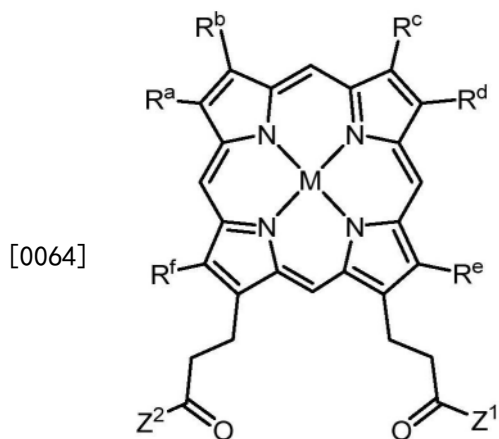
[0059] R¹和R²各自独立地为H、烷基或取代的烷基;

[0060] R³为烷基或取代的烷基;

[0061] R^a、R^b、R^c、R^d、R^e和R^f各自独立地为H、烷基、取代的烷基、烯基、取代的烯基、炔基或取代的炔基;以及

[0062] M为2H或金属物质,其中取代的烷基、取代的烯基和取代的炔基独立地被一个或多个OH、F、Cl、Br、I、CN和N₃取代。

[0063] 在本说明书的又一个方面,提供了具有式I-B1的化合物:



式 I-B1

[0065] 或其农业上可接受的盐,用于促进植物健康,其中:

[0066] Z¹和Z²其中之一为NR²-(CH₂)_n-NR⁴R⁵或O-(CH₂)_n-NR⁴R⁵;以及

[0067] Z¹和Z²中的另一个为OR¹;

[0068] 或

[0069] $Z^1 = \text{NR}^2 - (\text{CH}_2)_n - \text{NR}^4\text{R}^5$ 或 $\text{O} - (\text{CH}_2)_n - \text{NR}^4\text{R}^5$; 以及

[0070] $Z^2 = Z^1$;

[0071] R^5 为烷基、取代的烷基或 $-(\text{CH}_2)_p - \text{NR}^9\text{R}^{10}$;

[0072] R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^9 和 R^{10} 各自独立地为 H、烷基或取代的烷基;

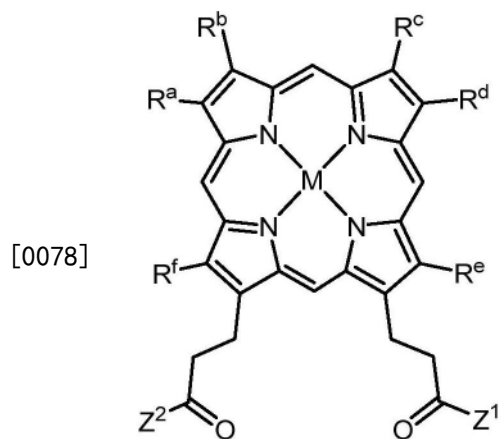
[0073] n 为选自 1 至 16 的整数;

[0074] p 为选自 1 至 16 的整数;

[0075] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为 H、烷基、取代的烷基、烯基、取代的烯基、炔基或取代的炔基; 以及

[0076] M 为 2H 或金属物质, 其中取代的烷基、取代的烯基和取代的炔基独立地被一个或多个 OH、F、Cl、Br、I、CN 和 N_3 取代。

[0077] 在本说明书的又一个方面, 提供了具有式 I-B1 的化合物:



式 I-B1

[0079] 或其农业上可接受的盐, 用于促进植物健康, 其中:

[0080] Z^1 和 Z^2 其中之一为 $\text{NR}^2 - (\text{CH}_2)_n - \text{Si}(\text{R}^7)_3$ 、 $\text{O} - (\text{CH}_2)_n - \text{Si}(\text{R}^7)_3$ 、 $\text{NR}^2 - (\text{CH}_2)_n - \text{SR}^8$ 或 $\text{O} - (\text{CH}_2)_n - \text{SR}^8$; 以及

[0081] Z^1 和 Z^2 中的另一个为 OR^1 ;

[0082] 或

[0083] $Z^1 = \text{NR}^2 - (\text{CH}_2)_n - \text{Si}(\text{R}^7)_3$ 、 $\text{O} - (\text{CH}_2)_n - \text{Si}(\text{R}^7)_3$ 、 $\text{NR}^2 - (\text{CH}_2)_n - \text{SR}^8$ 或 $\text{O} - (\text{CH}_2)_n - \text{SR}^8$; 以及

[0084] $Z^2 = Z^1$;

[0085] R^1 和 R^2 各自独立地为 H、烷基或取代的烷基;

[0086] R^7 为烷基、O(烷基) 或 O(三取代的甲硅烷基);

[0087] R^8 为 H、烷基、取代的烷基或 $-(\text{CH}_2)_q - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m - \text{R}^{13}$;

[0088] R^{13} 为 H、烷基、取代的烷基、烯基、取代的烯基、炔基、取代的炔基、CO(烷基)、CO(取代的烷基)、CO(烯基)、CO(取代的烯基)、CO(炔基) 或 CO(取代的炔基);

[0089] n 为选自 1 至 16 的整数;

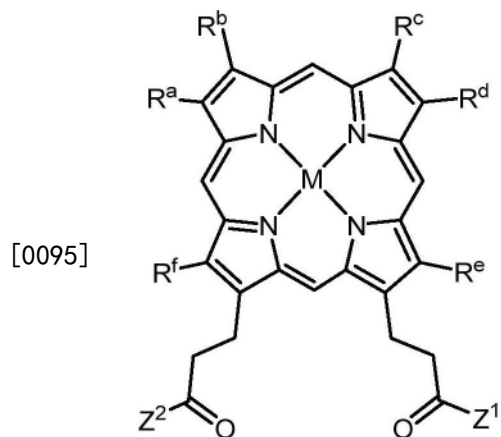
[0090] m 为选自 1 至 100 的整数;

[0091] q 为选自 0 至 16 的整数;

[0092] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为 H、烷基、取代的烷基、烯基、取代的烯基、炔基或取代的炔基; 以及

[0093] M为2H或金属物质,其中取代的烷基、取代的烯基和取代的炔基独立地被一个或多个OH、F、Cl、Br、I、CN和N₃取代。

[0094] 在本说明书的又一个方面,提供了具有式I-B1的化合物:



式 I-B1

[0096] 或其农业上可接受的盐,用于促进植物健康,其中:

[0097] Z¹和Z²其中之一为NR₂-(CH₂)_n-OP=O(OH)₂或O-(CH₂)_n-OP=O(OH)₂、NR₂-(CH₂)_n-OP=O(OH)O⁻W⁺或O-(CH₂)_n-OP=O(OH)O⁻W⁺;以及

[0098] Z¹和Z²中的另一个为OR¹;

[0099] 或

[0100] Z¹=NR₂-(CH₂)_n-OP=O(OH)₂或O-(CH₂)_n-OP=O(OH)₂、NR₂-(CH₂)_n-OP=O(OH)O⁻W⁺或O-(CH₂)_n-OP=O(OH)O⁻W⁺;以及

[0101] Z²=Z¹;

[0102] R¹和R²各自独立地为H、烷基或取代的烷基;

[0103] n为选自1至16的整数;

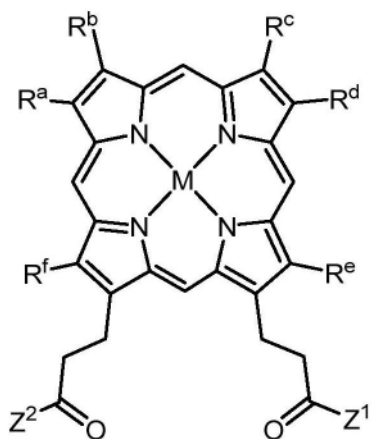
[0104] W⁺为农业上可接受的阳离子;

[0105] R^a、R^b、R^c、R^d、R^e和R^f各自独立地为H、烷基、取代的烷基、烯基、取代的烯基、炔基或取代的炔基;以及

[0106] M为2H或金属物质,其中取代的烷基、取代的烯基和取代的炔基独立地被一个或多个OH、F、Cl、Br、I、CN和N₃取代。

[0107] 在本说明书的又一个方面,提供了具有式I-B1的化合物:

[0108]



式 I-B1

[0109] 或其农业上可接受的盐,用于促进植物健康,其中:

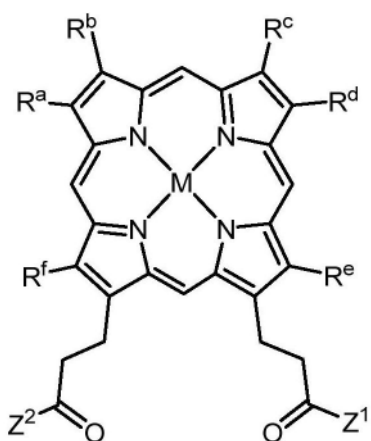
[0110] Z^1 和 Z^2 其中之一为 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4R^5R^{6+}Y^-$ 或 $O-(CH_2)_n-NR^4R^5R^{6+}Y^-$;以及[0111] Z^1 和 Z^2 中的另一个为 OR^1 ;

[0112] 或

[0113] $Z^1=NR^2-(CH_2)_n-NR^4R^5R^{6+}Y^-$ 或 $O-(CH_2)_n-NR^4R^5R^{6+}Y^-$;以及[0114] $Z^2=Z^1$;[0115] R^1 和 R^2 各自独立地为H、烷基或取代的烷基;[0116] R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为烷基或取代的烷基;[0117] n 为选自1至16的整数;[0118] Y^- 为农业上可接受的阴离子;[0119] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为H、烷基、取代的烷基、烯基、取代的烯基、炔基或取代的炔基;以及[0120] M 为2H或金属物质,其中取代的烷基、取代的烯基和取代的炔基独立地被一个或多个OH、F、Cl、Br、I、CN和 N_3 取代。

[0121] 在本说明书的又一个方面,提供了具有式I-B1的化合物:

[0122]

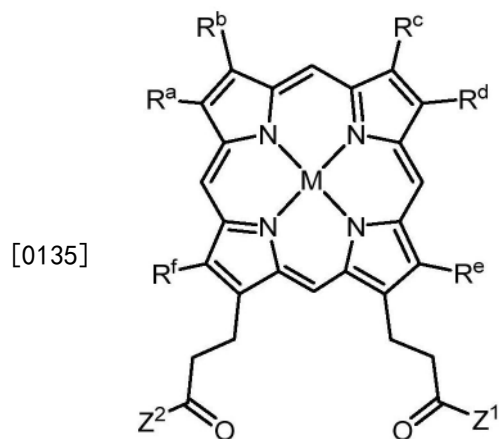


式 I-B1

[0123] 或其农业上可接受的盐,用于促进植物健康,其中:

[0124] Z^1 和 Z^2 其中之一为 $NR^2-(CH_2CH_2O)_m-R^{13}$ 或 $O-(CH_2CH_2O)_m-R^{13}$;以及

- [0125] Z^1 和 Z^2 中的另一个为 OR^1 ；
 [0126] 或
 [0127] $Z^1=NR^2-(CH_2CH_2O)_m-R^{13}$ 或 $O-(CH_2CH_2O)_m-R^{13}$ ；以及
 [0128] $Z^2=Z^1$ ；
 [0129] R^1 和 R^2 各自独立地为H、烷基或取代的烷基；
 [0130] R^{13} 为H、烷基、取代的烷基、烯基、取代的烯基、炔基、取代的炔基、C0(烷基)、C0(取代的烷基)、C0(烯基)、C0(取代的烯基)、C0(炔基)或C0(取代的炔基)；
 [0131] m 为选自1至100的整数；
 [0132] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为H、烷基、取代的烷基、烯基、取代的烯基、炔基或取代的炔基；以及
 [0133] M 为2H或金属物质，其中取代的烷基、取代的烯基和取代的炔基独立地被一个或多个OH、F、Cl、Br、I、CN和 N_3 取代。
 [0134] 在本说明书的又一个方面，提供了具有式I-B1的化合物：



式 I-B1

- [0136] 或其农业上可接受的盐，用于促进植物健康，其中：
 [0137] Z^1 和 Z^2 其中之一为通过其与 α 碳键合的氨基与化合物连接的天然氨基酸；以及
 [0138] Z^1 和 Z^2 中的另一个为 OR^1 ；
 [0139] 或
 [0140] Z^1 为通过其与 α 碳键合的氨基与化合物连接的天然氨基酸；以及
 [0141] $Z^2=Z^1$ ；
 [0142] R^1 和 R^2 各自独立地为H、烷基或取代的烷基；
 [0143] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为H、烷基、取代的烷基、烯基、取代的烯基、炔基或取代的炔基；以及
 [0144] M 为2H或金属物质，
 [0145] 其中取代的烷基、取代的烯基和取代的炔基独立地被一个或多个OH、F、Cl、Br、I、CN和 N_3 取代。
 [0146] 本说明书还提供了一种用于促进植物健康的组合物，该组合物包含至少一种如本文所定义的化合物或其农业上可接受的盐以及载液。
 [0147] 本说明书还提供了一种用于促进植物健康的方法，包括：向植物施用如本文所定

义的化合物或其农业上可接受的盐或如本文所定义的组合物;以及将植物暴露于光下。促进植物健康可包括防止或抑制植物的微生物病原体(例如真菌或细菌病原体)的生长、增加植物对一种或多种非生物胁迫的抗性以及防治植物的害虫(例如有害昆虫或相应的幼虫)中的至少一种。

具体实施方式

[0148] 一些微生物病原体,例如革兰氏阴性菌和某些类型的真菌具有难以穿透的细胞膜。更具体地,这些微生物病原体有时具有包含内毒素的不可渗透的外细胞膜,并且可以阻断小分子如抗生素、染料和去污剂,从而保护敏感的内膜和细胞壁。因此,使用光动力学疗法来抑制植物中某些微生物病原体的生长可能是具有挑战性的,因为光敏剂化合物往往不能在细胞壁内实现良好渗透。增加植物对非生物胁迫造成的损害的抗性也是具有挑战性的。

[0149] 在一些情况下,可以通过施用光敏剂化合物来实现对植物上存在的微生物病原体的光动力学抑制。光敏剂化合物通过产生活性氧簇(ROS)而与光反应。在其他情况下,光敏剂化合物可用于增加植物对由一种或多种非生物胁迫造成的损害的抗性。

[0150] 本说明书的一些化合物可以是衍生自原卟啉IX(下文称为“PP IX”)骨架的光敏剂化合物。衍生自PP IX的化合物也可称为“改性PP IX”。本说明书的一些化合物是光敏剂化合物,其具有类似于PP IX的骨架,但不一定衍生自PP IX。在一些情况下,这些化合物可用于改善植物的健康。即,根据化合物和/或施用模式,本说明书的化合物可以施用于植物,以光动力学抑制植物上的微生物病原体,以增加植物对由一种或多种非生物胁迫造成的损害的抗性和/或用作杀虫剂。

[0151] 定义

[0152] 除非另外说明,否则如文所用的以下术语和短语具有以下含义。

[0153] 当在本文中使用商品名时,其旨在独立地包括商品名产品和商品名产品的活性成分。

[0154] 本文所用的短语“式I化合物”是指式I化合物或其农业上可接受的盐。关于可分离的中间体,短语“式(编号)的化合物”是指该式的化合物及其盐和任选地其农业上可接受的盐。

[0155] 本文所用的术语“烷基”是指含有伯、仲、叔或环状碳原子的烃。例如但不限于,烷基可以具有1-20个碳原子(即, C_1 - C_{20} 烷基)、1-8个碳原子(即, C_1 - C_8 烷基)、1-6个碳原子(即, C_1 - C_6 烷基)或1-4个碳原子(即, C_1 - C_4 烷基)。合适的烷基基团的实例包括但不限于甲基(Me、 $-CH_3$)、乙基(Et、 $-CH_2CH_3$)、1-丙基(n-Pr、n-丙基、 $-CH_2CH_2CH_3$)、2-丙基(i-Pr、i-丙基、 $-CH(CH_3)_2$)、1-丁基(n-Bu、n-丁基、 $-CH_2CH_2CH_2CH_3$)、2-甲基-1-丙基(i-Bu、i-丁基、 $-CH_2CH(CH_3)_2$)、2-丁基(s-Bu、s-丁基、 $-CH(CH_3)CH_2CH_3$)、2-甲基-2-丙基(t-Bu、t-丁基、 $-C(CH_3)_3$)、1-戊基(n-戊基、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$)、2-戊基($-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$)、3-戊基($-CH(CH_2CH_3)_2$)、2-甲基-2-丁基($-C(CH_3)_2CH_2CH_3$)、3-甲基-2-丁基($-CH(CH_3)CH(CH_3)_2$)、3-甲基-1-丁基($-CH_2CH_2CH(CH_3)_2$)、2-甲基-1-丁基($-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$)、1-己基($-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$)、2-己基($-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$)、3-己基($-CH(CH_2CH_3)(CH_2CH_2CH_3)$)、2-甲基-2-戊基($-C(CH_3)_2CH_2CH_2CH_3$)、3-甲基-2-戊基($-CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH_3$)、4-甲基-2-戊基($-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$)

(CH₃)₂)、3-甲基-3-戊基(-C(CH₃)(CH₂CH₃)₂)、2-甲基-3-戊基(-CH(CH₂CH₃)CH(CH₃)₂)、2,3-二甲基-2-丁基(-C(CH₃)₂CH(CH₃)₂)、3,3-二甲基-2-丁基(-CH(CH₃)C(CH₃)₃)和辛基(-(CH₂)₇CH₃)。

[0156] 本文所用的术语“烯基”是指含有具有至少一个不饱和位点(即碳-碳sp²双键)的伯、仲、叔或环状碳原子的烃。例如但不限于,烯基基团可以具有2-20个碳原子(即,C₂-C₂₀烯基)、2-8个碳原子(即,C₂-C₈烯基)、2-6个碳原子(即,C₂-C₆烯基)或2-4个碳原子(即,C₂-C₄烯基)。合适的烯基基团的实例包括但不限于乙烯基(-CH=CH₂)、烯丙基(-CH₂CH=CH₂)、环戊烯基(-C₅H₇)和5-己烯基(-CH₂CH₂CH₂CH₂CH=CH₂)。

[0157] 本文所用的术语“炔基”是指含有具有至少一个不饱和位点(即,碳-碳sp三键)的伯、仲、叔或环状碳原子的烃。例如但不限于,炔基基团可以具有2-20个碳原子(即,C₂-C₂₀炔基)、2-8个碳原子(即,C₂-C₈炔基)、2-6个碳原子(即,C₂-C₆炔基)或2-4个碳原子(即,C₂-C₄炔基)。合适的炔基基团的实例包括但不限于乙炔基(-C≡CH)和炔丙基(-CH₂C≡CH)。

[0158] 本文所用的术语“烷氧基”可与术语“O(烷基)”互换,其中如上定义的“烷基”基团经由氧原子与母体分子连接。例如但不限于,O(烷基)基团的烷基部分可以具有1-20个碳原子(即,C₁-C₂₀烷基)、1-8个碳原子(即,C₁-C₈烷基)、1-6个碳原子(即,C₁-C₆烷基)或1-4个碳原子(即,C₁-C₄烷基)。合适的烷氧基或O(烷基)基团的实例包括但不限于甲氧基(-OCH₃或-OMe)、乙氧基(-OCH₂CH₃或-OEt)和叔丁氧基(-O-C(CH₃)₃或-OtBu)。类似地,“O(烯基)”、“O(炔基)”和相应的取代基团将被本领域技术人员所理解。

[0159] 本文所用的术语“酰基”是指涵盖若干官能团部分,诸如“C=O(烷基)”、“C=O(烯基)”和“C=O(炔基)”以及它们相应的经取代基团,其中“烷基”、“烯基”和“炔基”基团如上文所定义并且经由C=O基团附接到母体分子的O、N、S。例如但不限于,O(烷基)基团的烷基部分可以具有1-20个碳原子(即,C₁-C₂₀烷基)、1-8个碳原子(即,C₁-C₈烷基)、1-6个碳原子(即,C₁-C₆烷基)或1-4个碳原子(即,C₁-C₄烷基)。合适的酰基基团的实例包括但不限于甲酰基(即,羧醛基基团)、乙酰基、三氟乙酰基、丙酰基和丁酰基。本领域技术人员将理解,相应的定义适用于“C=O(烯基)”和“C=O(炔基)”部分。在本说明书中,“C=O(烷基)”、“C=O(烯基)”、“C=O(炔基)”也可以分别写为“CO(烷基)”、“CO(烯基)”和“CO(炔基)”。

[0160] 本文所用的术语“亚烷基(alkylene)”是指通过从母体烷烃的相同或两个不同碳原子上除去两个氢原子而衍生的具有两个一价基团中心的饱和的、带支链的或直链的或环状的烃基。例如但不限于,亚烷基基团可具有1-20个碳原子、1-10个碳原子、1-6个碳原子或1-4个碳原子。典型的亚烷基包括但不限于亚甲基(-CH₂-)、1,1-乙基(-CH(CH₃)-)、1,2-乙基(-CH₂CH₂-)、1,1-丙基(-CH(CH₂CH₃)-)、1,2-丙基(-CH₂CH(CH₃)-)、1,3-丙基(-CH₂CH₂CH₂-)和1,4-丁基(-CH₂CH₂CH₂CH₂-)。

[0161] 本文所用的术语“亚烯基(alkenylene)”是指通过从母体烯烃的相同或两个不同碳原子移除两个氢原子而衍生的两个一价基团中心的不饱和的、带支链的或直链的或环状的烃基。例如但不限于,亚烯基基团可以具有1-20个碳原子、1-10个碳原子、1-6个碳原子或1-4个碳原子。典型的亚烯基包括但不限于1,2-亚乙基(-CH=CH-)。

[0162] 本文所用的术语“亚炔基(alkynylene)”是指通过从母体炔烃的相同或两个不同碳原子移除两个氢原子而衍生的两个一价基团中心的不饱和的、带支链的或直链的或环状的烃基。例如但不限于,亚炔基基团可以具有2-20个碳原子、2-10个碳原子、2-6个碳原子或

2-4个碳原子。典型的亚炔基包括但不限于乙炔基($-\text{C}\equiv\text{C}-$)、炔丙基($-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-$)和4-戊炔基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-$)。

[0163] 本文所用的术语“芳基”是指通过从母体芳环系统的单个碳原子除去一个氢原子衍生的芳烃基团。例如但不限于,芳基基团可具有6-20个碳原子、6-14个碳原子或6-10个碳原子。典型的芳基基团包括但不限于衍生自苯(例如苯基)、取代的苯、萘、蒽和联苯的基团。

[0164] 本文所用的术语“芳烷基”是指其中与碳原子(通常为末端碳原子或 sp^3 碳原子)键合的氢原子之一被芳基取代的无环烷基。典型的芳烷基基团包括但不限于苄基、2-苯乙烷-1-基、萘甲基、2-萘乙烷-1-基、萘并苄基、2-萘并苯乙烷-1-基等。例如但不限于,芳烷基基团可包括7-20个碳原子,例如,烷基部分为1-6个碳原子且芳基部分为6-14个碳原子。

[0165] 本文所用的术语“芳烯基”是指其中与碳原子(通常为末端碳原子或 sp^3 碳原子,还有 sp^2 碳原子)键合的氢原子之一被芳基取代的无环烯基。芳烯基的芳基部分可以包括例如本文所述的任何芳基基团,并且芳烯基的烯基部分可以包括例如本文所述的任何烯基基团。芳烯基基团可以包括8-20个碳原子,例如,烯基部分为2-6个碳原子且芳基部分为6-14个碳原子。

[0166] 本文所用的术语“芳炔基”是指其中与碳原子(通常为末端碳原子或 sp^3 碳原子,还有 sp 碳原子)键合的氢原子之一被芳基取代的无环炔基。芳炔基的芳基部分可以包括例如本文公开的任何芳基基团,并且芳炔基的炔基部分可以包括例如本文公开的任何炔基基团。例如但不限于,芳炔基基团可包括8-20个碳原子,例如,炔基部分为2-6个碳原子且芳基部分为6-14个碳原子。

[0167] 本文所用的术语“杂环”是指包括共价闭合环的基团,其中至少一个形成环的原子为杂原子。例如但不限于,杂环可以由3、4、5、6、7、8、9或多于9个原子形成。任何数目的那些原子可以是杂原子(即,杂环可以包括1、2、3、4、5、6、7、8、9或多于9个杂原子)。在包括两个或更多个杂原子的杂环中,那些两个或更多个杂原子可以彼此相同或不同。杂环可以被取代。可以在杂原子处或经由碳原子与杂环键合。还应当理解,在本说明书中,术语“杂环”还涵盖“杂芳基”基团。

[0168] 本文所用的术语“保护基团”是指化合物的部分,其掩蔽或改变官能团的性质或作为整体的化合物的性质。保护基团的化学亚结构可以有很大变化。保护基团的一个功能是用作合成母体活性物质的中间体。化学保护基团和用于保护/脱保护的策略是本领域熟知的。参见:“Protective Groups in Organic Chemistry”,Theodora W.Greene(John Wiley&Sons, Inc., New York, 1991)。

[0169] 除非另有说明,本文所用的术语“取代的”涉及烷基、亚烷基、烷氧基、烯基、炔基、亚烯基、芳基、亚炔基等,例如“取代的烷基”、“取代的亚烷基”、“取代的烷氧基”、或“取代的O(烷基)”、“取代的烯基”、“取代的炔基”、“取代的亚烯基”、“取代的芳基”和“取代的亚炔基”,分别是指烷基、亚烷基、烷氧基、烯基、炔基、亚烯基、芳基和亚炔基中的一个或多个氢原子各自独立地被非氢取代基取代。

[0170] 典型的非氢取代基包括,但不限于 $-\text{X}$ 、 $-\text{R}^{\text{B}}$ 、 $-\text{O}^-$ 、 $=\text{O}$ 、 $-\text{OR}^{\text{B}}$ 、 $-\text{SR}^{\text{B}}$ 、 $-\text{S}^-$ 、 $-\text{NR}^{\text{B}}_2$ 、 $\text{Si}(\text{R}^{\text{C}})_3$ 、 $-\text{N}^+\text{R}^{\text{B}}_3$ 、 $-\text{NR}^{\text{B}}-(\text{Alk})-\text{NR}^{\text{B}}_2$ 、 $-\text{NR}^{\text{B}}-(\text{Alk})-\text{N}^+\text{R}^{\text{B}}_3$ 、 $-\text{NR}^{\text{B}}-(\text{Alk})-\text{OR}^{\text{B}}$ 、 $-\text{NR}^{\text{B}}-(\text{Alk})-\text{OP}(=\text{O})$ 、 $(\text{OR}^{\text{B}})(\text{O}^-)$ 、 $-\text{NR}^{\text{B}}-(\text{Alk})-\text{OP}(=\text{O})(\text{OR}^{\text{B}})_2$ 、 $-\text{NR}^{\text{B}}-(\text{Alk})-\text{Si}(\text{R}^{\text{C}})_3$ 、 $-\text{NR}^{\text{B}}-(\text{Alk})-\text{SR}^{\text{B}}$ 、 $-\text{O}-(\text{Alk})-\text{NR}^{\text{B}}_2$ 、 $-\text{O}-(\text{Alk})-\text{N}^+\text{R}^{\text{B}}_3$ 、 $-\text{O}-(\text{Alk})-\text{OR}^{\text{B}}$ 、 $-\text{O}-(\text{Alk})-\text{OP}(=\text{O})(\text{OR}^{\text{B}})(\text{O}^-)$ 、 $-\text{O}-(\text{Alk})-\text{OP}(=\text{O})$

$(OR^B)_2$ 、 $-O-(Alk)-Si(R^C)_3$ 、 $-O-(Alk)-SR^B$ 、 $=NR^B$ 、 $-CX_3$ 、 $-CN$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-N=C=O$ 、 $-NCS$ 、 $-NO$ 、 $-NO_2$ 、 $=N_2$ 、 $-N_3$ 、 $-NHC(=O)R^B$ 、 $-OC(=O)R^B$ 、 $-NHC(=O)NR^B_2$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2OH$ 、 $-S(=O)_2R^B$ 、 $-OS(=O)_2OR^B$ 、 $-S(=O)_2NR^B_2$ 、 $-S(=O)R^B$ 、 $-OP(=O)(OR^B)(O^-)$ 、 $-OP(=O)(OR^B)_2$ 、 $-P(=O)(OR^B)_2$ 、 $-P(=O)(O^-)_2$ 、 $-P(=O)(OH)_2$ 、 $-P(O)(OR^B)(O^-)$ 、 $-C(=O)R^B$ 、 $-C(=O)X$ 、 $-C(S)R^B$ 、 $-C(O)OR^B$ 、 $-C(O)O^-$ 、 $-C(S)OR^B$ 、 $-C(O)SR^B$ 、 $-C(S)SR^B$ 、 $-C(O)NR^B_2$ 、 $-C(S)NR^B_2$ 或 $-C(=NR^B)NR^B_2$, 其中每个X独立地为卤素:F、Cl、Br或I; 每个 R^B 独立地为H、烷基、芳基、芳烷基、杂环、烷氧基例如聚(乙烯氧基)、PEG或聚(亚甲基氧基)或保护基团; 每个 R^C 独立地为烷基、O(烷基)或O(三取代的甲硅烷基); 并且每个Alk独立地为亚烷基、取代的亚烷基、亚烯基、取代的亚烯基、亚炔基或取代的亚炔基。除非另有说明, 当术语“取代的”与具有两个或更多个能够取代的部分的基团如芳烷基结合使用时, 取代基可以连接至芳基部分、烷基部分或两者。

[0171] 还应当理解, 术语“三取代的甲硅烷基(tri-substituted silyl)”是指独立地被选自烷基、烯基、炔基、芳基和芳烷基的三个官能团取代的甲硅烷基团。三取代的甲硅烷基的非限制性实例包括三甲基甲硅烷基和二甲基苯基甲硅烷基。

[0172] 本文所用的术语“PEG”或“聚(乙二醇)”是指涵盖任何水溶性聚(环氧乙烷)。通常, 基本上所有亚单元或所有单体亚单元是环氧乙烷亚单元, 尽管PEG可以含有不同的封端部分或官能团。本说明书的PEG链可以包括以下结构之一: $-(CH_2CH_2O)_m-$ 或 $-(CH_2CH_2O)_m-CH_2CH_2-$, 取决于末端氧是否已被置换, 其中m为整数, 任选地选自1-100、1-50、1-30、5-30、5-20或5-15。PEG可以用“封端基团”封端, 该“封端基团”通常为与PEG的末端氧或其他末端原子连接的非反应性含碳基团。封端基团的非限制性实例可以包括烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、烯基、取代的烯基、炔基、取代的炔基、CO(烷基)、CO(取代的烷基)、CO(烯基)、CO(取代的烯基)、CO(炔基)或CO(取代的炔基)。

[0173] 本文所用的术语“天然氨基酸”是指二十种天然氨基酸。更具体地, 天然氨基酸可以选自以下所组成的组: 丙氨酸(Ala)、甘氨酸(Gly)、异亮氨酸(Ile)、亮氨酸(Leu)、脯氨酸(Pro)、缬氨酸(Val)、苯丙氨酸(Phe)、色氨酸(Trp)、酪氨酸(Tyr)、天冬氨酸(Asp)、谷氨酸(Glu)、精氨酸(Arg)、组氨酸(His)、赖氨酸(Lys)、丝氨酸(Ser)、苏氨酸(Thr)、半胱氨酸(Cys)、甲硫氨酸(Met)、天冬酰胺(Asn)和谷氨酰胺(Gln)。天然氨基酸(甘氨酸除外)带有不对称碳(α -碳), 其具有(S)构型(也称为L-氨基酸)。应当理解, 本文所用的表述“通过其与 α -碳键合的氨基与化合物连接的天然氨基酸”是指与 α -碳键合的氨基的氢被除去并被氨基酸和化合物的其余部分之间的键取代。

[0174] 本领域技术人员将认识到, 应选择本说明书的化合物的取代基和其他部分以提供农业上有用的化合物, 该化合物可配制成可施用于植物的可接受的稳定的农业组合物。本文描述并说明了本说明书的化合物的各种属和亚属的定义和取代基。本领域技术人员应当理解, 本文所述定义和取代基的任何组合不应产生不实用的物质或化合物。还应当理解, 短语“不实用的物质或化合物”是指违反相关科学原理的化合物结构(例如, 连接四个以上共价键的碳原子)或太不稳定以致不能分离和配制成农业上可接受的组合物的化合物。

[0175] 本说明书化合物的选择的取代基可以递归地存在。在本文中, “递归取代基”是指取代基可以引用其自身的另一实例。由于这些取代基的递归性质, 理论上, 在任何给定的实施方式中可以存在大量的化合物。例如, R^x 包括 R^y 取代基。 R^y 可以是R。 R 可以是 W^3 。 W^3 可以是 W^4 并且 W^4 可以是R或包括包含 R^y 的取代基。有机化学领域的技术人员理解, 这些取代基的总数

将合理地受到所需化合物的所需性质的限制。这些性质包括,例如但不限于,物理性质例如分子量、溶解度或log P;应用性质例如针对预期目标的活性;应用于植物的可能性;以及实用性例如易于合成。典型地,在给定的实施方式中,每个递归取代基可以独立地出现20、19、18、17、16、15、14、13、12、11、10、9、8、7、6、5、4、3、2、1或0次。例如,在给定的实施方案中,每个递归取代基可以独立地出现3次或更少次。递归取代基是本说明书的化合物的预期方面。有机化学领域的技术人员理解这些取代基的多功能性。

[0176] 本文所用的术语“农业上可接受的盐”是指表现出杀虫活性(即,对一种或多种生物胁迫具有活性)或可改善植物对一种或多种非生物胁迫的抗性的盐。该术语还指在植物、水或土壤中为或可以转化为具有杀虫活性的或可以改善植物对一种或多种非生物胁迫的抗性的化合物或盐的盐。“农业上可接受的盐”可以是农业上可接受的阳离子或农业上可接受的阴离子。农业上可接受的阳离子的非限制性实例可包括衍生自碱金属或碱土金属的阳离子以及衍生自氨和胺的阳离子。例如,农业上可接受的阳离子可以包括钠离子、钾离子、镁离子、烷基铵阳离子和铵阳离子。农业上可接受的阴离子的非限制性实例可包括卤素离子、磷酸根、烷基硫酸根和羧酸根阴离子。例如,农业上可接受的阴离子可包括氯离子、溴离子、甲基硫酸根、乙基硫酸根、乙酸根、乳酸根、二甲基磷酸根或聚烷氧基化磷酸根阴离子。

[0177] 如本文所用,关于本说明书的化合物的特定部分的术语“任选取代的”是指其中所有取代基为氢或其中所述部分的一个或多个氢可被取代基取代的部分,所述取代基如在术语“取代的”的定义下列出的那些或如另外指明的那些。

[0178] 应当理解,本说明书包括本文所述化学式和组合物范围内的化合物的所有对映异构体、非对映异构体和外消旋混合物、互变异构体、多晶型物和假多晶型物及其农业上可接受的盐。这些对映异构体和非对映异构体的所有混合物也在本说明书的范围内。

[0179] 本说明书的化合物及其农业上可接受的盐可以作为不同的多晶型物或假多晶型物存在。本文所用的结晶多晶型现象是指结晶化合物以不同晶体结构存在的能力。结晶多晶型现象可由晶体堆积的差异(堆积多晶型)或相同分子的不同构象异构体之间的堆积差异(构象多晶型)引起。本文所用的结晶假多晶型现象是指化合物的水合物或溶剂合物以不同晶体结构存在的能力。本说明书的化合物的假多晶型物可由于晶体堆积的差异(堆积假多晶型)或由于相同分子的不同构象异构体之间的堆积差异(构象假多晶型)而存在。本说明书对化合物的描述和描绘旨在包括所述化合物的所有多晶型物和假多晶型物及其农业上可接受的盐。

[0180] 本说明书的化合物及其农业上可接受的盐也可以作为无定形固体存在。本文所用的无定形固体是在固体中原子位置缺乏长程有序的固体。本说明书对化合物的描述和描绘旨在包括所述化合物的所有无定形形式及其农业上可接受的盐。

[0181] 与数量结合使用的修饰语“约”包括所述值并且具有由上下文指定的含义。例如,修饰语“约”可包括与数量测量相关的误差程度。

[0182] 对于农业用途(即,施用于植物),本说明书的化合物的盐是农业上可接受的盐。然而,农业上不可接受的盐也可用于例如制备或纯化农业上可接受的化合物。因此,所有盐,无论它们是否是农业上可接受的盐,都应理解为在本说明书的范围内。

[0183] 应当理解,本文所述的化合物可以是它们的未离子化、离子化以及两性离子形式,并且与不同量的水(例如,化学计量的水)结合,例如以水合物的形式。

[0184] 每当本文所述的化合物被多于一个相同指定的基团例如“R¹”或“R²”取代时,应当理解所述基团可以相同或不同,即独立地选择每个基团。例如,在表述“Si (OR⁷)₃,其中每个R⁷独立地为烷基或芳基”中,应当理解每个R⁷可独立地选自烷基和芳基。因此Si (OR⁷)₃包括对称基团(其中所有三个R⁷是相同的)和不对称基团(其中至少一个R⁷基团不同于其他两个R⁷基团、或其中每个R⁷基团不同)两者。还应当理解,这适用于本文定义的所有R^q或Z^q基团(例如,q选自1-17、a-f或A-C)。仅当明确指出“Z¹=Z²”时,基团“Z¹”应当理解为必须与另一个基团“Z²”相同。

[0185] 在某些情况下,本文所述的化合物还可以互变异构形式存在。尽管通常仅描绘一种离域共振结构,但所有此类形式均被设想在本说明书的范围内。例如,多种互变异构体可存在于本文所述的四吡咯环体系中,并且它们所有可能的互变异构形式均在本说明书的范围内。

[0186] 如本文所用,术语“生长基质(growing medium)”是指适于生长和培养植物的任何土壤(任何成分)基质或无土壤(例如水培)基质。该生长基质还可以包括适于生长和培养植物的任何天然存在的和/或合成的物质。如本文所用,短语“生长基质的任何表面”或“生长基质的表面”是指直接暴露于自然和/或模拟的光和/或天气的表面。

[0187] 如本文所用,术语“施用”是指通过本领域已知的任何方式(例如,倾倒、根浴、土壤浸润、滴灌等)使生长基质的表面与至少一种本说明书的化合物(例如,包括本说明书的至少一种化合物的组合、组合物、溶液、乳液)接触;或使生长基质表面下方的区域与至少一种本说明书的化合物或其任何组合接触(例如,通过土壤注入);或使植物与至少一种本说明书的化合物直接接触(例如,喷雾)。

[0188] 如本文所用,术语“作物植物”是指作为食物和/或能量来源以一年或更短的周期生长、被照料并收获的非木本植物。作物植物的非限制性实例包括甘蔗、小麦、水稻、玉米(玉蜀黍)、马铃薯、甜菜、大麦、甘薯、木薯、大豆、番茄和豆科植物(豆角和豌豆)。作物可以是单子叶植物或双子叶植物。

[0189] 如本文所用,术语“木本植物”是指具有单一的茎干或主干,并且在离地面一定距离处具有侧枝的木本多年生植物(例如,树)。木本植物可以是落叶树、常绿树(例如,针叶树)或灌木。木本植物的非限制性实例包括枫树、柑橘树、苹果树、梨树、橡树、灰树、松树和云杉树。

[0190] 如本文所用,术语“草坪草”是指提供地被植物的栽培草,例如定期剪切或修剪以保持一致高度的草皮或草坪。草属于禾本科(Poaceae),被细分为6个亚科,其中3个亚科包括常见的草坪草:冷季型草坪草羊茅亚科(Festucoideae);以及暖季型草坪草的黍亚科(Panicoideae)和画眉草亚科(Eragrostoidae)。有限数量的物种被广泛用作草坪草,通常满足形成均匀土壤覆盖和耐受修剪及交通的标准。通常,草坪草具有压缩的冠部,其便于修剪而不会切断生长点。在本文中,术语“草坪草”包括种植一种或多种草以形成相对均匀的土壤覆盖的区域,包括由相同物种的不同栽培品种组合的混合品种,或由不同物种和/或栽培品种组合的混合品种。

[0191] 草坪草的非限制性实例包括:早熟禾(例如,草地早熟禾)、糠穗草(例如,匍匐翦股颖)、小糠草、羊茅草(例如,紫羊茅)、黑麦草(例如,一年生黑麦草)、小麦草(例如,麦穗草)、海滩水草、雀麦(例如,Arizona Brome)、香蒲(例如,sand cattail)、碱茅(Puccinellia

distant)、狗尾草(*Cynosurus cristatus*)、狗牙根(*Cynodon* spp.如绊根草)、杂交狗牙根(例如,矮生狗牙根)、结缕草(例如,日本结缕草)、圣奥古斯丁草(例如,Bitter Blue St. Augustinegrass)、假俭草(*Eremochloa ophiuroides*)、地毯草(*Axonopus fissifolius*)、美洲雀稗(*Paspalum notatum*)、克育草(*Pennisetum clandestinum*)、野牛草(*Buchloe dactyloids*)、海滨雀稗(*Paspalum vaginatum*)、格兰马草(*Bouteloua gracilis*)、刺果垂穗草(*Bouteloua eriopoda*)、垂穗草(*Bouteloua curtipendula*)、鼠尾粟属(例如,Alkali Sacaton)、沙鼠尾粟(*Sporobolus cryptandrus*)、草原鼠尾粟(*Sporobolus heterolepis*)、大麦属(例如,加州大麦)、普通大麦、草地大麦、看麦娘属(例如,大看麦娘和草原看麦娘)、针茅属(例如,Needle&Thread)、披碱草属(例如,Blue Wildrye)、纤毛狼尾草(*Cenchrus ciliaris*)、大凌风草(*Briza maxima*)、大须芒草(*Andropogon gerardii*)、小须芒草(*Schizachyruim scoparium*)、砂生须芒草(*Andropogon hallii*)、鹿草(*Muhlenbergia rigens*)、鸭茅状摩擦禾(*Tripsacum dactyloides*)、Galleta(*Hilaria jamesii*)、丛生毛草(*Deschampsia caespitosa*)、印度落芒草(*Oryzopsis hymenoides*)、印度草(*Sorghastrum nutans*)、沙画眉草(*Eragrostis trichodes*)、弯叶画眉草(*Eragrostis curvula*)、California Melic(*Melica californica*)、草地早熟禾(*Koeleria pyramidata*)、北美长叶沙茅(*Calamovilfa longifolia*)、小糠草(*Agrostis alba*)、藨草(*Phalaris arundinacea*)、互花米草(*Spartina pectinata*)、绿千金子(*Leptochloa dubia*)、瓶刷草(*Sitanion hystrix*)、多校千屈菜(*virgatum*)和紫三芒草(*Aristida purpurea*)。

[0192] 本文所用的短语“促进植物的健康”包括防治由植物的害虫引起的疾病、病状或损伤和提高植物中的非生物胁迫抗性或耐受性中的至少一种。换言之,短语“促进植物的健康”包括“防治一种或多种生物因子对植物的侵染”、“防治一种或多种昆虫对植物的侵染”和“提高植物对一种或多种非生物胁迫的抗性”中的至少一种。

[0193] 如本文所用,短语“防治生物因子对植物侵染”是指减少、改善或稳定由微生物病原体与植物的结合或昆虫对植物的侵染引起的感染和/或任何其他现存的不希望的状况或副作用。微生物病原体可以包括真菌、细菌(革兰氏阳性或革兰氏阴性)、病毒、类病毒、病毒样生物体、植原体等。

[0194] 如本文所用,术语“非生物胁迫”是指对作物和其他植物的生长、发育、产量和产量质量产生负面影响的的环境条件。低于最佳水平。非生物胁迫的非限制性实例包括,例如:光氧化条件、干旱(缺水)、过量浇水(淹没和浸没)、极端温度(寒冷、冰冻和高温)、极端光水平(高和低)、辐射(UV-B和UV-A)、过量 Na^+ 引起的盐度(碱度)、化学因素(例如,pH)、矿物(金属和准金属)毒性、必需营养素的缺乏或过量、气态污染物(臭氧、二氧化硫)、风、机械因素和其他应激源。

[0195] 如本文所用,术语“增加胁迫抗性”(等)是指植物在胁迫条件下存活或生长的能力的增加。增强的抗性或耐受性可以是特定应激源特异性的,例如,干旱、过量水、营养缺乏、盐、冷、阴影或热、或多种应激源。在一些情况下,与经受相同胁迫的未经处理的植物相比,对一种或多种非生物胁迫的抗性增加可以通过植物的品质退化的减少来举例说明。在其他情况下,与经受相同胁迫的未经处理的植物相比,对一种或多种非生物胁迫的抗性增加可以通过维持或改善的植物质量来举例说明。

[0196] 光敏剂化合物

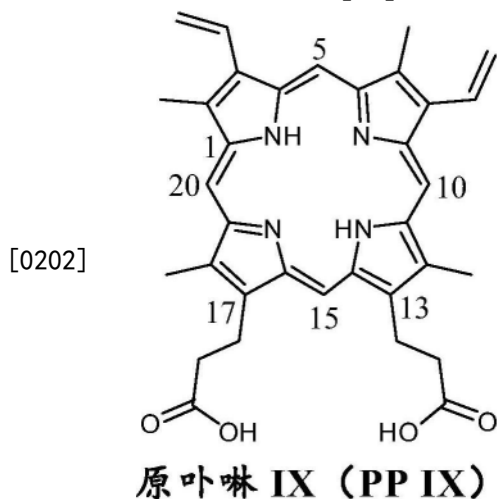
[0197] 如上所述,光敏剂化合物可用于实现对存在于植物上的生物因子(即,微生物病原体和/或昆虫)的光动力学抑制。光敏剂化合物通过产生活性氧簇(ROS)而与光反应。

[0198] 根据所产生的ROS的类型,光敏剂可以分为两类,即I型光敏剂和II型光敏剂。一方面,在氧气存在下以合适的波长激发时,I型光敏剂通过从底物上夺取或转移电子而形成短寿命的自由基。另一方面,II型光敏剂形成称为“单线态氧”的高活性氧状态,在本文中也称为“活性单线态氧簇”。单线态氧簇的寿命通常相对较长并且可以具有大的作用半径。

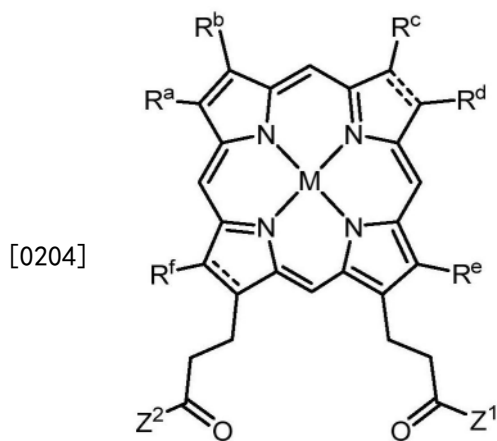
[0199] 应当理解,光敏剂化合物可以是金属化的或非金属化的。当被金属化时,如与金属络合的各种含氮大环化合物的情况一样,可以选择金属以响应光照射量产生I型或II型光敏剂。例如,当卟啉光敏剂化合物用铜金属化时,产生的ROS通常是I型光敏剂。当相同的卟啉光敏剂化合物用镁金属化时,产生的ROS通常是II型光敏剂。I型和II型光敏剂均可用于实现对存在于植物上的生物因子的光动力学抑制或保护植物免受非生物胁迫。

[0200] 应当理解,本文所用的术语“单线态氧光敏剂”是指当被光激发时产生活单线态氧簇的化合物。换言之,术语“单线态氧光敏剂”是指一种光敏剂,其中与I型过程相比,上面定义的II型过程占优势。

[0201] 原卟啉IX(PP IX)是一种有机化合物,是自然界最常见的卟啉之一。PP IX是一种深色颜料,即使在碱性水中也不太溶解。在自然界中,PP IX以其铁络合物的形式存在。当与亚铁络合时,该分子称为血红素。还合成了其他铁络合物,例如与Fe(III)或Fe(IV)的络合物。PP IX是具有20碳原子大环的基本上平面的四吡咯,每个吡咯通过一个碳桥与大环的两个其他吡咯连接。应当理解,“四吡咯”是指四个吡咯样环。本文所用的“吡咯样”环是具有四个碳原子和一个氮原子的五原子环。在下面PP IX的描述中,大环的碳编号为1-20。在PP IX的化学结构中,在C13(CH₂CH₂COOH)和C17(CH₂CH₂COOH)位置提供两个带有羧酸的部分。



[0203] 本说明书的化合物包括基于或类似于上述PP IX骨架的光敏剂化合物,其具有以下表示的通式I、或其农业上可接受的盐。在下文中,术语“光敏剂化合物”是指一种或多种式I的化合物。换言之,术语“光敏剂化合物”可指一种式I化合物或两种或更多种式I化合物的组合或混合物。



式 I

[0205] 在一个方面,提供了式I化合物或其农业上可接受的盐,其中:

[0206] Z^1 和 Z^2 各自独立地为 OR^1 或 NR^2R^3 ;

[0207] R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地为H、烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、烯基、取代的烯基、炔基或取代的炔基,其中:

[0208] 如果 Z^1 和 Z^2 均为 OR^1 ,则至少一个 R^1 不为H,

[0209] 如果 Z^1 和 Z^2 均为 NR^2R^3 ,则至少一个 R^3 不为H;

[0210] 如果 Z^1 和 Z^2 中的一个为 OR^1 并且 Z^1 和 Z^2 中的另一个为 NR^2R^3 ,则 R^1 和 R^3 中的至少一个不为H;

[0211] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为H、烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、烯基、取代的烯基、炔基或取代的炔基;

[0212] ===== 为单键或双键;

[0213] ===== 为单键或双键;以及

[0214] M为2H或金属物质,

[0215] 其中取代的烷基、取代的芳基、取代的烯基和取代的炔基独立地被一个或多个以下基团取代: $-X$ 、 $-R^B$ 、 $-O^-$ 、 $=O$ 、 $-OR^B$ 、 $-SR^B$ 、 $-S^-$ 、 $-NR^B$ 、 $Si(R^C)_3$ 、 $-N^+R^B_3$ 、 $-NR^B-(Alk)-NR^B_2$ 、 $-NR^B-(Alk)-N^+R^B_3$ 、 $-NR^B-(Alk)-OR^B$ 、 $-NR^B-(Alk)-OP(=O)(OR^B)(O^-)$ 、 $-NR^B-(Alk)-OP(=O)(OR^B)_2$ 、 $-NR^B-(Alk)-Si(R^C)_3$ 、 $-NR^B-(Alk)-SR^B$ 、 $-O-(Alk)-NR^B_2$ 、 $-O-(Alk)-N^+R^B_3$ 、 $-O-(Alk)-OR^B$ 、 $-O-(Alk)-OP(=O)(OR^B)(O^-)$ 、 $-O-(Alk)-OP(=O)(OR^B)_2$ 、 $-O-(Alk)-Si(R^C)_3$ 、 $-O-(Alk)-SR^B$ 、 $=NR^B$ 、 $-CX_3$ 、 $-CN$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-N=C=O$ 、 $-NCS$ 、 $-NO$ 、 $-NO_2$ 、 $=N_2$ 、 $-N_3$ 、 $-NHC(=O)R^B$ 、 $-NHC(=O)NR^B_2$ 、 $-S(=O)_2^-$ 、 $-S(=O)_2OH$ 、 $-S(=O)_2R^B$ 、 $-OS(=O)_2OR^B$ 、 $-S(=O)_2NR^B_2$ 、 $-S(=O)R^B$ 、 $-OP(=O)(OR^B)(O^-)$ 、 $-OP(=O)(OR^B)_2$ 、 $-P(=O)(OR^B)_2$ 、 $-P(=O)(O^-)_2$ 、 $-P(=O)(OH)_2$ 、 $-P(O)(OR^B)(O^-)$ 、 $-C(=O)R^B$ 、 $-C(=O)X$ 、 $-C(S)R^B$ 、 $-C(O)OR^B$ 、 $-C(O)O^-$ 、 $-C(S)OR^B$ 、 $-C(O)SR^B$ 、 $-C(S)SR^B$ 、 $-C(O)NR^B_2$ 、 $-C(S)NR^B_2$ 或 $-C(=NR^B)NR^B_2$;

[0216] 每个X独立地为卤素:F、Cl、Br或I;

[0217] 每个 R^B 独立地为H、烷基、芳基、芳烷基、杂环、烷氧基例如聚(乙烯氧基)、PEG或聚(亚甲基氧基)、封端的聚(乙烯氧基)、封端的PEG或封端的聚亚甲基氧基、或保护基团;

[0218] 封端的聚(乙烯氧基)、封端的PEG和封端的聚(亚甲基氧基)基团各自独立地被烷基、芳基、芳烷基、烯基、炔基、CO(烷基)、CO(芳基)、CO(芳烷基)、CO(烯基)或CO(炔基)封端;

[0219] 每个 R^c 独立地为烷基、芳基、芳烷基、O(烷基)、O(芳基)、O(芳烷基)或O(三取代的甲硅烷基)；

[0220] 每个三取代的甲硅烷基独立地被选自烷基、烯基、炔基、芳基和芳烷基的三个官能团取代；以及

[0221] 每个A1k独立地为亚烷基、亚烯基或亚炔基。

[0222] 在一些实施方式中，式I的化合物是这样的：

[0223] Z^1 和 Z^2 其中之一为 OR^1 ；以及

[0224] Z^1 和 Z^2 中的另一个为 NR^2R^3 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4R^5$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-N^+R^4R^5R^6 Y^-$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-O(PO_3H)^-W^+$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-Si(R^7)_3$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-SR^8$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-NR^9R^{10}$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-N^+R^9R^{10}R^{11} Y^-$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-O(PO_3H)^-W^+$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-Si(R^7)_3$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-SR^8$ 、O(CH_2) $_n-NR^4R^5$ 、O(CH_2) $_n-N^+R^4R^5R^6 Y^-$ 、O(CH_2) $_n-O(PO_3H)^-W^+$ 、O(CH_2) $_n-Si(R^7)_3$ 、O(CH_2) $_n-SR^8$ 、O(CH_2) $_n-NR^4-(CH_2)_p-NR^9R^{10}$ 、O(CH_2) $_n-NR^4-(CH_2)_p-N^+R^9R^{10}R^{11} Y^-$ 、O(CH_2) $_n-NR^4-(CH_2)_p-O(PO_3H)^-W^+$ 或O(CH_2) $_n-NR^4-(CH_2)_p-Si(R^7)_3$ ；

[0225] 或

[0226] Z^1 为 NR^2R^3 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4R^5$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-N^+R^4R^5R^6 Y^-$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-O(PO_3H)^-W^+$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-Si(R^7)_3$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-SR^8$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-NR^9R^{10}$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-N^+R^9R^{10}R^{11} Y^-$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-O(PO_3H)^-W^+$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-Si(R^7)_3$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-SR^8$ 、O(CH_2) $_n-NR^4R^5$ 、O(CH_2) $_n-N^+R^4R^5R^6 Y^-$ 、O(CH_2) $_n-O(PO_3H)^-W^+$ 、O(CH_2) $_n-Si(R^7)_3$ 、O(CH_2) $_n-SR^8$ 、O(CH_2) $_n-NR^4-(CH_2)_p-NR^9R^{10}$ 、O(CH_2) $_n-NR^4-(CH_2)_p-N^+R^9R^{10}R^{11} Y^-$ 、O(CH_2) $_n-NR^4-(CH_2)_p-O(PO_3H)^-W^+$ 或O(CH_2) $_n-NR^4-(CH_2)_p-Si(R^7)_3$ ；以及

[0227] $Z^2=Z^1$ ；

[0228] R^1 和 R^2 各自独立地为H、烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、烯基、取代的烯基、炔基或取代的炔基；

[0229] R^3 为烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、烯基、取代的烯基、炔基或取代的炔基；

[0230] R^4 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 各自独立地为H、烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、烯基、取代的烯基、炔基、取代的炔基或 $-(CH_2)_q-(CH_2CH_2O)_m-R^{13}$ ；

[0231] R^5 为烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、烯基、取代的烯基、炔基、取代的炔基或 $-(CH_2)_q-(CH_2CH_2O)_m-R^{13}$ ；

[0232] R^7 为烷基、O(烷基)或O(三取代的甲硅烷基)；

[0233] R^{13} 为H、烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、烯基、取代的烯基、炔基、取代的炔基、CO(烷基)、CO(取代的烷基)、CO(烯基)、CO(取代的烯基)、CO(炔基)或CO(取代的炔基)；

[0234] W^+ 为农业上可接受的阳离子；

[0235] Y^- 为农业上可接受的阴离子；

[0236] n 为选自1至16的整数；

[0237] p 为选自1至16的整数；

[0238] m 为选自1至100的整数；

[0239] q 为选自0至16的整数；

[0240] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为H、烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、烯基、取代的烯基、炔基或取代的炔基；

[0241] =====为单键或双键；

[0242] =====为单键或双键；以及

[0243] M为2H或金属物质，

[0244] 其中取代的烷基、取代的芳基、取代的烯基和取代的炔基各自独立地被一个或多个OH、F、Cl、Br、I、CN和N₃取代。

[0245] 在一些实施方式中， $Z^1 = Z^2 = NR^2R^3$ 。在其他实施方式中， Z^1 为 NR^2R^3 且 Z^2 为OH，或 Z^1 为OH且 Z^2 为 NR^2R^3 。 R^3 可以例如是烷基或取代的烷基。

[0246] 在一些实施方式中，=====为双键和/或=====为双键。更具体地：在一些情况下，=====为双键且=====为双键。在其他情况下，=====为双键且=====为单键。在其他情况下，=====为单键且=====为双键。在其他情况下，=====为单键且=====为单键。

[0247] 在一些实施方式中， R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为烷基或烯基。在非限制性实例中， R^a 、 R^c 、 R^e 和 R^f 为甲基，而 R^b 和 R^d 为乙烯基。

[0248] 在一些实施方式中，M为2H。在一些实施方式中，M为选自由以下所组成的组的金属物质：Mg、Zn、Pd、Sn、Al、Pt、Si、Ge、Ga、In、Cu、Co、Fe和Mn。应当理解，当提及金属物质而没有其氧化度时，如本领域技术人员将理解的，将考虑金属物质的所有合适的氧化态。在其他实施方式中，M为选自由以下所组成的组的金属物质：Mg(II)、Zn(II)、Pd(II)、Sn(IV)、Al(III)、Pt(II)、Si(IV)、Ge(IV)、Ga(III)和In(III)。在其他实施方式中，M为选自由以下所组成的组的金属物质：Cu(II)、Co(II)、Fe(II)和Mn(II)。在其他实施方式中，M为选自由以下所组成的组的金属物质：Cu(II)、Co(III)、Fe(III)和Mn(III)。

[0249] 在一些实施方式中， R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 各自独立地为H、烷基或取代的烷基。在一些实施方式中， R^3 和 R^5 各自独立地为烷基或取代的烷基。在一些实施方式中， R^{13} 为H、烷基、取代的烷基、CO(烷基)或CO(取代的烷基)。

[0250] 在一些实施方式中，选择式I的化合物使得以下至少一个成立： R^1 为H、 R^2 为H、 R^3 为烷基、 R^4 为H或烷基、 R^5 为烷基、 R^6 为烷基、 R^7 为O(三取代的甲硅烷基)、 R^8 为H或烷基、 R^9 为烷基、 R^{10} 为烷基、 R^{11} 为烷基且 R^{13} 为H、烷基、烯基、CO(烷基)或CO(烯基)。

[0251] 在一些实施方式中， W^+ 选自由以下所组成的组：钠离子、钾离子、镁离子和铵阳离子。在一些实施方式中， Y^- 选自由以下所组成的组：氯离子、溴离子、磷酸根、二甲基磷酸根、甲基硫酸根、乙基硫酸根、乙酸根和乳酸根。

[0252] 在一些实施方式中，n为选自1-16、或1-12、或1-8、或1-6、或1-4、或2-4的整数。类似地，在一些实施方式中，p为选自1-16、或1-12、或1-8、或1-6、或1-4、或2-4的整数。关于PEG部分，m为可以选自1-100、或1-80、或1-60、或1-50、或1-30、或1-20、或1-10、或5-30、或5-20、或5-10的整数。仍然关于PEG部分，q为可以选自0-16、或0-8、或0-4、或0-2的整数。在一些实施方式中，q=1。在其他实施方式中，1=0。

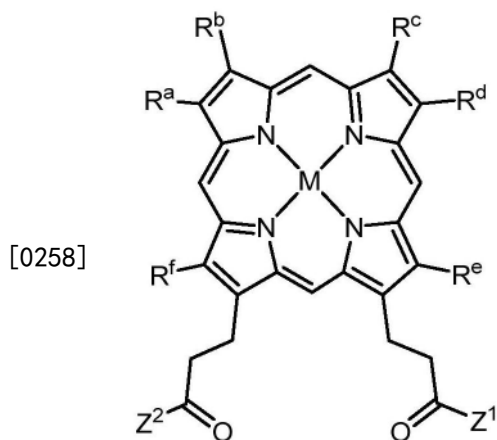
[0253] 在一些实施方式中， Z^1 为 NR^2R^3 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4R^5$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-N^+R^4R^5R^6 Y^-$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-O(PO_3H)^-W^+$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-Si(R^7)_3$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-SR^8$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-NR^9R^{10}$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-N^+R^9R^{10}R^{11} Y^-$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-O(PO_3H)^-W^+$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-Si(R^7)_3$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-SR^8$ 、 $O(CH_2)_n-NR^4R^5$ 、 $O(CH_2)_n-N^+R^4R^5R^6 Y^-$ 、 $O(CH_2)_n-O(PO_3H)^-W^+$ 、 $O(CH_2)_n-Si(R^7)_3$ 、 $O(CH_2)_n-SR^8$ 、 $O(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-NR^9R^{10}$ 、 $O(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-N^+R^9R^{10}R^{11} Y^-$ 、 $O(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-O(PO_3H)^-W^+$ 或 $O(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-Si(R^7)_3$ ；以及 $Z^2 = Z^1$ 。

[0254] 在一些实施方式中, Z^1 和 Z^2 其中之一为 NR^2R^3 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4\text{R}^5$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6 \text{Y}^-$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{O}(\text{PO}_3\text{H})^- \text{W}^+$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{R}^7)_3$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{SR}^8$ 或 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{NR}^9\text{R}^{10}$;以及 Z^1 和 Z^2 中的另一个为 OR^1 ;或 Z^1 为 NR^2R^3 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4\text{R}^5$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6 \text{Y}^-$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{O}(\text{PO}_3\text{H})^- \text{W}^+$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{R}^7)_3$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{SR}^8$ 或 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{NR}^9\text{R}^{10}$;以及 $Z^2=Z^1$ 。

[0255] 在一些实施方式中, Z^1 和 Z^2 其中之一为 NR^2R^3 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4\text{R}^5$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6 \text{Y}^-$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{O}(\text{PO}_3\text{H})^- \text{W}^+$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{R}^7)_3$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{SR}^8$ 或 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{NR}^9\text{R}^{10}$;以及 Z^1 和 Z^2 中的另一个为 OR^1 ;

[0256] 在一些实施方式中, Z^1 为 NR^2R^3 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4\text{R}^5$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6 \text{Y}^-$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{O}(\text{PO}_3\text{H})^- \text{W}^+$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{R}^7)_3$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{SR}^8$ 或 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{NR}^9\text{R}^{10}$;以及 $Z^2=Z^1$ 。

[0257] 在另一方面,提供了式I-B1的化合物:



式 I-B1

[0259] 或其农业上可接受的盐,用于促进植物健康,其中:

[0260] Z^1 和 Z^2 其中之一为 NR^2R^3 ;以及

[0261] Z^1 和 Z^2 中的另一个为 OR^1 ;

[0262] 或

[0263] $Z^1=\text{NR}^2\text{R}^3$;以及

[0264] $Z^2=Z^1$;

[0265] R^1 和 R^2 各自独立地为H、烷基或取代的烷基;

[0266] R^3 为烷基或取代的烷基;

[0267] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为H、烷基、取代的烷基、烯基、取代的烯基、炔基或取代的炔基;以及

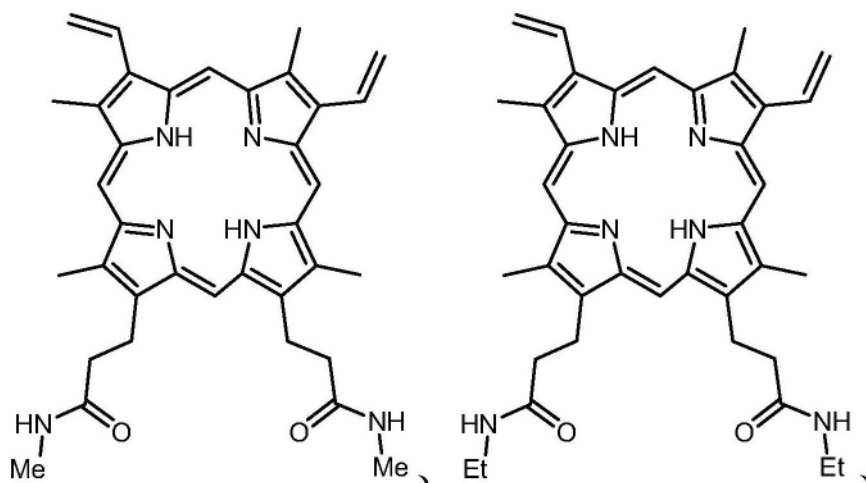
[0268] M为2H或金属物质,

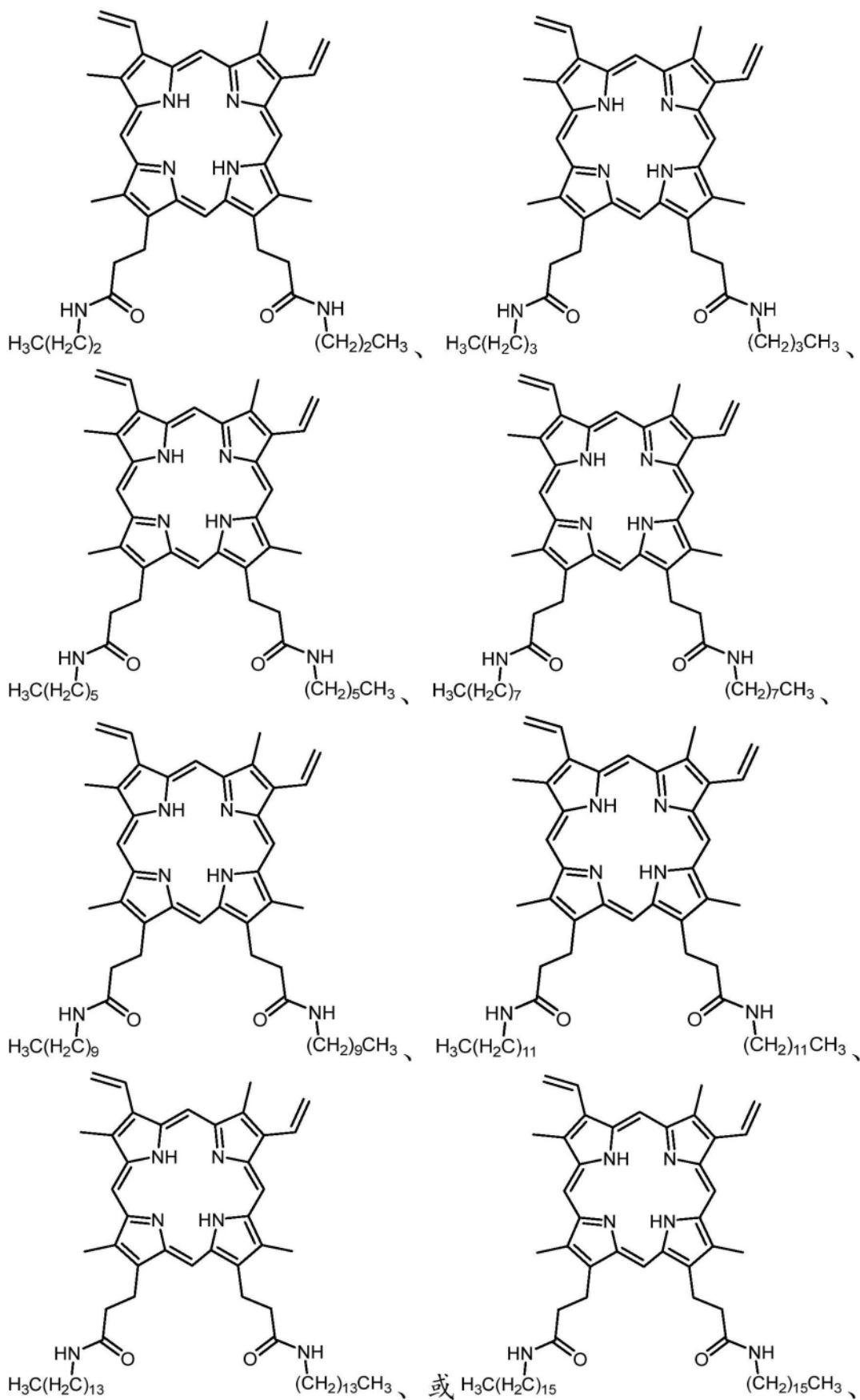
[0269] 其中取代的烷基、取代的烯基和取代的炔基独立地被一个或多个OH、F、Cl、Br、I、CN和 N_3 取代。

[0270] 在一些实施方式中, R^1 为H、 R^2 为H和/或 R^3 为烷基。 R^3 可以例如是 $(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ 烷基、 (C_1-C_6) 烷基或 (C_1-C_4) 烷基。在一些实施方式中, Z^1 和 Z^2 其中之一为 NR^2R^3 ;以及 Z^1 和 Z^2 中的另一个为 OR^1 。在其他实施方式中, $Z^1=\text{NR}^2\text{R}^3$;以及 $Z^2=Z^1$ 。

[0271] 在一些实施方式中,式I-B1的化合物为:

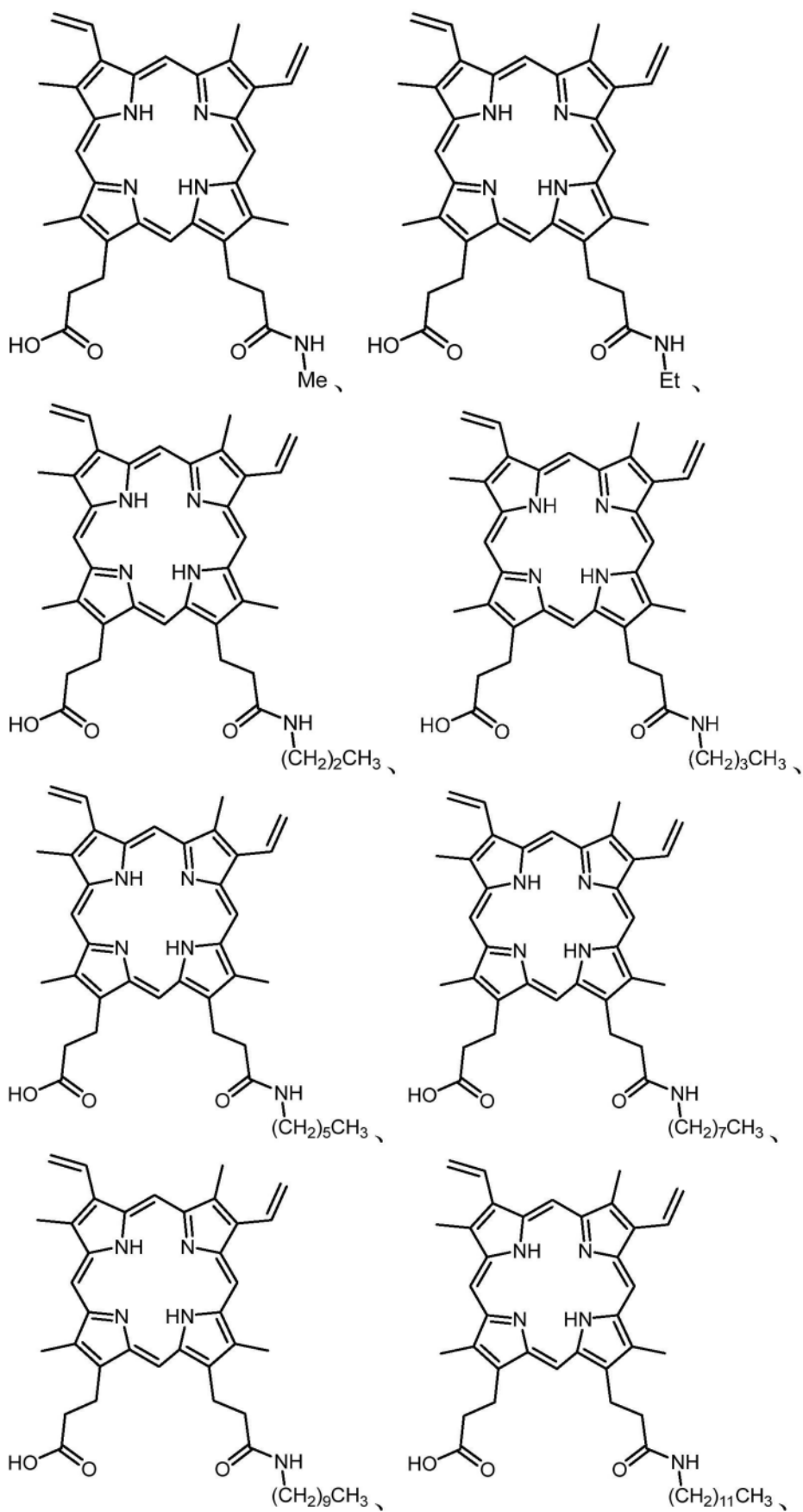
[0272]



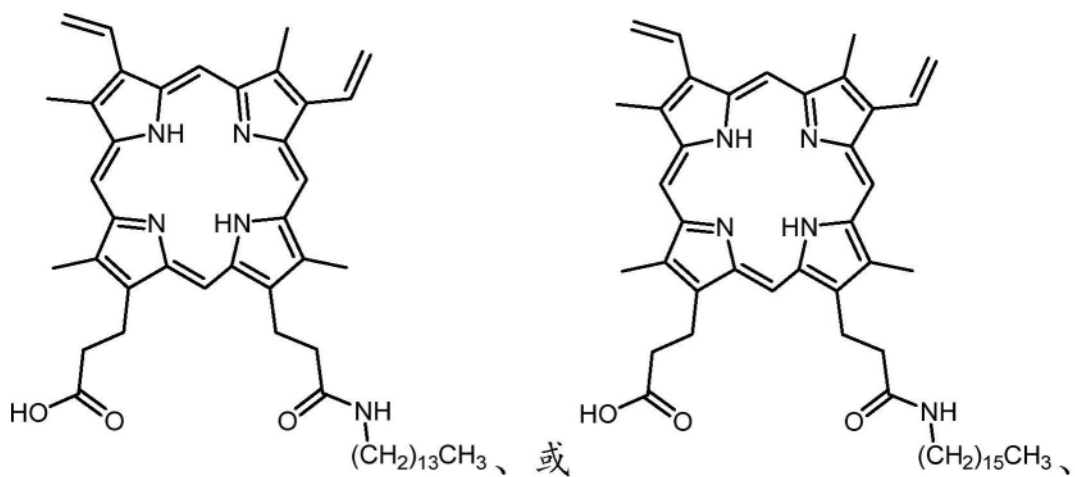


[0274] 或其农业上可接受的盐。

[0275] 在一些实施方式中,式I-B1的化合物为:

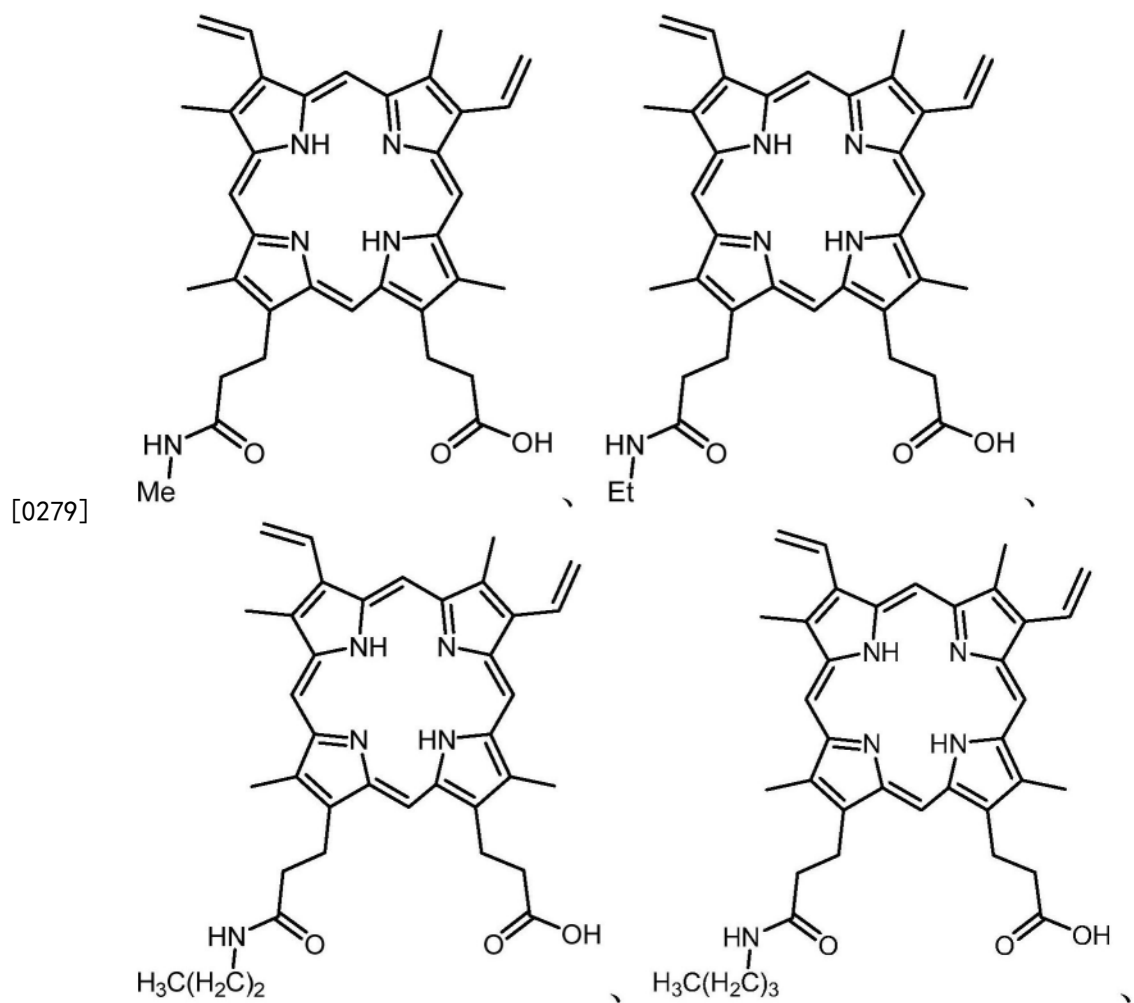


[0276]

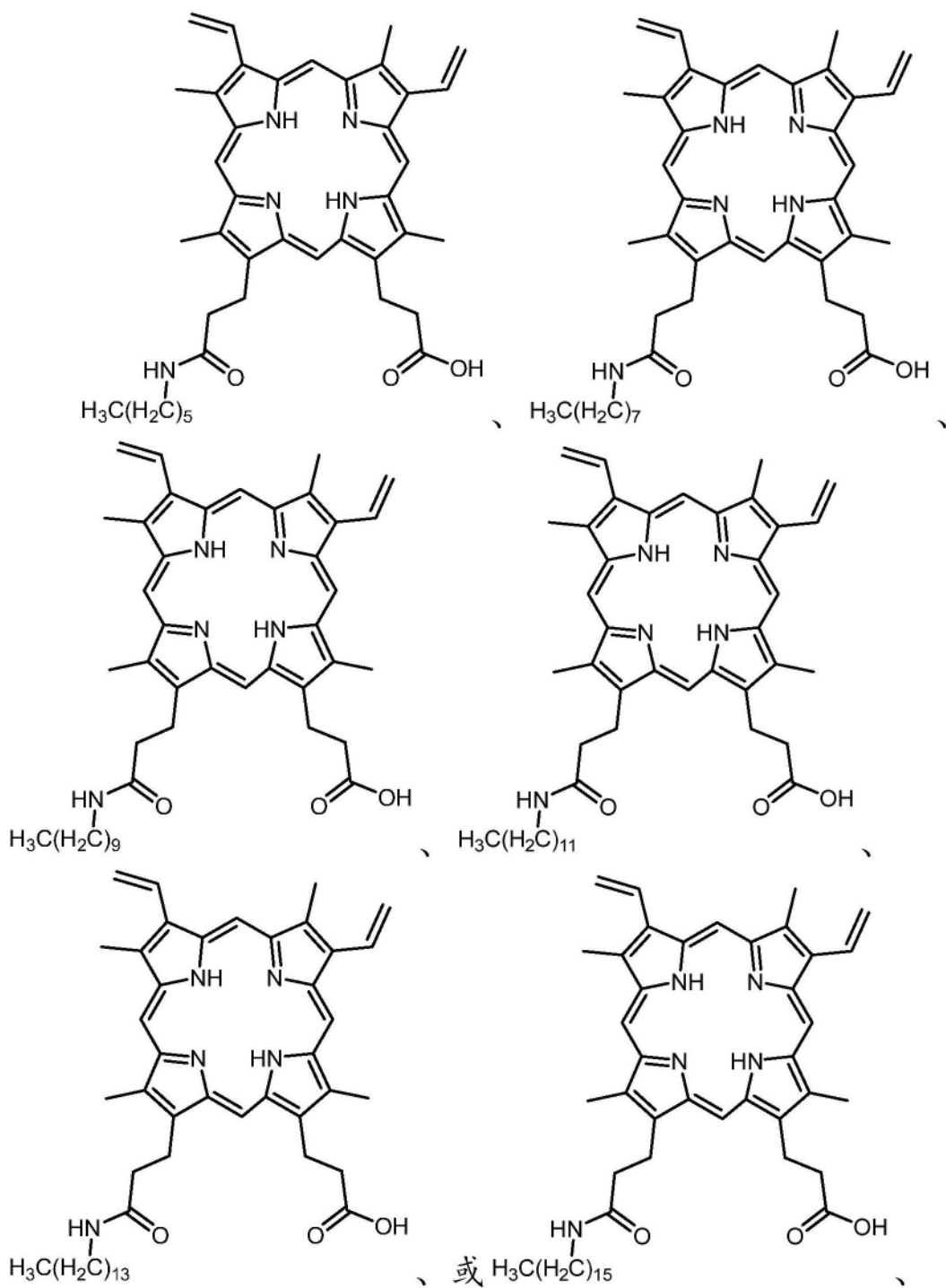


[0277] 或其农业上可接受的盐。

[0278] 在一些实施方式中,式I-B1的化合物为:

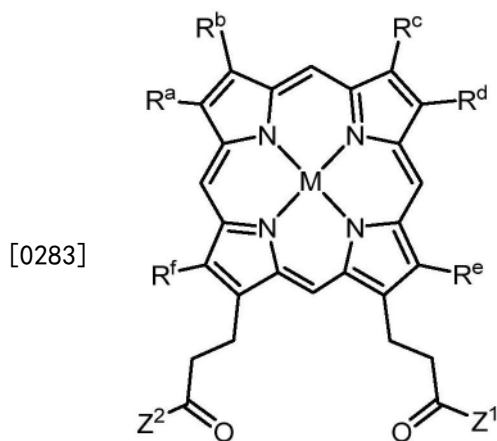


[0280]



[0281] 或其农业上可接受的盐。

[0282] 在另一方面,提供了式I-B1的化合物:



式 I-B1

[0284] 或其农业上可接受的盐,用于促进植物健康,其中:

[0285] Z^1 和 Z^2 其中之一为 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4\text{R}^5$ 或 $\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4\text{R}^5$;以及

[0286] Z^1 和 Z^2 中的另一个为 OR^1 ;

[0287] 或

[0288] $Z^1=\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4\text{R}^5$ 或 $\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4\text{R}^5$;以及

[0289] $Z^2=Z^1$;

[0290] R^5 为烷基、取代的烷基或 $-(\text{CH}_2)_p-\text{NR}^9\text{R}^{10}$;

[0291] R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^9 和 R^{10} 各自独立地为H、烷基或取代的烷基;

[0292] n 为选自1至16的整数;

[0293] p 为选自1至16的整数;

[0294] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为H、烷基、取代的烷基、烯基、取代的烯基、炔基或取代的炔基;以及

[0295] M 为2H或金属物质,

[0296] 其中取代的烷基、取代的烯基和取代的炔基独立地被一个或多个OH、F、Cl、Br、I、CN和 N_3 取代。

[0297] 在一些实施方式中, R^1 为H、 R^2 为H和/或 R^4 为H或烷基。在一些实施方式中, R^4 为H且 R^5 为烷基。在一些实施方式中, R^4 和 R^5 为烷基。 R^4 和/或 R^5 可以例如各自独立地为 $(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ 烷基、 (C_1-C_8) 烷基或 (C_1-C_4) 烷基。在一些实施方式中, R^5 为 $-(\text{CH}_2)_p-\text{NR}^9\text{R}^{10}$ 。在一些实施方式中, R^9 和 R^{10} 为烷基、或 R^9 为H且 R^{10} 为烷基。 R^9 和/或 R^{10} 可以例如各自独立地为 $(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ 烷基、 (C_1-C_8) 烷基或 (C_1-C_4) 烷基。

[0298] 在一些实施方式中, n 为选自1-16、或1-12、或1-8、或1-6、或1-4、或2-4的整数。在一些实施方式中, p 为选自1-16、或1-12、或1-8、或1-6、或1-4、或2-4的整数。

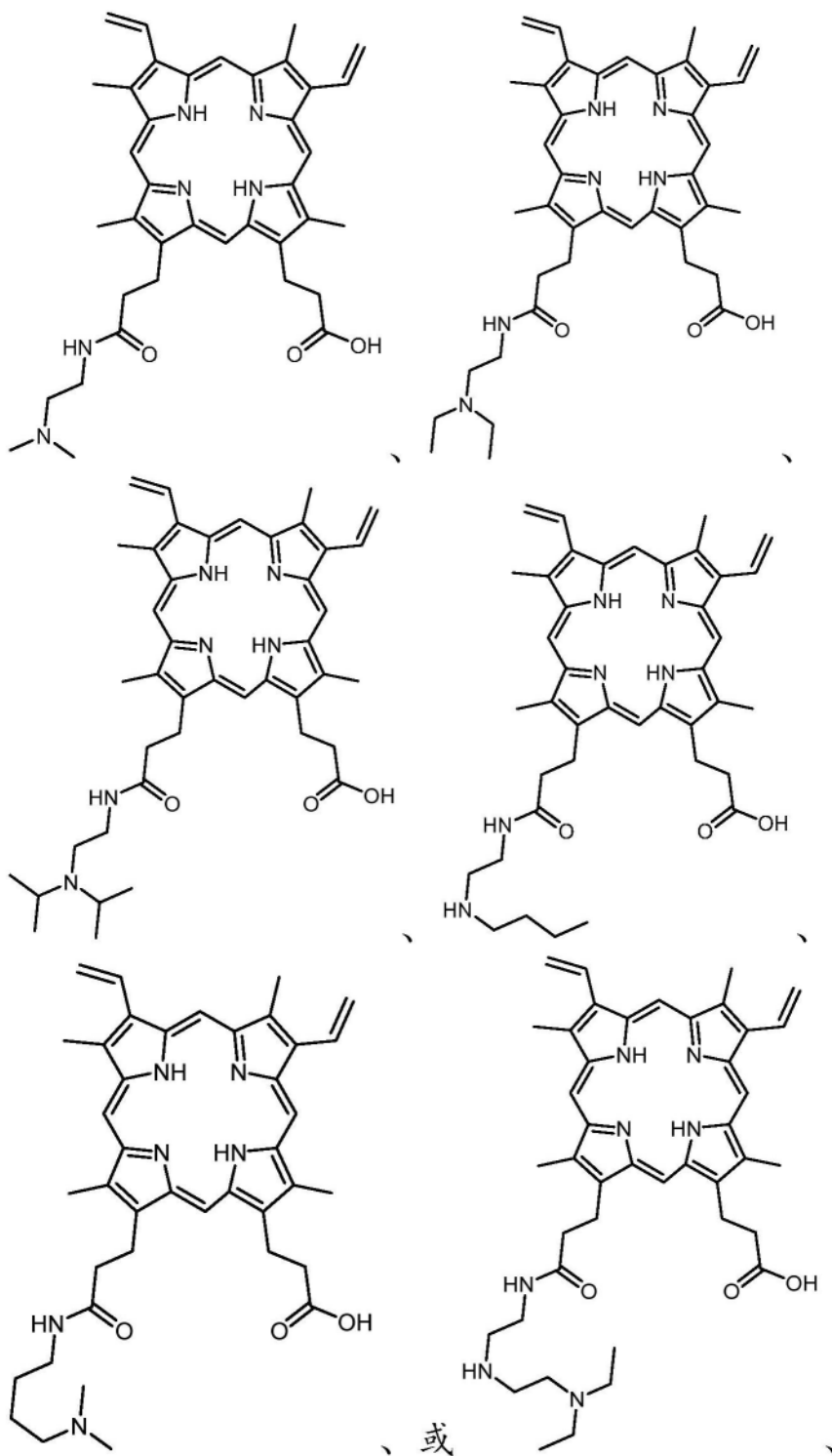
[0299] 在一些实施方式中, Z^1 和 Z^2 其中之一为 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4\text{R}^5$;以及 Z^1 和 Z^2 中的另一个为 OR^1 ;在其他实施方式中, $Z^1=\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4\text{R}^5$;以及 $Z^2=Z^1$ 。

[0300] 在一些实施方式中,式I-B1的化合物为:



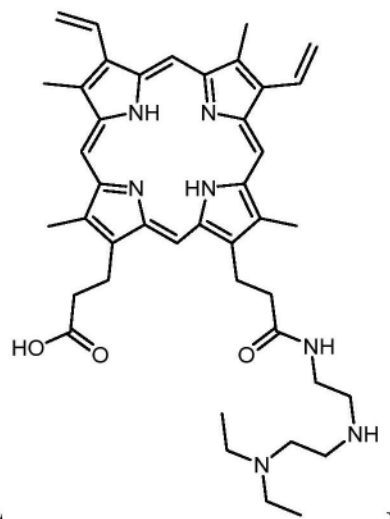
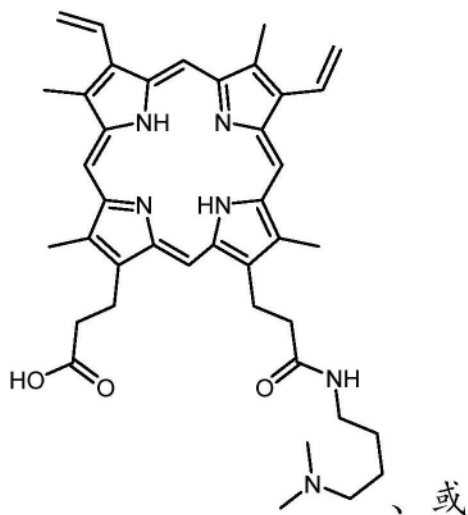
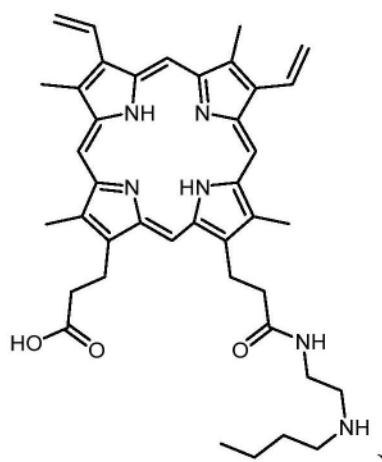
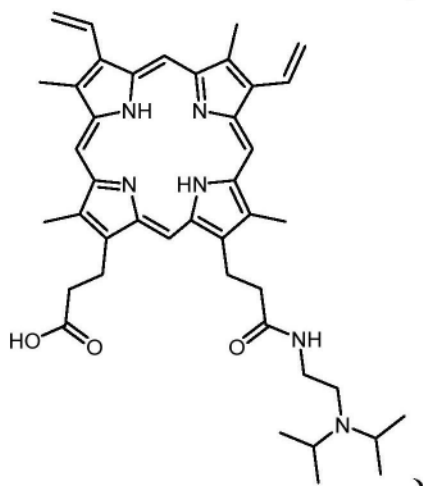
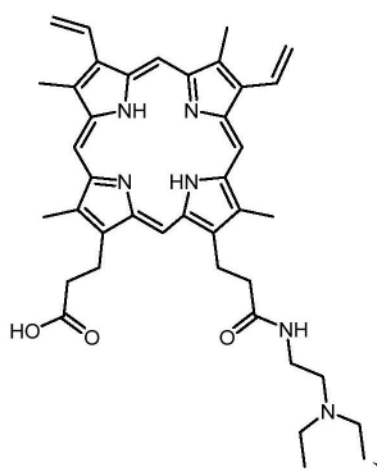
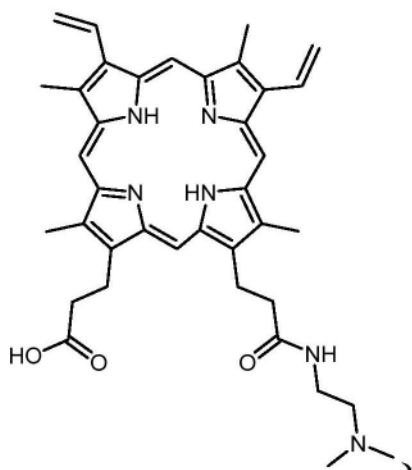
[0303] 在一些实施方式中,式I-B1的化合物为:

[0304]



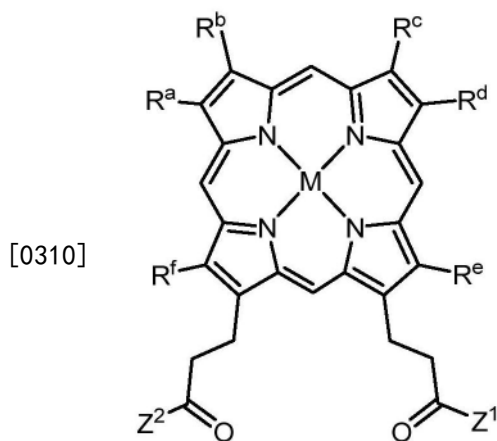
[0305] 或其农业上可接受的盐。

[0306] 在一些实施方式中,式I-B1的化合物为:



[0308] 或其农业上可接受的盐。

[0309] 在另一方面,提供了式I-B1的化合物:



式 I-B1

[0311] 或其农业上可接受的盐,用于促进植物健康,其中:

[0312] Z^1 和 Z^2 其中之一为 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{R}^7)_3$ 、 $\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{R}^7)_3$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{SR}^8$ 或 $\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{SR}^8$;以及

[0313] Z^1 和 Z^2 中的另一个为 OR^1 ;

[0314] 或

[0315] $Z^1=\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{R}^7)_3$ 、 $\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{R}^7)_3$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{SR}^8$ 或 $\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{SR}^8$;以及

[0316] $Z^2=Z^1$;

[0317] R^1 和 R^2 各自独立地为H、烷基或取代的烷基;

[0318] R^7 为烷基、O(烷基)或O(三取代的甲硅烷基);

[0319] R^8 为H、烷基、取代的烷基或 $-(\text{CH}_2)_q-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-\text{R}^{13}$;

[0320] R^{13} 为H、烷基、取代的烷基、烯基、取代的烯基、炔基、取代的炔基、CO(烷基)、CO(取代的烷基)、CO(烯基)、CO(取代的烯基)、CO(炔基)或CO(取代的炔基);

[0321] n 为选自1至16的整数;

[0322] m 为选自1至100的整数;

[0323] q 为选自0至16的整数;

[0324] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为H、烷基、取代的烷基、烯基、取代的烯基、炔基或取代的炔基;以及

[0325] M 为2H或金属物质,

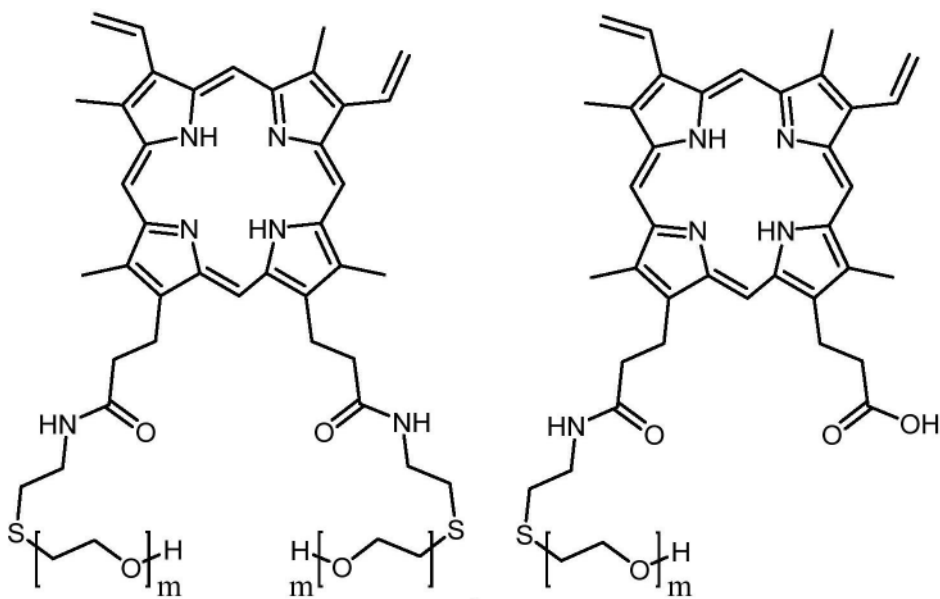
[0326] 其中取代的烷基、取代的烯基和取代的炔基独立地被一个或多个OH、F、Cl、Br、I、CN和 N_3 取代。

[0327] 在一些实施方式中, R^1 为H和/或 R^2 为H。在一些实施方式中, R^7 为烷基、O(烷基)或O(三取代的甲硅烷基)。 R^1 、 R^2 和 R^7 的烷基可以各自独立地为 $(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ 烷基、 (C_1-C_8) 烷基或 (C_1-C_4) 烷基。在一些实施方式中, R^8 为 $-(\text{CH}_2)_q-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-\text{R}^{13}$ 。 R^{13} 可以为H并且 m 可以为选自1-20的整数。在一些实施方式中, n 为选自1-16、或1-12、或1-8、或1-6、或1-4、或2-4的整数。在一些实施方式中, q 为选自0-16、或0-8、或0-4、或0-2的整数。在一些实施方式中, $q=1$ 。在其他实施方式中, $q=0$ 。

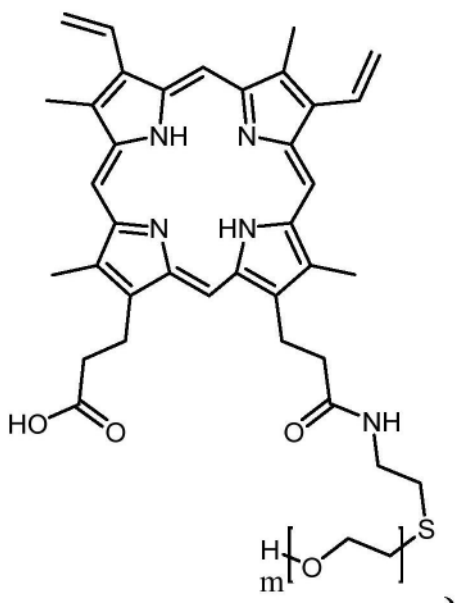
[0328] 在一些实施方式中, Z^1 和 Z^2 其中之一为 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{R}^7)_3$ 、 $\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{R}^7)_3$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{SR}^8$ 或 $\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{SR}^8$;以及 Z^1 和 Z^2 中的另一个为 OR^1 ;在其他实施方式中, $Z^1=\text{NR}^2-$

$(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{R}^7)_3$ 、 $\text{O}-(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{R}^7)_3$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n\text{-SR}^8$ 或 $\text{O}-(\text{CH}_2)_n\text{-SR}^8$ ；以及 $\text{Z}^2=\text{Z}^1$ 。

[0329] 在一些实施方式中,式I-B1的化合物为:



[0330]

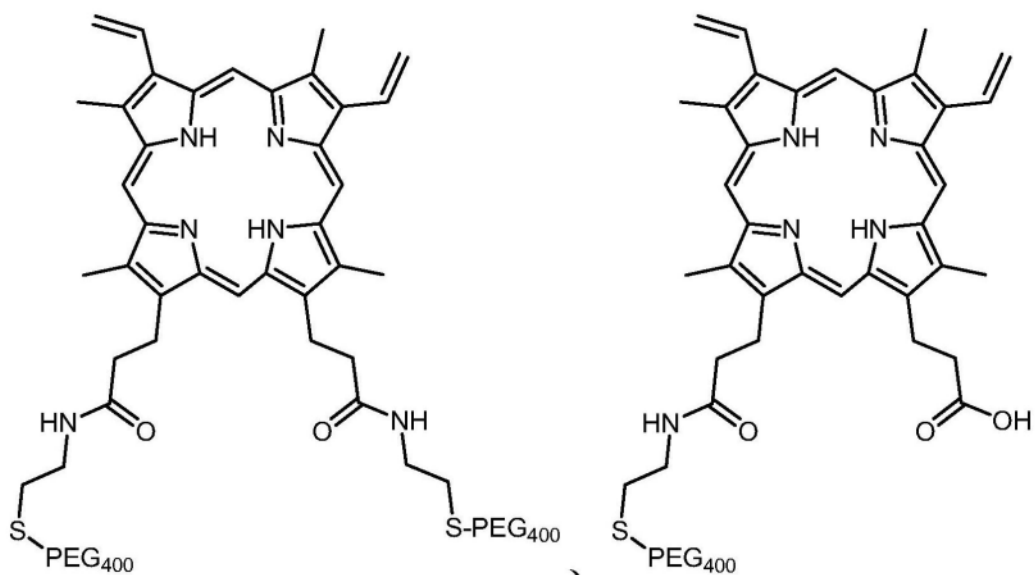


[0331] 或其农业上可接受的盐。

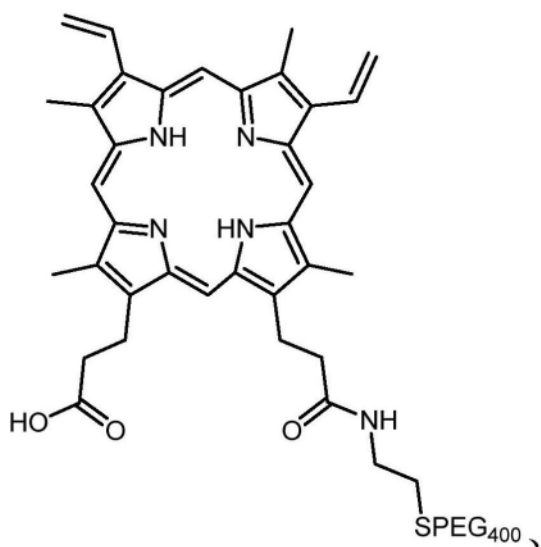
[0332] 其中m为选自4至15的整数。

[0333] 在一些实施方式中,式I-B1的化合物为:

[0334]



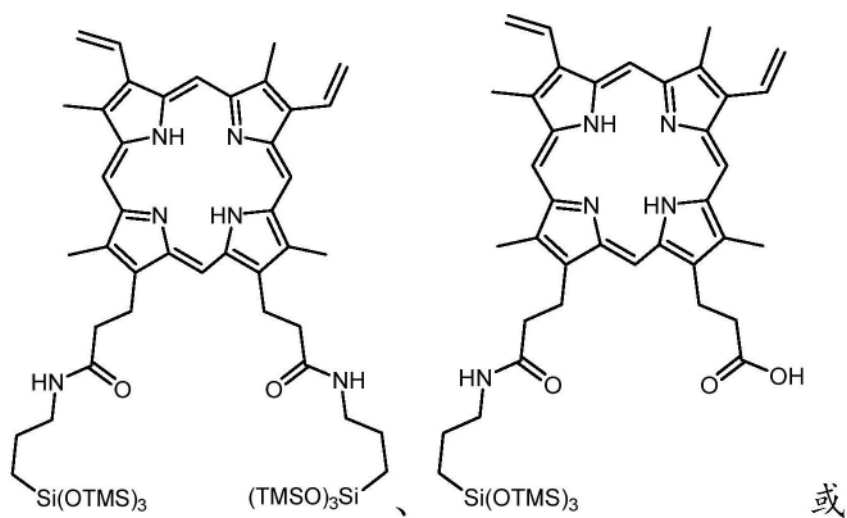
、或



[0335] 或其农业上可接受的盐。

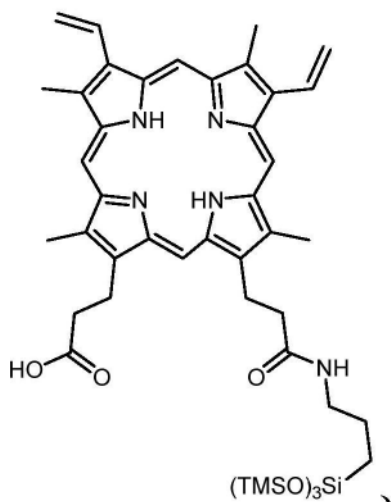
[0336] 在一些实施方式中,式I-B1的化合物为:

[0337]



或

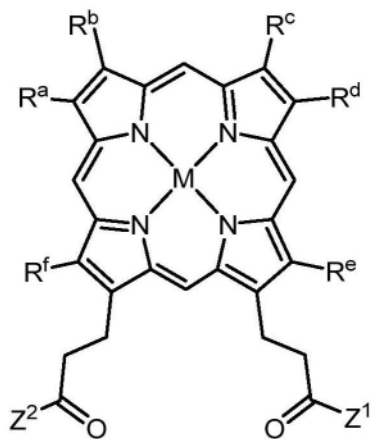
[0338]



[0339] 或其农业上可接受的盐。

[0340] 在另一方面,提供了式I-B1的化合物:

[0341]

**式 I-B1**

[0342] 或其农业上可接受的盐,用于促进植物健康,其中:

[0343] Z^1 和 Z^2 其中之一为 $\text{NR}_2 - (\text{CH}_2)_n - \text{OP}=\text{O}(\text{OH})_2$ 或 $\text{O} - (\text{CH}_2)_n - \text{OP}=\text{O}(\text{OH})_2$ 、 $\text{NR}_2 - (\text{CH}_2)_n - \text{OP}=\text{O}(\text{OH})\text{O}^- \text{W}^+$ 或 $\text{O} - (\text{CH}_2)_n - \text{OP}=\text{O}(\text{OH})\text{O}^- \text{W}^+$;以及[0344] Z^1 和 Z^2 中的另一个为 OR^1 ;

[0345] 或

[0346] $Z^1 = \text{NR}_2 - (\text{CH}_2)_n - \text{OP}=\text{O}(\text{OH})_2$ 或 $\text{O} - (\text{CH}_2)_n - \text{OP}=\text{O}(\text{OH})_2$ 、 $\text{NR}_2 - (\text{CH}_2)_n - \text{OP}=\text{O}(\text{OH})\text{O}^- \text{W}^+$ 或 $\text{O} - (\text{CH}_2)_n - \text{OP}=\text{O}(\text{OH})\text{O}^- \text{W}^+$;以及[0347] $Z^2 = Z^1$;[0348] R^1 和 R^2 各自独立地为H、烷基或取代的烷基;[0349] n 为选自1至16的整数;[0350] W^+ 为农业上可接受的阳离子;[0351] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为H、烷基、取代的烷基、烯基、取代的烯基、炔基或取代的炔基;以及[0352] M 为2H或金属物质,

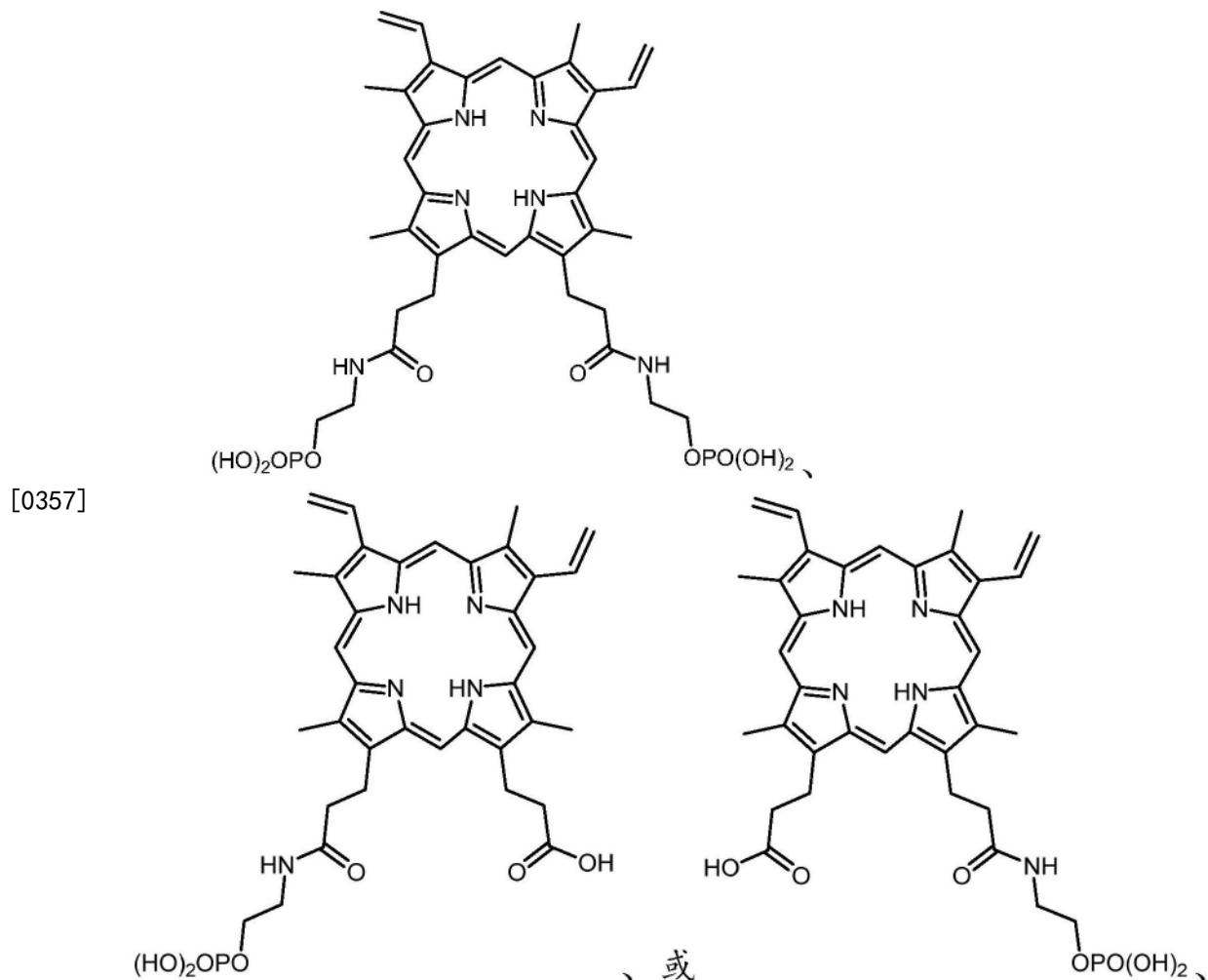
[0353] 其中取代的烷基、取代的烯基和取代的炔基独立地被一个或多个OH、F、Cl、Br、I、

CN和N₃取代。

[0354] 在一些实施方式中, R¹为H和/或R²为H。在一些实施方式中, n为选自1-16、或1-12、或1-8、或1-6、或1-4、或2-4的整数。W⁺可选自由以下所组成的组: 钠离子、钾离子、镁离子和铵阳离子。

[0355] 在一些实施方式中, Z¹和Z²其中之一为NR₂-(CH₂)_n-OP=O(OH)₂或O-(CH₂)_n-OP=O(OH)₂、NR₂-(CH₂)_n-OP=O(OH)O⁻W⁺或O-(CH₂)_n-OP=O(OH)O⁻W⁺; 以及Z¹和Z²中的另一个为OR¹; 在其他实施方式中, Z¹=NR₂-(CH₂)_n-OP=O(OH)₂或O-(CH₂)_n-OP=O(OH)₂、NR₂-(CH₂)_n-OP=O(OH)O⁻W⁺或O-(CH₂)_n-OP=O(OH)O⁻W⁺; 以及Z²=Z¹。

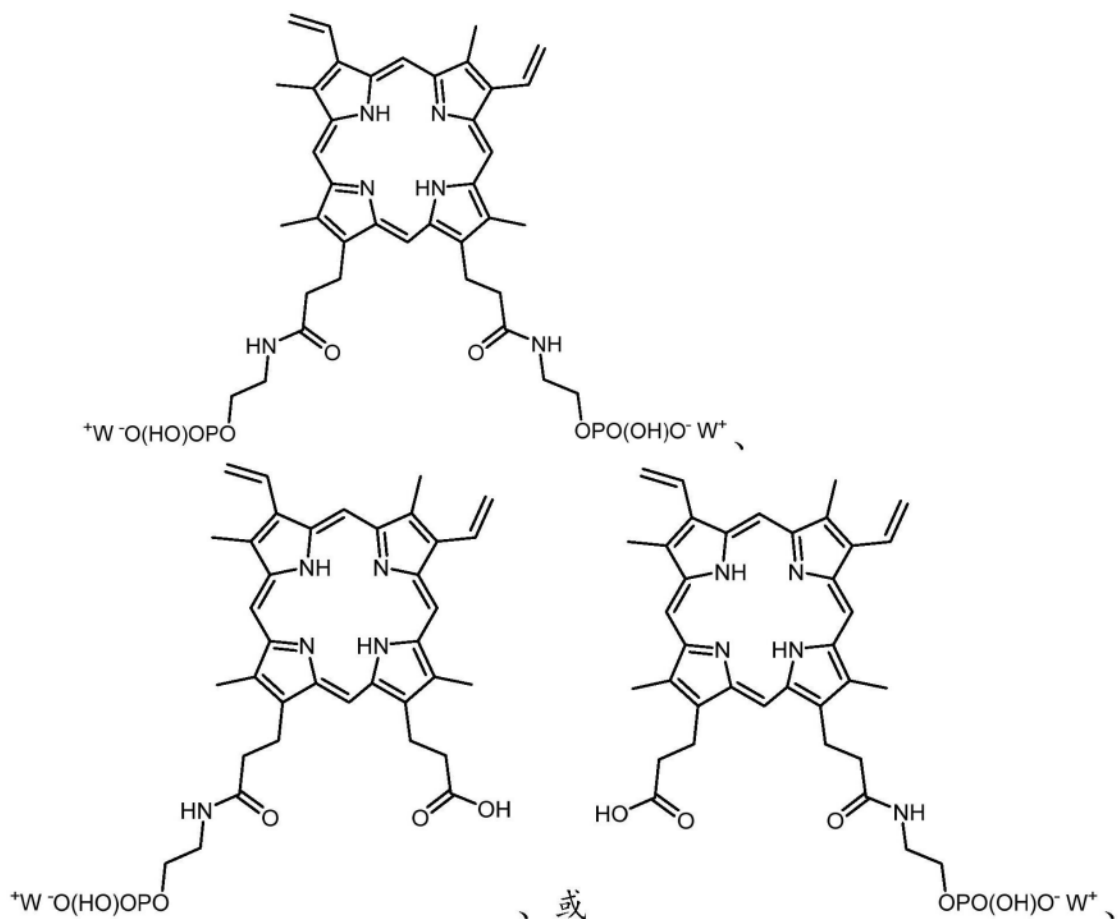
[0356] 在一些实施方式中, 式I-B1的化合物为:



[0358] 或其农业上可接受的盐。

[0359] 在一些实施方式中, 式I-B1的化合物为:

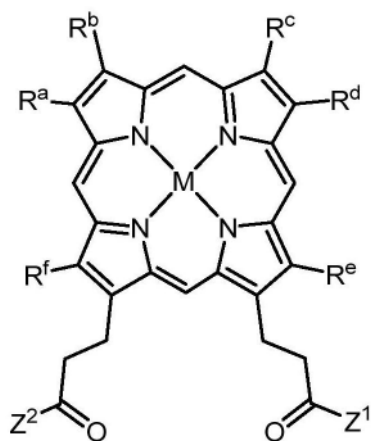
[0360]



[0361] 或其农业上可接受的盐,其中 W^+ 为阳离子,可选自由以下所组成的组:钠离子、钾离子、镁离子、铵离子和烷基铵阳离子。例如, W^+ 可以是正辛基铵(n-octylammonium)阳离子。

[0362] 在另一方面,提供了式I-B1的化合物:

[0363]



式 I-B1

[0364] 或其农业上可接受的盐,用于促进植物健康,其中:

[0365] Z^1 和 Z^2 其中之一为 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4R^5R^6Y^-$ 或 $O-(CH_2)_n-NR^4R^5R^6Y^-$;以及

[0366] Z^1 和 Z^2 中的另一个为 OR^1 ;

[0367] 或

[0368] $Z^1=NR^2-(CH_2)_n-NR^4R^5R^6Y^-$ 或 $O-(CH_2)_n-NR^4R^5R^6Y^-$;以及

[0369] $Z^2 = Z^1$;

[0370] R^1 和 R^2 各自独立地为H、烷基或取代的烷基;

[0371] R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为烷基或取代的烷基;

[0372] n 为选自1至16的整数;

[0373] Y^- 为农业上可接受的阴离子;

[0374] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为H、烷基、取代的烷基、烯基、取代的烯基、炔基或取代的炔基;以及

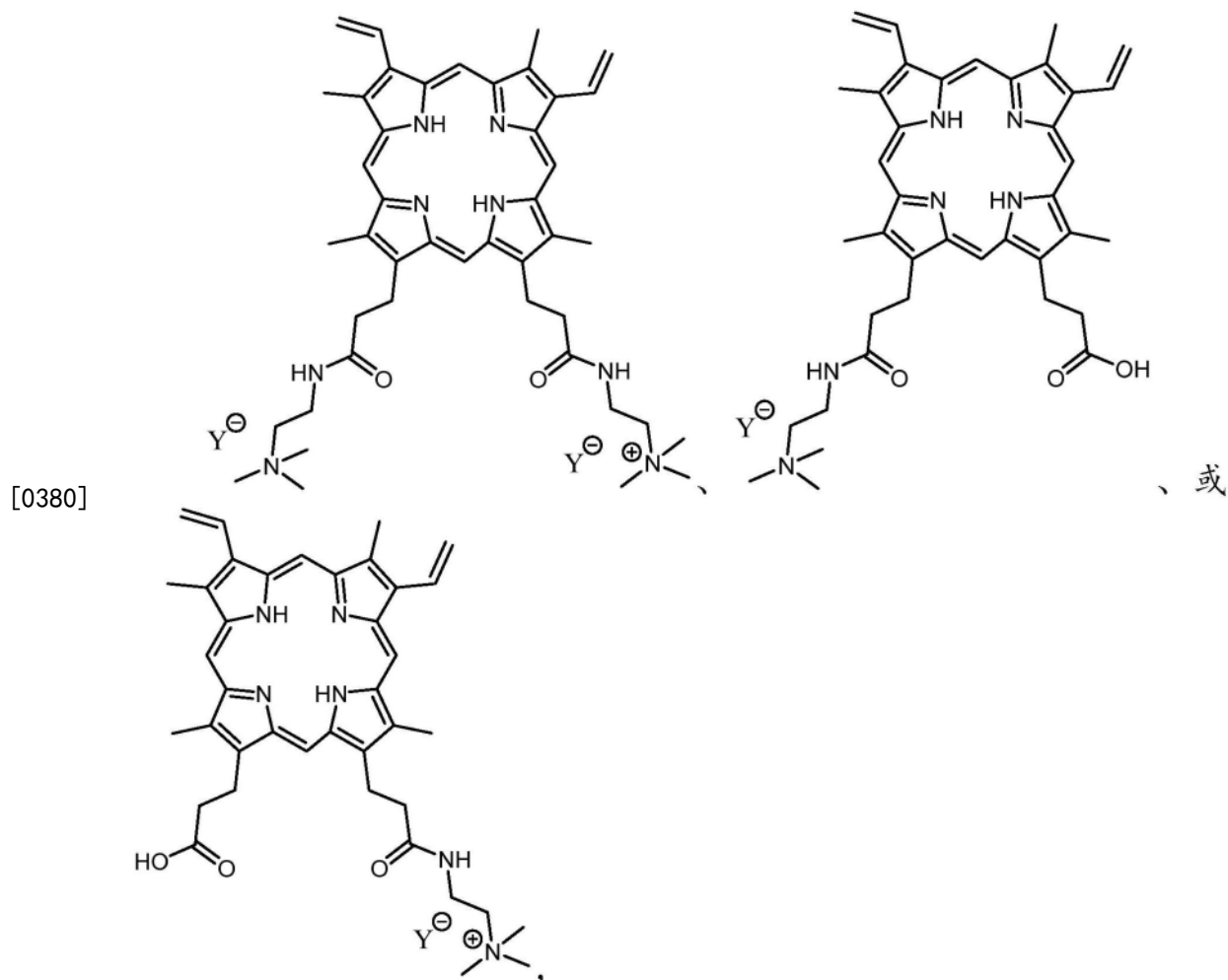
[0375] M 为2H或金属物质,

[0376] 其中取代的烷基、取代的烯基和取代的炔基独立地被一个或多个OH、F、Cl、Br、I、CN和 N_3 取代。

[0377] 在一些实施方式中, R^1 为H和/或 R^2 为H。在一些实施方式中, n 为选自1-16、或1-12、或1-8、或1-6、或1-4、或2-4的整数。在一些实施方式中, R^4 、 R^5 和 R^6 为烷基并且任选地 $R^4 = R^5 = R^6$ 。在一些实施方式中, Y^- 选自由以下所组成的组:氯离子、溴离子、磷酸根、二甲基磷酸根、甲基硫酸根、乙基硫酸根、乙酸根和乳酸根。

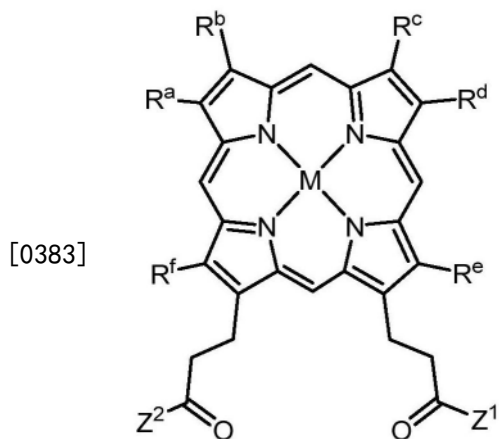
[0378] 在一些实施方式中, Z^1 和 Z^2 其中之一为 $NR^2 - (CH_2)_n - NR^4R^5R^6Y^-$ 或 $O - (CH_2)_n - NR^4R^5R^6Y^-$;以及 Z^1 和 Z^2 中的另一个为 OR^1 ;在其他实施方式中, $Z^1 = NR^2 - (CH_2)_n - NR^4R^5R^6Y^-$ 或 $O - (CH_2)_n - NR^4R^5R^6Y^-$;以及 $Z^2 = Z^1$ 。

[0379] 在一些实施方式中,式I-B1的化合物为:



[0381] 其中 Y^- 为农业上可接受的阴离子,可选自由以下所组成的组:氯离子、溴离子、磷酸根、二甲基磷酸根、甲基硫酸根、乙基硫酸根、乙酸根、柠檬酸根、酒石酸根和乳酸根。

[0382] 在另一方面,提供了式I-B1的化合物:



式 I-B1

[0384] 或其农业上可接受的盐,用于促进植物健康,其中:

[0385] Z^1 和 Z^2 其中之一为 $NR^2-(CH_2CH_2O)_m-R^{13}$ 或 $O-(CH_2CH_2O)_m-R^{13}$;以及

[0386] Z^1 和 Z^2 中的另一个为 OR^1 ;

[0387] 或

[0388] $Z^1=NR^2-(CH_2CH_2O)_m-R^{13}$ 或 $O-(CH_2CH_2O)_m-R^{13}$;以及

[0389] $Z^2=Z^1$;

[0390] R^1 和 R^2 各自独立地为H、烷基或取代的烷基;

[0391] R^{13} 为H、烷基、取代的烷基、烯基、取代的烯基、炔基、取代的炔基、CO(烷基)、CO(取代的烷基)、CO(烯基)、CO(取代的烯基)、CO(炔基)或CO(取代的炔基);

[0392] m 为选自1至100的整数;

[0393] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为H、烷基、取代的烷基、烯基、取代的烯基、炔基或取代的炔基;以及

[0394] M 为2H或金属物质,

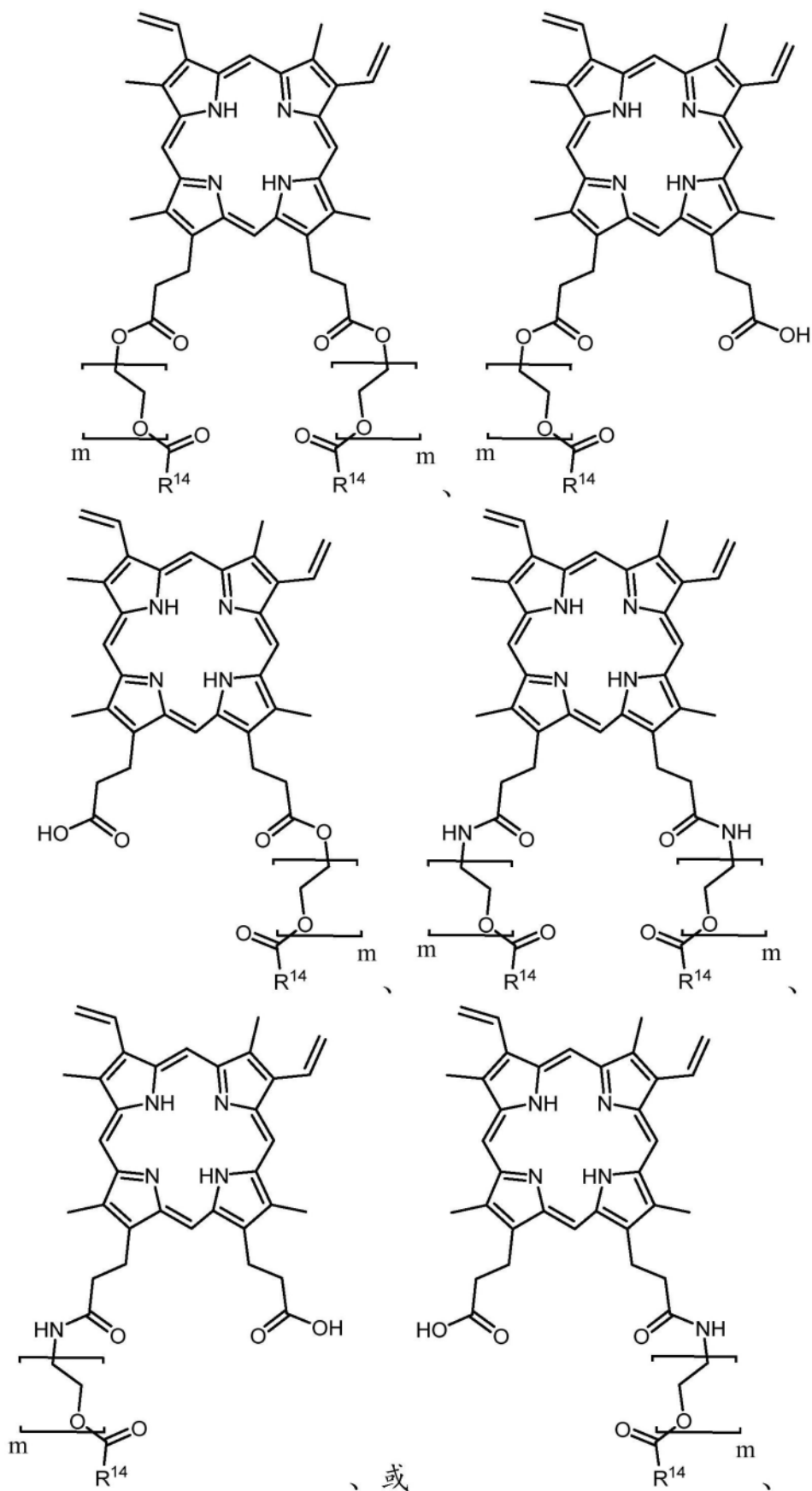
[0395] 其中取代的烷基、取代的烯基和取代的炔基独立地被一个或多个OH、F、Cl、Br、I、CN和 N_3 取代。

[0396] 在一些实施方式中, R^1 为H和/或 R^{12} 为H。在一些实施方式中, m 为选自5-100、或5-80、或5-50、或5-20、或5-10。在一些实施方式中, R^{13} 为H、烷基、烯基、CO(烷基)或CO(烯基)。

[0397] 在一些实施方式中, Z^1 和 Z^2 其中之一为 $NR^2-(CH_2CH_2O)_m-R^{13}$ 或 $O-(CH_2CH_2O)_m-R^{13}$;以及 Z^1 和 Z^2 中的另一个为 OR^1 ;在其他实施方式中, $Z^1=NR^2-(CH_2CH_2O)_m-R^{13}$ 或 $O-(CH_2CH_2O)_m-R^{13}$;以及 $Z^2=Z^1$ 。

[0398] 在一些实施方式中,式I-B1的化合物为:

[0399]



[0400] 或其农业上可接受的盐。

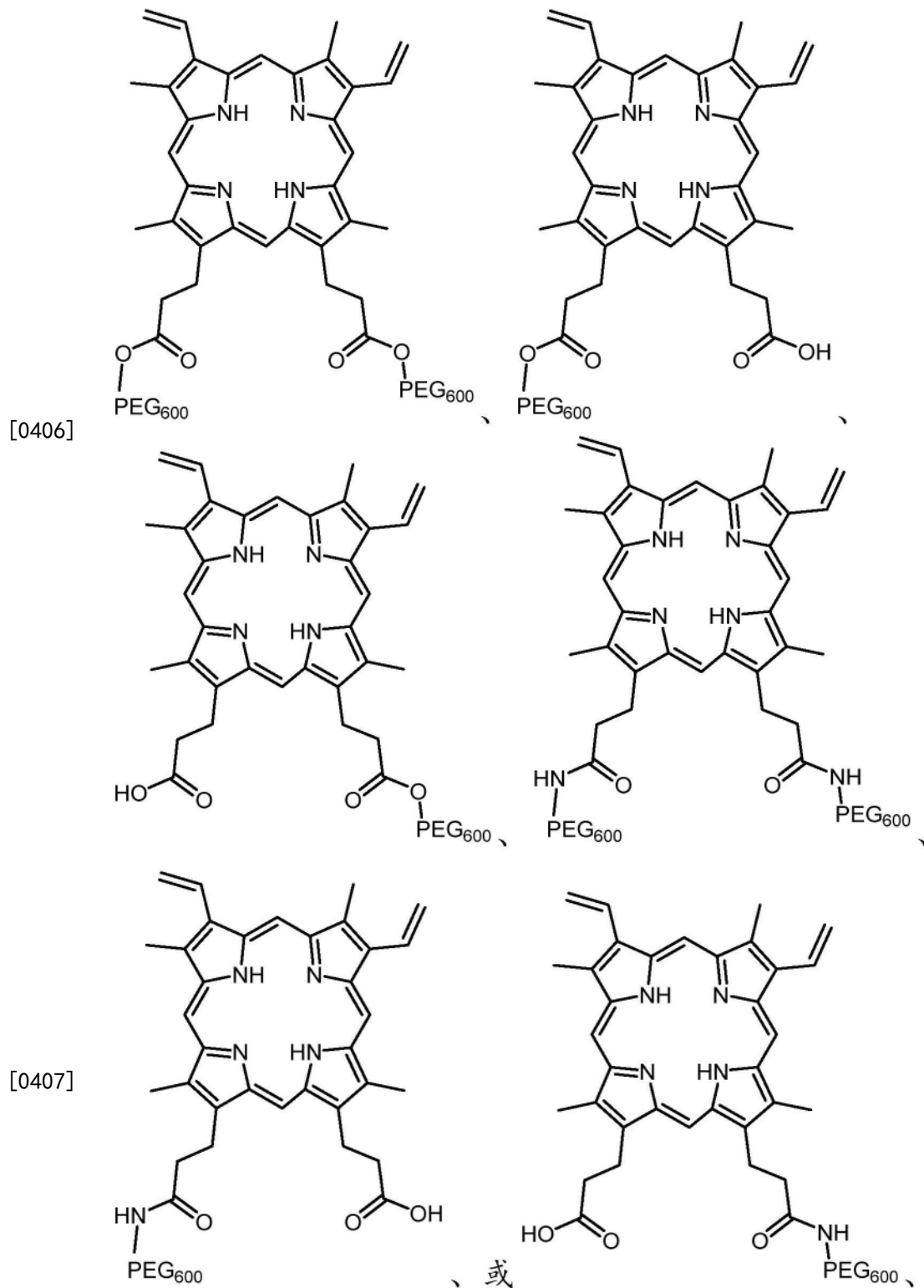
[0401] 其中m为选自1至100的整数;以及

[0402] R^{14} 为烷基、烯基、炔基、取代的烷基、取代的烯基或取代的炔基。

[0403] 在一些实施方式中, m 为选自5至20的整数, 并且 $(CH_2CH_2O)_m COR^{14}$ 为PEG₆₀₀-油酸酯、PEG₄₀₀-油酸酯、PEG₆₀₀-烯丙基或PEG₄₀₀-烯丙基。

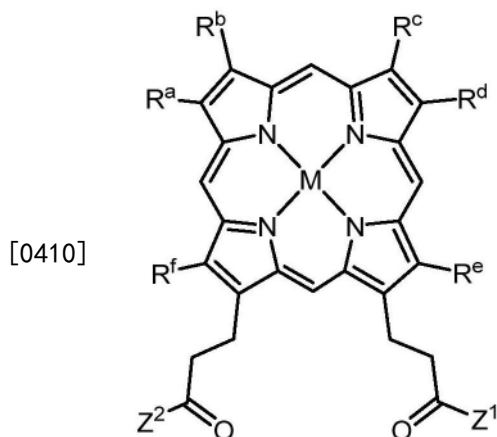
[0404] 在一些实施方式中, R^{13} 为H。在一些实施方式中, $(CH_2CH_2O)_m R^{13}$ 为PEG₆₀₀或PEG₄₀₀。

[0405] 在一些实施方式中, 式I-B1的化合物为:



[0408] 或其农业上可接受的盐。

[0409] 在本说明书的又一方面,提供了式I-B1化合物:



式 I-B1

[0411] 或其农业上可接受的盐,用于促进植物健康,其中:

[0412] Z^1 和 Z^2 其中之一为通过其与 α 碳键合的氨基与化合物连接的天然氨基酸;以及

[0413] Z^1 和 Z^2 中的另一个为 OR^1 ;

[0414] 或

[0415] Z^1 为通过其与 α 碳键合的氨基与化合物连接的天然氨基酸;以及

[0416] $Z^2=Z^1$;

[0417] R^1 和 R^2 各自独立地为H、烷基或取代的烷基;

[0418] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为H、烷基、取代的烷基、烯基、取代的烯基、炔基或取代的炔基;以及

[0419] M为2H或金属物质,

[0420] 其中取代的烷基、取代的烯基和取代的炔基独立地被一个或多个OH、F、Cl、Br、I、CN和 N_3 取代。

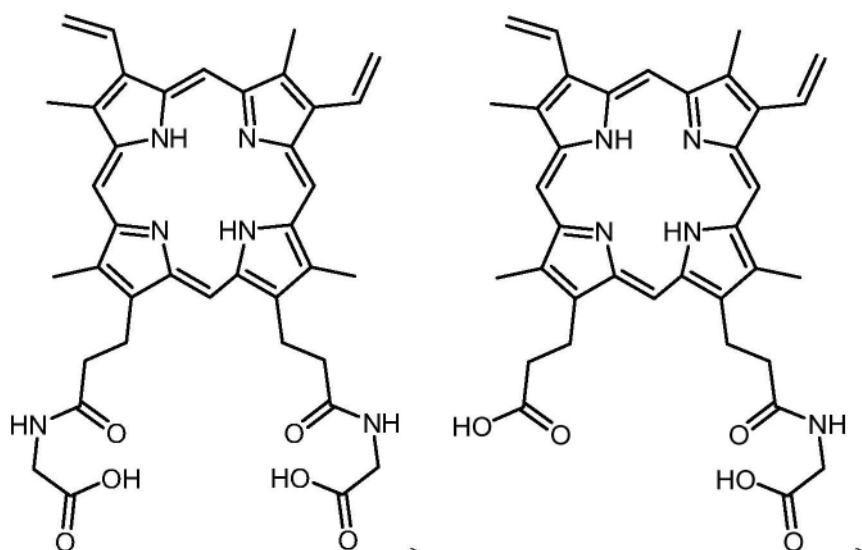
[0421] 在一些实施方式中, Z^1 和 Z^2 其中之一为通过其与 α 碳键合的氨基与化合物连接的天然氨基酸;以及 Z^1 和 Z^2 中的另一个为 OR^1 ;

[0422] 在其他实施方式中, Z^1 为通过其与 α 碳键合的氨基与化合物连接的天然氨基酸;以及 $Z^2=Z^1$ 。

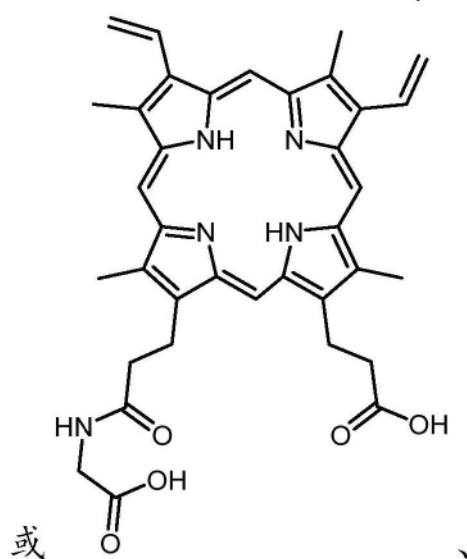
[0423] 在一些实施方式中, Z^1 为天然氨基酸之一且 Z^2 为OH; Z^2 为天然氨基酸之一且 Z^1 为OH;或 Z^1 为天然氨基酸之一且 $Z^1=Z^2$;

[0424] 在一些实施方式中, Z^1 为甘氨酸、L-丙氨酸或L-缬氨酸且 Z^2 为OH; Z^2 为甘氨酸、L-丙氨酸或L-缬氨酸且 Z^1 为OH;或 Z^1 为甘氨酸、L-丙氨酸或L-缬氨酸且 $Z^2=Z^1$ 。

[0425] 在一些实施方式中,式I-B1的化合物为:



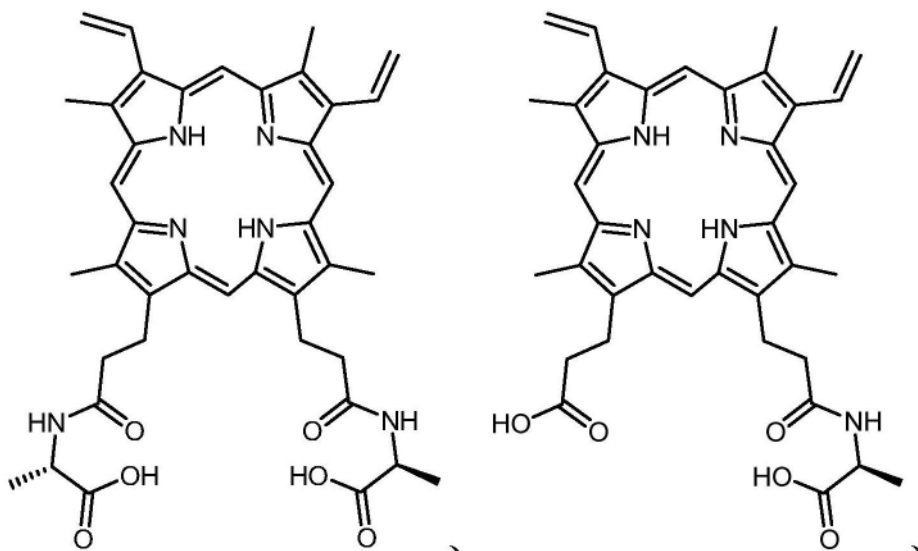
[0426]



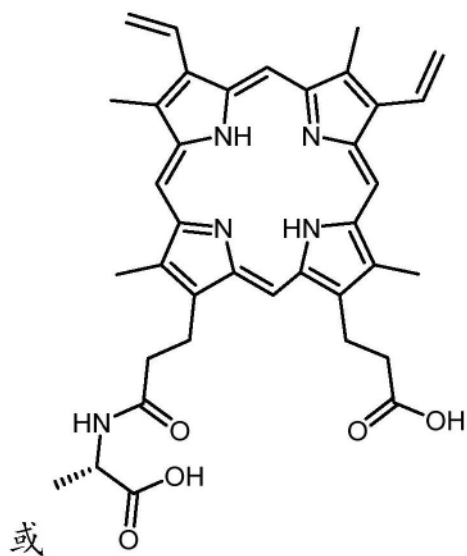
或

[0427] 或其农业上可接受的盐。

[0428] 在一些实施方式中,式I-B1的化合物为:



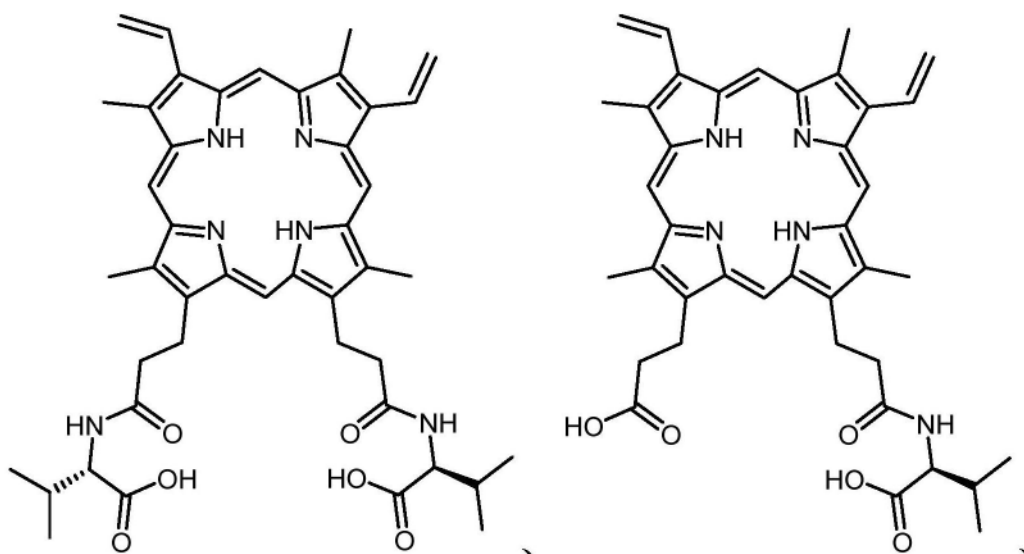
[0429]



或

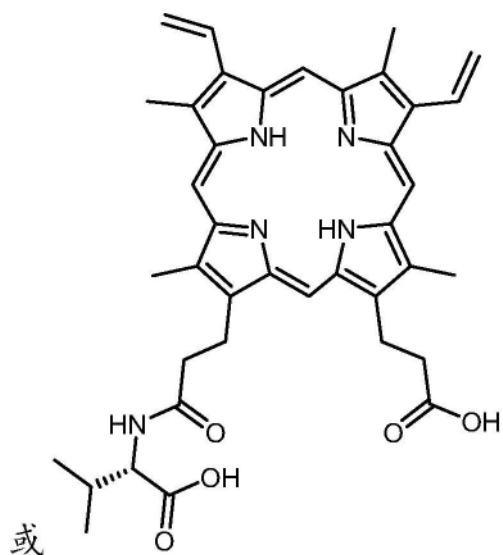
[0430] 或其农业上可接受的盐。

[0431] 在一些实施方式中,式I-B1的化合物为:



[0432]

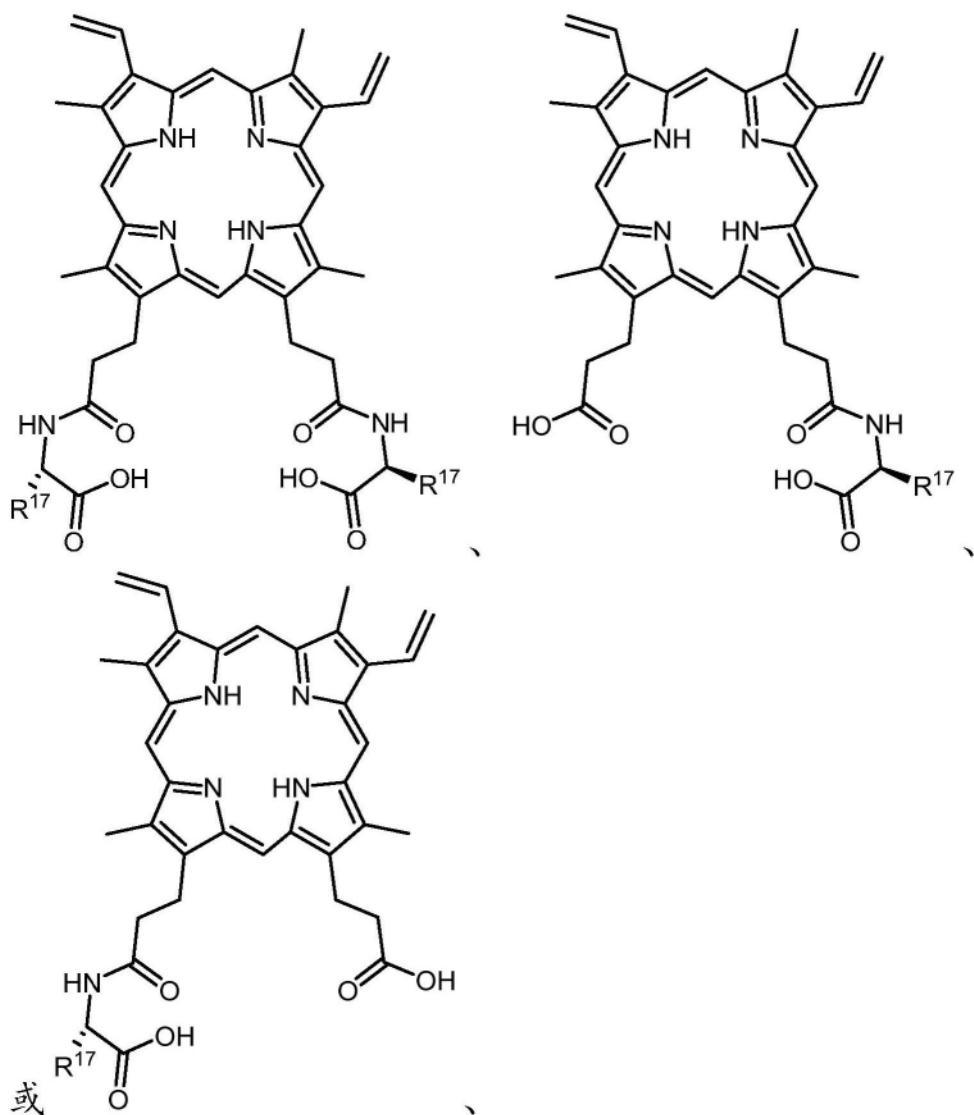
[0433]



[0434] 或其农业上可接受的盐。

[0435] 在一些实施方式中,式I-B1的化合物为:

[0436]

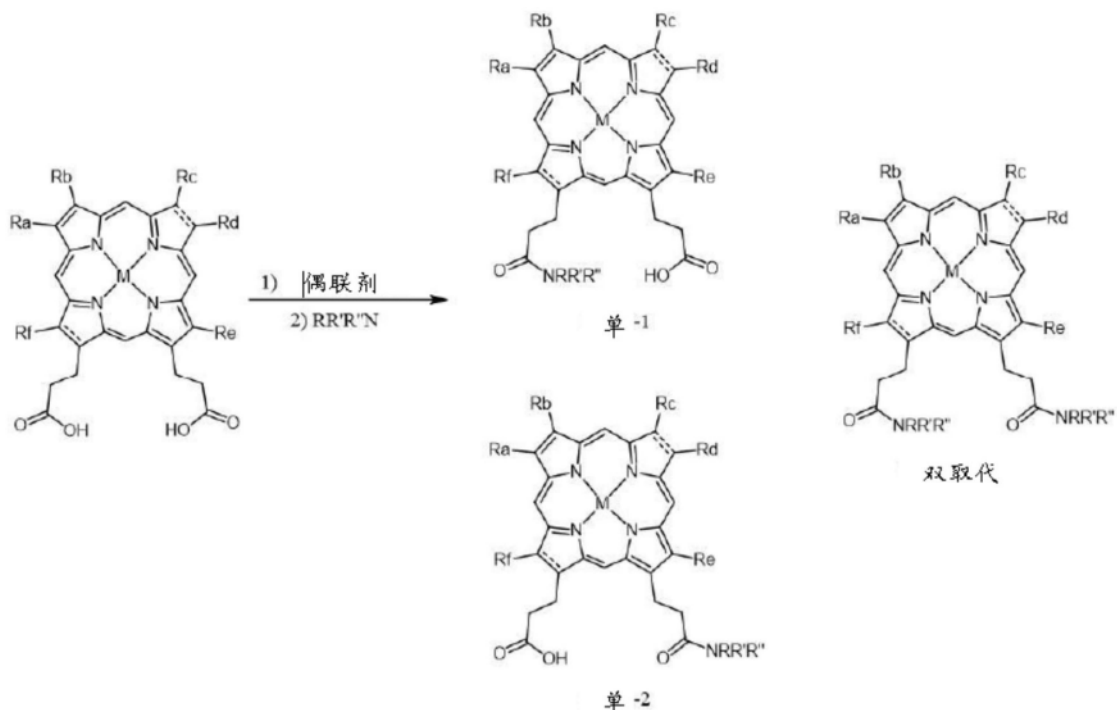
[0437] 或其农业上可接受的盐,其中 R^{17} 为二十个天然氨基酸之一的侧链。

[0438] 光敏剂化合物的合成

[0439] 在另一方面,提供了制备本文所述的化合物的方法,包括使式II的化合物中的一种或其盐与相应的胺或醇反应。

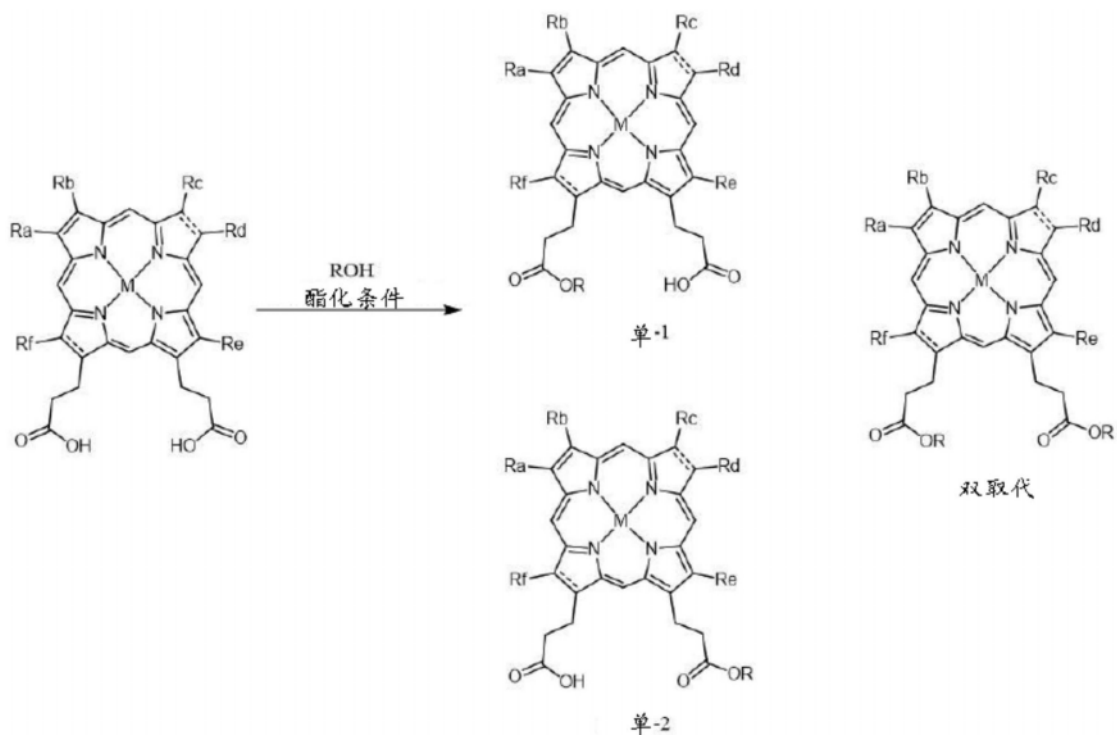
[0440] 例如,式II的化合物可以首先与偶联剂(例如,DCC、EDC等)反应,然后与胺反应,如以下方案所示,得到单取代的和双取代的酰胺化合物的混合物。

[0441]



[0442] 在另一个实例中,式II的化合物可以使用本领域已知的酯化方法进行酯化。

[0443]



[0444] 此类反应的实例可见于实施例部分。

[0445] 螯合剂

[0446] 在一些实施方式中,光敏剂化合物可以与螯合剂(在本文中也称为渗透剂(permeabilizing agent))组合施用于植物。在一些情况下,光敏剂化合物通过产生ROS而与光反应,而螯合剂可以例如通过增加微生物病原体外膜对光敏剂的渗透性来增加抑制微生物病原体生长的总体影响。应当理解,本文所用的术语“螯合剂”通常是指可与一种或几种金属或离子形成几个螯合键的化合物。

[0447] 在一些实施方式中,螯合剂可以包括至少一个羧基、至少一个羟基、至少一个酚基和/或至少一个氨基或其农业上可接受的盐。在一些实施方式中,螯合剂可以包括氨基酸化合物或其农业上可接受的盐。氨基酸或其农业上可接受的盐可包括氨基多元羧酸或其农业上可接受的盐。例如,氨基多元羧酸可包括两个氨基和两个与每个氨基结合的烷基羧基。烷基羧基可以是甲基羧基。

[0448] 在一些实施方式中,螯合剂选自以下所组成的组:氨基多元羧酸、芳族或脂族羧酸、氨基酸、膦酸以及羟基羧酸或其农业上可接受的盐。

[0449] 在一些实施方式中,本文所述的方法和组合物包括一种或多种氨基多元羧酸螯合剂。氨基多元羧酸螯合剂的实例包括但不限于乙二胺四乙酸(EDTA)、二乙烯三胺五乙酸(DTPA)、羟基乙二胺三乙酸(HEDTA)和乙二胺二琥珀酸盐(EDDS)、环己二胺四乙酸(CDTA)、N-(2-羟乙基)乙二胺三乙酸(EDTA-OH)、乙二醇醚二氨基四乙酸(GEDTA)、丙氨酸二乙酸(ADA)、烷酰基乙二胺三乙酸(例如月桂酰乙二胺三乙酸(LED3A))、天冬氨酸二乙酸(ASDA)、天冬氨酸单乙酸、二氨基环己烷四乙酸(CDTA)、1,2-二氨基丙烷四乙酸(DPTA-OH)、1,3-二氨基-2-丙酸四乙酸(DTPA)、二乙烯三胺五亚甲基膦酸(DTPMP)、二甘醇酸、吡啶二羧酸(DPA)、乙醇胺二乙酸、乙醇二甘氨酸(EDG)、乙二胺二谷氨酸(EDDG)、乙二胺二(羟基苯基乙酸)(EDDHA)、乙二胺二丙酸(EDDP)、乙二胺二琥珀酸盐(EDDS)、乙二胺单琥珀酸(EDMS)、乙二胺四乙酸(EDTA)、乙二胺四丙酸(EDTP)和乙二醇氨基乙基酯四乙酸(EGTA)及其农业上可接受的盐(例如,钠盐、钙盐和/或钾盐)。

[0450] 螯合剂的一个非限制性实例是乙二胺四乙酸(EDTA)或其农业上可接受的盐。氨基酸盐可以是例如钠盐或钙盐。

[0451] 螯合剂的另一个非限制性实例是聚天冬氨酸或其农业上可接受的盐(即,聚天冬氨酸盐),例如聚天冬氨酸钠。聚天冬氨酸盐的分子量可例如为2,000与3,000。

[0452] 螯合剂因此可以是聚合化合物,其可以包括天冬氨酸单元、羧基和聚天冬氨酸酯中发现的其他特征。聚天冬氨酸酯可以是具有 α 键和 β 键的共聚物, α 键和 β 键可以是多种比例(例如,30% α 、70% β ,沿聚合物链随机分布)。聚天冬氨酸钠的一个非限制性实例是 **Baypure® DS 100**。

[0453] 螯合剂的其他非限制性实例包括EDDS(乙二胺-N,N'-二琥珀酸)、IDS(亚氨基二琥珀酸(N-1,2-二羧基乙基)-D,L-天冬氨酸)、异丙胺、三乙醇胺、三乙胺、氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、六胺、GLDA(L-谷氨酸-N,N'-二乙酸)或其农业上可接受的盐。螯合剂可以是金属化或非金属化的。在一些实施方式中,IDS可以用作IDS的四钠盐(例如,亚氨基二琥珀酸四钠),其可以是 **Baypure® CX100**。在一些实施方式中,EDDS可用作EDDS的三钠盐。在一些实施方式中,GLDA可用作GLDA的四钠盐。

[0454] 在一些实施方式中,螯合剂可包括一种或多种氨基酸螯合剂。氨基酸螯合剂的实

例包括但不限于丙氨酸、精氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸、谷氨酸、谷氨酰胺、甘氨酸、组氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、赖氨酸、甲硫氨酸、脯氨酸、丝氨酸、苏氨酸、酪氨酸、缬氨酸、或盐(例如,钠盐、钙盐和/或钾盐)及它们的组合。

[0455] 在一些实施方式中,螯合剂可包括一种或多种芳族或脂族羧酸螯合剂。芳族或脂族羧酸螯合剂的实例包括但不限于草酸、琥珀酸、丙酮酸、苹果酸、丙二酸、水杨酸和邻氨基苯甲酸及它们的盐(例如,钠盐、钙盐和/或钾盐)。在一些实施方式中,本文所述的方法和组合物包含一种或多种多酚螯合剂。多酚螯合剂的一个非限制性实例是单宁,例如单宁酸。

[0456] 在一些实施方式中,螯合剂可包括一种或多种羟基羧酸螯合剂。羟基羧酸型螯合剂的实例包括但不限于苹果酸、柠檬酸、乙醇酸、庚酸、酒石酸及它们的盐(例如,钠盐、钙盐和/或钾盐)。

[0457] 应当理解,一种或多种螯合剂可以以游离酸、农业上可接受的盐或它们的组合的形式提供。在一些实施方式中,一种或多种螯合剂中的每一种都作为游离酸施用。在其他实施方式中,螯合剂可以作为盐施用。示例性的盐包括钠盐、钾盐、钙盐、铵盐、胺盐、酰胺盐及它们的组合。在其他实施方式中,当存在多于一种螯合剂时,至少一种螯合剂作为游离酸施用,并且至少一种螯合剂作为盐施用。

[0458] 添加剂和助剂(adjuncts)

[0459] 在一些实施方式中,光敏剂化合物可以与一种或多种农业上适合的佐剂组合施用于植物。一种或多种农业上适合的助剂各自可以独立地选自以下各项组成的组:一种或多种活化剂辅助剂(例如,一种或多种表面活性剂;例如,一种或多种油助剂,例如,一种或多种渗透剂)和一种或多种效用助剂(例如,一种或多种湿润剂(wetting)或分散剂;一种或多种润湿剂(humectant);一种或多种乳化剂;一种或多种漂移控制剂;一种或多种增稠剂;一种或多种沉积剂;一种或多种水调节剂;一个或多个缓冲剂;一种或多种防沫剂;一种或多种UV阻断剂;一种或多种抗氧化剂;一种或多种肥料、营养素和/或微量营养素;和/或一种或多种除草安全剂)。示例性助剂提供于Hazen, J.L. Weed Technology 14:773-784 (2000),其全部内容通过引用并入本文。

[0460] 在一些实施方式中,光敏剂化合物可以与油组合施用于植物。油可以选自以下所组成的组:矿物油(例如石蜡油)、植物油、精油及其混合物。在一些情况下,将光敏剂化合物与油组合可以提高光敏剂化合物在与植物接触时的溶解度。油可以与光敏剂化合物一起加入,或在存在或不存在载液(如水)的情况下单独加入。

[0461] 植物油的非限制性实例包括含有中链甘油三酯(MCT)的油、或从坚果提取的油。植物油的其他非限制性实例包括椰子油、低芥酸菜籽油、大豆油、菜籽油、葵花油、红花油、花生油、棉籽油、棕榈油、米糠油及其混合物。矿物油的非限制性实例包括石蜡油、支化石蜡油、环烷油、芳族油或其混合物。

[0462] 石蜡油的非限制性实例包括各种等级的聚- α -烯烃(PAO)。例如,石蜡油可以包括HT60TM、HT100TM、High Flash Jet、LSRDTM和N65DWTM。石蜡油可以包括具有约12至约50、或约16至35的碳原子数的链烷烃。在一些情况下,链烷烃的平均碳原子数可以为23。在一些实施方式中,油可以具有至少80重量%、或至少90重量%、或至少99重量%的链烷烃含量。

[0463] 光敏剂化合物和油可以依次加入或同时加入。当同时加入时,含氮大环化合物和油可以作为同一组合物的一部分或作为两种单独组合物的一部分加入。在一些实施方式

中,含氮大环化合物和油可以在水包油乳液中组合。即,组合可以包括与油和水组合的含氮大环化合物,使得该组合被配制成水包油乳液。水包油乳液还可以包括其他添加剂,如螯合剂、表面活性剂或其组合。

[0464] 如本文所用,术语“水包油乳液”是指油和水中的—种(例如石蜡油)以液滴形式分散在另—种(例如水)中的混合物。在—些实施方式中,通过包括将石蜡油、水和任何其他组分与石蜡油组合并施加剪切力直至获得乳液的方法制备水包油乳液。在其他实施方式中,通过包括将石蜡油、水和任何其他组分在混合罐中组合并通过喷枪的喷嘴喷雾的方法制备水包油乳液。

[0465] 在—些实施方式中,光敏剂化合物是包含载液的组合物的一部分。合适的载液可允许载液中获得组合物的组分的稳定溶液、悬浮液和/或乳液。在—些实施方式中,载液是水。在其他实施方式中,载液是水与在水中不可混溶或仅部分可溶的其他溶剂或油的混合物。

[0466] 在—些实施方式中,光敏剂化合物和油的组合可用于抑制植物中微生物病原体的生长。该组合可以是水包油乳液,其中选择表面活性剂以使光敏剂化合物以分散体形式保持在水包油乳液中,用于递送至植物。

[0467] 该组合可以包括表面活性剂(也称为乳化剂)。表面活性剂可选自由以下组成的组:乙氧基化醇、聚合物表面活性剂、脂肪酸酯、聚(乙二醇)、乙氧基化烷基醇、单甘油酯、烷基单甘油酯、两亲性糖苷及其混合物。例如,脂肪酸酯可以是脱水山梨糖醇脂肪酸酯。表面活性剂可以包括植物衍生的糖苷如皂苷。表面活性剂可以作为助剂存在以帮助覆盖植物叶片。表面活性剂可以是可接受的聚山梨醇酯型表面活性剂(例如,Tween 80)、非离子表面活性剂共混物(例如,Alttox™ 3273)、或另—种合适的表面活性剂。

[0468] 在—些实施方式中,聚(乙二醇)可以包括式 $R^{15}-O-(CH_2CH_2O)_f-R^{16}$ 的聚(乙二醇),其中: R^{15} 和 R^{16} 各自独立地为H、烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、CO(烷基)或CO(取代的烷基);并且f为选自1至100的整数;其中取代的烷基独立地被—个或多个F、Cl、Br、I、羟基、烯基、CN和 N_3 取代。

[0469] 包含光敏剂化合物的组合物

[0470] 还应当理解,光敏剂化合物和其他试剂(例如螯合剂、油、表面活性剂等)可以单独提供给植物,或—起作为同—组合物的一部分提供给植物。在—些实施方式中,组合物的组分可以以没有载液的浓缩形式包装,并且载液(例如,水)可以由操作者直接添加以形成组合物,然后操作者可以将组合物施用于植物。

[0471] 当组分作为单—组合物的一部分提供时,可提供具有—定浓度和相对比例的组分的组合物。例如,组合物可以具有约100nM至约50mM、约5微摩尔至约10mM、约1微摩尔至约1000微摩尔、约5微摩尔至约200微摩尔的光敏剂化合物、约10微摩尔至约150微摩尔的含氮大环化合物、约25微摩尔至约100微摩尔的含氮大环化合物或约50微摩尔至约75微摩尔的光敏剂化合物。

[0472] 例如但不限于,组合物还可以包含约2微摩尔至约10,000微摩尔的螯合剂、约5微摩尔至约5,000微摩尔的螯合剂、约10微摩尔至约1,000微摩尔的螯合剂、约25微摩尔至约500微摩尔的螯合剂、或约50微摩尔至约100微摩尔的螯合剂。

[0473] 例如但不限于,组合物中含氮大环化合物和螯合剂按重量计的相对比例可以为约

50:1至约1:1000、约20:1至约1:500、约10:1至约1:100、或约1:1至约1:10。

[0474] 例如但不限于,光敏剂化合物和油可以以按重量计约50:1至约1:1000、约20:1至约1:500、约10:1至约1:100、或约1:1至约1:10的相对比例施用。

[0475] 包含光敏剂化合物的组合物可以以各种方式施用于植物。例如,可以将组合物制备为包含光敏剂化合物、螯合剂以及诸如水或水-油乳剂等载液。可以通过喷雾、喷洒、喷灌、倾倒或任何其他合适的方法将组合物施用于植物。抗微生物组合物可以施用于植物的叶、根和/或茎。抗微生物组合物还可以包括其他添加剂,并且还可以进行其他施用方法。

[0476] 施用组合物的植物可以位于暴露于自然光下的室外或室内(例如,温室),或位于暴露于人造光的室内位置。暴露于入射光使得光敏剂化合物能够产生ROS,而ROS反过来促进微生物生长的破坏。

[0477] 在一些实施方式中,光敏剂化合物可用于处理种子或幼苗。在一些情况下,种子或幼苗的处理可以促进发芽和生长和/或可以增加植物对非生物胁迫的抗性。在一些实施方式中,种子或幼苗可以在种植到生长培养基之前用光敏剂化合物处理。在一些实施方式中,种子或幼苗可以在种植到生长培养基之后用光敏剂化合物处理。

[0478] 光敏剂组合物可以直接表面涂覆在种子上、施用于幼苗根部或幼苗叶上(叶面施用于幼苗上)。在一些实施方式中,可以将含有光敏剂化合物的溶液或乳液直接喷雾到种子或幼苗上。在一些实施方式中,可以将种子或幼苗浸渍在含有光敏剂化合物的溶液或乳液中。在一些实施方式中,可以将幼苗的根部浸渍在含有光敏剂化合物的溶液或乳液中。在一些实施方式中,可以将种子放入容器中,并且可以将含有光敏剂化合物的溶液引入容器中。然后可将容器摇晃适当的时间(例如,约1分钟至几分钟),使得溶液接触种子。然后可以将摇晃的种子在种植之前干燥(例如,风干)。

[0479] 光敏剂化合物可以以多种施用方式对种子或幼苗施用一次、两次或多于两次。例如,种子可以在种植到生长培养基之后进行处理。在另一个实例中,可以在种植之前和种植之后(例如,在犁沟处理和/或叶面施用中)处理种子和/或幼苗。在又一实例中,可以在种植之前和/或在种植之后处理种子,并且可以进一步处理随后的幼苗(例如,根处理和/或叶处理)。

[0480] 微生物病原体

[0481] 可以施用包含光敏剂化合物的组合物的微生物病原体包括真菌病原体和细菌病原体。在这种情况下,组合物可以称为“抗微生物组合物”。

[0482] 可以施用抗微生物组合物的真菌病原体包括可侵染植物例如番茄和马铃薯的茄链格孢(*Alternaria solani*);可侵染葡萄以及浆果和球茎作物的灰葡萄孢(*Botrytis cinerea*);或能够普遍感染草坪草的币斑病菌(*Sclerotinia homoeocarpa*)。链格孢菌属、葡萄孢菌属或核盘菌属中的其他真菌病原体也可接受抗微生物组合物的施用。抗微生物组合物可施用于植物,其感染或易感染引起多种植物疾病的病原体,如炭疽菌属(*Colletotrichum*)、镰孢菌属(*Fusarium*)、柄锈菌属(*Puccinia*)、白粉菌科(*Erysiphaceae*)、尾孢属(*Cercospora*)、丝核菌属(*Cercospora*)、平脐蠕孢属(*Bipolaris*)、微结节霉属(*Microdochium*)、苹果黑星菌(*Venturia inaequalis*)、桃褐腐病菌(*Monilinia fructicola*)、桧胶锈菌(*Gymnosporangium juniperi-virginianae*)、十字花科根肿病菌(*Plasmodiophora brassicae*)、玉米黑粉菌(*Ustilago zeae*)、疫霉属(*Phytophthora*)、腐霉属(*Pythium*)、尖

孢镰刀菌 (*Fusarium oxysporum*)、致病疫霉 (*Phytophthora infestans*)、桃缩叶病菌 (*Taphrina deformans*)、白粉菌 (*Powdery Mildew*)、多胞锈菌属 (*Phragmidium spp.*) 或其他真菌病原体。

[0483] 抗微生物组合物可以施用的细菌病原体包括革兰氏阴性菌,例如解淀粉欧文氏菌 (*Erwinia amylovara*),或可以侵染木本植物的欧文氏菌属 (*Erwinia*) 中的其他细菌病原体。胡萝卜欧文氏菌 (*E. amylovara*) 在各种植物 (包括梨、苹果和其他蔷薇科作物) 上引起火疫病。抗微生物组合物可施用于植物,其感染或易感染引起多种植物疾病的病原体,例如,假单胞菌属 (*Pseudomonas*)、黄单胞菌属 (*Xanthomonas*)、农杆菌属 (*Agrobacterium*)、短杆菌属 (*Curtobacterium*)、链霉菌属 (*Streptomyces*)、大肠杆菌 (*E. Coli*)、叶缘焦枯病菌 (*Xylella fastidiosa*) (其引起橄榄树快速衰退综合征 (OQDS) 疾病) 或其他细菌病原体。

[0484] 还注意到,根据植物和病原体的类型以及微生物感染的状态,本文所述的抗微生物组合物可对微生物病原体具有多种抑制作用。虽然在本文中描述了抗微生物组合物可以抑制微生物病原体在植物上的生长,但是这样的表达不应是限制性的,而应理解为包括抑制微生物病原体、预防微生物病原体、杀死微生物病原体或通常增加对微生物病原体的毒性。

[0485] 非生物胁迫

[0486] 如上所述,在一些实施方式中,本说明书的光敏剂化合物和组合物可以用于增加植物对一种或多种非生物胁迫的耐受性,所述非生物胁迫例如光氧化条件、干旱 (缺水)、过量浇水 (淹没和浸没)、极端温度 (寒冷、冰冻和高温)、极端光水平 (高和低)、辐射 (UV-B 和 UV-A)、过量 Na⁺ 引起的盐度 (碱度)、化学因素 (例如, pH)、矿物 (金属和准金属) 毒性、必需营养素的缺乏或过量、气态污染物 (臭氧、二氧化硫)、风、机械因素和其他应激源。

[0487] 耐寒性

[0488] 当非生物胁迫为低温胁迫时,单独施用光敏剂化合物或与添加剂 (如油、表面活性剂和/或螯合剂) 组合施用光敏剂化合物可以改善植物的耐寒性。即,光敏剂化合物的施用可以允许植物承受比在植物的最佳或天然生长条件中通常经历的温度条件更冷的温度条件。多种类型的低温胁迫都是可能的,例如意外的霜冻 (例如当健康作物、果实、谷物、种子或叶仍存在于植物上时的早秋霜冻,或在春季植物生长已经开始后发生的晚春霜冻)、比平均生长季节更冷、比自然冬季条件更冷、最少的冬季积雪、冰积累等。

[0489] 应当注意,构成一种植物的低温胁迫条件可能不是另一种植物的低温胁迫条件。参考 USDA 区域图,9 区植物的冷胁迫条件实际上可以是 8 区植物的天然生长条件。同样,一种类型的植物存活所需的积雪深度对于第二种类型的植物可能是不需要的。因此应当理解,根据所讨论的植物的类型,多种类型的低温胁迫都是可能的。

[0490] 本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合可用于保护植物 (包括木本植物、非木本植物和草坪草) 免受冻害。霜冻可以是早期霜冻,例如收获前、收获后和休眠前。霜冻可以是晚期霜冻,例如萌芽后。冷害还可以是由冬季温度引起的冬季死亡,这可以导致存活的枝条或嫩枝的损失并且导致植物死亡。用本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合处理的植物可以是霜冻或冷敏感植物,因为它们天然容易受到经济或美学上显著量的霜冻、冰冻或冻伤害或损害。

[0491] 提高对低温胁迫的抗性可以通过延缓休眠开始来举例说明。植物休眠可以通过温

度的降低,例如低温胁迫的开始而触发。通过增加植株对低温胁迫的抗性,可延缓植株休眠直至进一步降温触发。

[0492] 本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合可以定期使用(例如,从春季打破休眠开始以2或3周间隔)和/或通过施用一种或多种处理(例如,秋天2次),以提供对减少或延迟某些植物的休眠期的响应。

[0493] 本文所用的术语“减少休眠期”是指相对于对照(例如未经处理的植物)具有减少的休眠期或延长的生长期的植物。

[0494] 在一些实施方式中,收获步骤可在最后一次施用本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合后一周、一个月、两个月或更长时间进行,其中活性剂在间隔期期间仍有效降低低温胁迫对植物的影响。

[0495] 在一些情况下,对低温胁迫的抗性包括对早期或晚期霜冻或冬季损害的抗性。在一些情况下,本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合可用于保护早期生长免受温度波动期间(例如早春)的寒冷。在一些情况下,本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合可用于保护植物免受寒冷月份(例如,冬季)的寒冷。

[0496] 在一些情况下,在低温开始时或在暴露于低温之前(例如,秋天当树木具有完全健康和旺盛的叶子时),本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合可以通过土壤浸透和/或叶面施用(例如,喷雾直至流下)来施用。在一些情况下,本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合可以通过在晚秋和冬季(例如,对于温暖的气候)期间的土壤浸透和/或叶面施用(例如,喷雾直至流下)来施用。在一些情况下,本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合可以在晚秋通过土壤浸透来施用,随后在冬季通过叶面施用(例如,喷雾直至流下)来施用,以便达到最大耐寒性。

[0497] 在一些情况下,本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合可以以1至6个月的间隔(例如,每2至3个月)施用1至4次。可以在春季和/或生长季节进行进一步的处理以改善对随后的低温胁迫条件的抗性。

[0498] 耐热性

[0499] 当非生物胁迫是高温胁迫时,施用本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合可以改善生长季节期间对高温的耐受性。即,施用本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合可以允许植物经受比在植物的最佳或天然生长条件中通常经历的温度条件更高的温度条件。高温胁迫可以具有各种原因,例如对于通常需要遮荫生长条件的植物缺乏遮荫,或高于正常的土壤温度和空气温度。

[0500] 应当注意,构成一种植物的高温胁迫条件的可能不是另一种植物的高温胁迫条件。

[0501] 耐光氧化性(Photooxidative hardiness)

[0502] 当非生物胁迫是光氧化胁迫时,施用本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合可以在活性氧簇产生的增加期间改善对胁迫性光条件的耐受性。即,施用本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合可以允许植物经受比在植物的最佳或天然生长条件中通常经历的光暴露条件(例如,紫外线照射条件)更高的光暴露条件。光氧化胁迫可以具有各种原因,例如高光条件或诱导自由基形成的某些类型的光照。

[0503] 应当注意,构成一种植物的光氧化胁迫条件可能不是另一种植物的光氧化胁迫条

件。

[0504] 耐荫性

[0505] 遮荫胁迫或“弱光(low light,LL)胁迫”可能是影响植物生长和品质的问题。当非生物胁迫是遮荫胁迫时,施用本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合可以改善植物的耐荫性。即,施用本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合可以使植物耐受其最佳或天然生长条件通常需要部分或完全日光暴露的植物的遮荫条件。多种类型的遮荫胁迫是可能的,例如如长时间的多云天气、相邻植物或树木的过度生长在植物上投下阴影、或缺少阳光充足的可用的种植位置。

[0506] 阴影可能是一个周期问题。例如,在一年中的某些月份,位于植物附近的结构可能在植物上投下阴影,从而引起遮荫胁迫。随着地球在一年中移动,结构可能在接下来的几个月内不再在植物上投下阴影,然后可以在下一个年度周期中重复该情况。在这样的情况下,本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合可以在遮荫胁迫开始之前施用于植物,并且也可以在遮荫胁迫期间施用。可以防止或减少通常由于遮荫胁迫期而导致的对植物的损害。

[0507] 对于许多类型的植物,遮荫条件不被认为是非生物胁迫条件,因为有些植物需要遮荫作为其最佳生长条件的一部分。还应当注意,构成一种植物的遮荫胁迫条件可能不是另种植物的遮荫胁迫条件。

[0508] 耐旱性

[0509] 干旱可以定义为在足以耗尽土壤水分并伤害植物的一段时间内缺乏降雨或灌溉。当植物的水分流失超过植物根部吸收水分的能力和/或当植物的水分含量降低到足以干扰正常的植物生长时,就会产生干旱胁迫。干旱条件影响的严重程度可能因植物而异,因为植物对水的需要可以根据植物类型、植物物候期、植物年龄、根系深度、土壤质量等而变化。

[0510] 本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合可以在干旱开始之前和/或在干旱期间施用于植物。施用本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合可以增加植物对干旱胁迫的抗性。与经受相同干旱胁迫的未处理植物相比,增加抗性可以包括维持或增加植物的品质。与经受相同干旱胁迫的未处理植物相比,增加抗性可以包括减少植物的品质退化。如果植物没有得到足够的降雨或灌溉,由此产生的干旱胁迫可能比所有其他环境胁迫的总和更能降低生长。

[0511] 还应当注意,构成一种植物的干旱胁迫条件可能不是另种植物的干旱胁迫条件。

[0512] 盐害预防

[0513] 盐可以天然存在于植物的生长环境中。盐度胁迫是指当植物在盐渍土壤中生长或在其其他过量盐渍条件下生长时施加在植物上的渗透压力。例如,生长在咸水体附近的植物可能会暴露于空气中或用于浇灌植物的水中的盐分。在另一个实例中,在冬季期间施加到道路、人行道和车道表面以改善驾驶条件的盐可能转移和/或沥滤到附近生长的植物的土壤中。这种在植物生长环境中增加的盐含量可导致盐胁迫,这可能损害植物。

[0514] 将本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合施用于植物可以增加植物对盐胁迫的抗性并预防或减少如果未处理将发生的植物品质退化。该组合可以在盐胁迫之前或期间施用。

[0515] 还应当注意,构成一种植物的盐胁迫条件可能不是另种植物的盐胁迫条件。

[0516] 耐移植冲击(Transplant shock)

[0517] 经历从一种生长环境移植到另一种生长环境,例如从盆栽移植到花坛或花园的植物,可能由于暴露于新环境条件如风、直射阳光或新的土壤条件而经历移植冲击胁迫。向植物根部施用本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合可以降低由移植引起的对植物的影响。在一些情况下,可以通过施用本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合来减少或预防植物生长受阻和/或移植植物的发育。

[0518] 应当注意,构成一种植物的移植冲击胁迫条件可能不是另一种植物的移植冲击胁迫条件。

[0519] 过量的水或抗涝性

[0520] 尽管植物需要一定量的水以使植物健康生长和发育,但将植物暴露于过量的水(“水分胁迫”)会损害植物。在过量的水条件开始之前将本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合施用于植物可以增加植物对水分胁迫的抗性。本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合可以在水分胁迫期间施用,然而,由于过量的水,本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合的可能发生稀释。因此,在过量水之前进行预处理可能更有效。

[0521] 应当注意,构成一种植物的过量水分胁迫条件可能不是另一种植物的过量水分胁迫条件。

[0522] 杀虫剂活性

[0523] 在一些的植物中,本说明书的化合物和组合可用于保护植物免受植物害虫的侵害。应当理解,本文所用的术语“植物害虫”或“害虫”是指已知或有可能对植物造成损害的昆虫和/或其幼虫。在一些实施方式中,本说明书的化合物和组合可诱导植物害虫的光诱导死亡。

[0524] 在一些实施方式中,昆虫害虫选自半翅目(蚜虫群体、粉虱群体、介壳虫(scale)群体、粉蚧群体、椿象群体)、鞘翅目(甲虫群体)、鳞翅目(蝴蝶群体、蛾群体)、双翅目(苍蝇群体、蚊子群体)、缨翅目(蓟马群体)、直翅目(蚱蜢群体、蝗虫群体)、膜翅目(黄蜂群体、蚂蚁群体)、蜚蠊目(蟑螂群体和白蚁群体)和螨类害虫(蛛螨)。

[0525] 昆虫害虫的非限制性实例包括:鳞翅目(Lepidoptera)的幼虫,例如夜蛾科(Noctuidae)的粘虫(例如,甜菜夜蛾(*Spodoptera exigua*))、地老虎(cutworm)、尺蠖(例如,粉纹夜蛾(*Trichoplusia*))和棉铃虫(heliothines)(例如,草地粘虫(*Spodoptera fugiperda* J.E.Smith))、甜菜夜蛾(*Spodoptera exigua* Hubner)、小地老虎(*Agrotis ipsilon* Hufnagel)、烟芽夜蛾(*Heliothis virescens* Fabricius);螟蛾科(Pyralidae)(例如,欧洲玉米螟(*Ostrinia nubilalis* Hubner))的钻心虫、鞘蛾、结网虫、球果螟(coneworm)、菜青虫和雕叶虫(skeletonizer)、脐橙螟(*Amyelois transitella* Walker)、玉米根草螟(*Crambus caliginosellus* Clemens)和草地螟(螟蛾科:草螟亚科)如草地螟(*Herpetogramma licarsisalis* Walker);卷叶蛾科(Tortricidae)的卷叶蛾、蚜虫、土荆芥和果虫(例如,苹果卷叶蛾(*Cydia pomonella* Linnaeus))、葡萄小卷叶蛾(*Endopiza viteana* Clemens)、梨小食心虫(*Grapholita molesta* Busck)和许多其他经济上重要的鳞翅目(Lepidoptera)(例如,小菜蛾(*Plutella xylostella* Linnaeus))、棉红铃虫(*Pectinophora gossypiella* Saunders)和舞毒蛾(*Lymantria dispar* Linnaeus);鞘翅目叶面幼虫和成虫包括长角象虫科(Anthribidae)、豆象科(Bruchidae)和象鼻虫科

(Curculionidae)的象鼻虫(例如棉铃象鼻虫(*Anthonomus grandis* Boheman))、稻水象(*Lissorhoptrus oryzophilus* Kuschel)、谷象(*Sitophilus granarius* Linnaeus)、稻象(*Sitophilus oryzae* Linnaeus)、一年生早熟禾象鼻虫(*Listronotus maculicollis* Dietz)、早熟禾谷象(*Sphenophorus parvulus* Gyllenhal)、狩猎谷象(*Sphenophorus venatus vestitus*)、丹佛谷象(*Sphenophorus cicatristriatus* Fahraeus)、叶甲科(Chrysomelidae)的跳甲、黄瓜甲虫、根虫、叶甲、马铃薯甲虫(*Leptinotarsa decemlineata*)和潜叶蝇、西方玉米根甲(*Diabrotica virgifera virgifera* LeConte);金龟科(Scarabaeidae)的金龟子和其他甲虫(例如日本丽金龟(*Popillia japonica* Newman))、东方丽金龟(*Anomala orientalis* Waterhouse)、北方独角仙(*Cyclocephala borealis* Arrow)、南方独角仙(*Cyclocephala immaculate* Olivier)、黑绒金龟(*Ataenius spretulus* Haldeman)、绿花金龟(*Cotinis nitida* Linnaeus)、角金龟(*Maladera castanea* Arrow)、五月金龟子/六月鳃角金龟(*Phyllophaga* spp.)和欧洲金龟子(*Rhizotrogus majalis* Razoumowsky));皮蠹科(Dermestidae)的红缘皮蠹;叩甲科(Elateridae)的金针虫;小蠹科(Scolytidae)的树皮甲虫;拟步甲科(Tenebrionidae)的黑粉虫;直翅目(Orthoptera)的成虫和若虫包括草蜢、蝗虫和蟋蟀(例如,迁徙蝗虫(例如, *Melanoplus sanguinipes* Fabricius、*M.differentialis* Thomas))、美国蝗虫(例如,美国血吸虫(例如, *Schistocerca americana* Drury)、沙漠蝗虫(*Schistocerca gregaria* Forskal)、飞蝗(*Locusta migratoria* Linnaeus)、灌木蝗虫(*Zonocerus* spp.);双翅目的成虫和幼虫包括潜叶蝇、摇蚊、果蝇(实蝇科)、果蝇(例如,瑞典秆蝇(*Oscinella frit* Linnaeus))、土壤蛆;半翅目(Hemiptera)和同翅目(Homoptera)的成虫和若虫,例如盲蝽科的植食蝽、叶蝉科(Cicadellidae)的叶蝉(例如茶小绿叶蝉(*Empoasca* spp.));来自蜡蝉科(Fulgoroidae)和飞虱科(蜡蝉科)的飞虱(例如,玉米飞虱(*Peregrinus maidis*));角蝉科(Membracidae)的角蝉;长蝽科(Lygaeidae)的麦长蝽(例如,多毛长蝽(*Blissus leucopterus hirtus* Montandon)和南方长蝽(*Blissus insularis* Barber)和其他长蝽;沫蝉科(Cercopidae)的沫蝉;缘蝽科(Coreidae)的南瓜缘蝽;红蝽科(Pyrrhocoridae)的红蝽和棉红蝽;粉蚧科(Pseudococcidae)的粉蚧(例如,柑桔粉介壳虫(*Planicoccus citri* Risso)、蝉科(Cicadidae)的蝉;木虱科(Psyllidae)的木虱类昆虫(例如,柑橘木虱(木虱类昆虫))、粉虱科(Aleyrodidae)的粉虱(银叶粉虱(*Bemisia argentifolii*));蚜科(Aphidiidae)的蚜虫,例如棉蚜(*Aphis gossypii*)、豌豆蚜虫(*Acyrtosiphon pisum* Harris)、豇豆蚜虫(*Aphis craccivora* Koch)、黑豆蚜虫(*Aphis fabae* Scopoli)、瓜蚜或棉蚜(*Aphis gossypii* Glover)、苹果蚜虫(*Aphis pomi* De Geer)、绣线菊蚜(*Aphis spiraeicola* Patch)、毛地黄蚜(*Aulacorthum solani* Kaltenbach)、草莓蚜虫(*Chaetosiphon fragaefolii* Cockerell)、俄罗斯小麦蚜虫(*Diuraphis noxia* Kurdjumov/Mordvilko)、苜蓿粉蚜(*Dysaphis plantaginea* Paaserini)、苹果绵蚜(*Eriosoma lanigerum* Hausmann)、桃大尾蚜(*Hyalopterus pruni* Geoffroy)、萝卜蚜(*Lipaphis erysimi* Kaltenbach)、麦蚜虫(*Metopolophium dirrhodum* Walker)、马铃薯蚜(*Macrosipum euphorbiae* Thomas)、桃蚜(*Myzus persicae* Sulzer)、莴苣蚜(*Nasonovia ribisnigri* Mosley)、根蚜和倍蚜、玉米蚜(*Rhopalosiphum maidis* Fitch)、禾谷缢管蚜(*Rhopalosiphum padi* Linnaeus)、麦二叉蚜(*Schizaphis graminum* Rondani)、麦长管蚜

(*Sitobion avenae* Fabricius)、苜蓿彩斑蚜(*Therioaphis maculata* Buckton)、桔二叉蚜(*Toxoptera aurantii* Boyer de Fonscolombe)、褐色橘蚜(*Toxoptera citricida* Kirkaldy)和桃蚜(*Myzus persicae*)；根瘤蚜科(Phylloxeridae)的根瘤蚜(*phylloxera*)；粉蚧科(Pseudococcidae)的粉蚧；介壳虫科(Coccidae)、盾蚧科(Diaspididae)和绵蚧科(Margarodidae)的鳞片；网蝽科(Tingidae)网蝽；蝽科(Pentatomidae)椿象；缨翅目(Thysanoptera)的成虫和幼虫,包括洋葱蓟马(*Thrips tabaci* Lindeman)、花蓟马(*Frankliniella* spp.)和其他叶蓟马。农业害虫还包括无脊椎节肢动物,例如叶螨科(Tetranychidae)的螨虫类:二尾蛛螨二斑叶螨(例如,*etranychus urticae* Koch)、芸香科的葡萄短须螨(例如,桔短须螨(*Brevipalpus lewisi* McGregor)；瘿螨科(Eriophyidae)的锈螨和芽螨及其他叶螨。经济上重要的农业害虫线虫类(例如,根结线虫属(*Meloidogyne*)中的根结线虫、短体线虫属(*Pratylenchus*)中的根腐线虫和毛刺线虫属(*Trichodorus*)中的短粗根线虫)以及线虫纲(Nematoda)、多节绦虫亚纲(Cestoda)、吸虫纲(Trematoda)和棘头纲(Acanthocephala)的成员,来自线虫目(Strongylida)、蛔虫目(Ascaridida)、尖尾虫目(Oxyurida)、小杆目(Rhabditida)、旋尾目(Spirida)和嘴刺目(Enoplida)。

[0526] 本说明书的光敏剂化合物可以在植物被昆虫害虫侵染之前、之时或之后施用于植物。

[0527] 在一些实施方式中,本说明书的光敏剂化合物可以通过将它们施用于昆虫(即,不将光敏剂施用于植物)而用作杀虫剂。因此,本说明书还提供了一种用于防治昆虫种群的方法。该方法包括向昆虫施用本说明书的光敏剂化合物;以及将昆虫暴露在光照下以激活光敏剂化合物并产生活性氧簇。

[0528] 应当理解,将光敏剂施用于昆虫可以包括将光敏剂间接施用于昆虫害虫(例如,通过将光敏剂施用于食物源,然后将食物供应给昆虫)和/或将光敏剂直接施用于昆虫害虫(例如,通过将昆虫与光敏剂直接接触,例如通过将包含光敏剂的组合物喷雾到昆虫上)。

[0529] 植物类型

[0530] 本说明书的光敏剂化合物和组合物可用于多种类型的植物。植物可以是非木本作物、木本植物或草坪草。植物可以选自由以下所组成的组:作物植物、果实植物、蔬菜植物、豆科植物、谷类植物、饲料植物、油料种子植物、田间植物、园艺植物、温室植物、室内植物、花卉植物、草坪植物、草坪草、诸如结果树等树和可能受微生物病原体和/或一种或多种非生物胁迫影响的其他植物。在不存在或存在光的情况下,本说明书的一些化合物可以对多种有害植物害虫表现出一定程度的毒性。

[0531] 在一些实施方式中,植物是作物植物,其选自由以下所组成的组:甘蔗、小麦、水稻、玉米(玉蜀黍)、马铃薯、甜菜、大麦、甘薯、木薯、大豆、番茄和豆科植物(豆角和豌豆)。

[0532] 在其他实施方式中,植物是选自落叶树和常绿树的树。树的实例包括但不限于枫树、诸如柑橘树、苹果树和梨树等果树、橡树、灰树、松树和云杉树。

[0533] 在其他实施方式中,植物是灌木。

[0534] 在其他实施方式中,植物是果实或坚果植物。这类植物的非限制性实例包括:巴贝多樱桃(*acerola*)、杂交番荔枝(*atemoya*)、杨桃(*carambola*)、红毛丹(*rambutan*)、巴旦木、杏、樱桃、油桃、桃、开心果、苹果、鳄梨、香蕉、大蕉、无花果、葡萄、芒果、橄榄、番木瓜、梨、菠萝、李子、草莓、葡萄柚、柠檬、酸橙、橙(例如脐橙和夏橙)、橘柚、橘、柑桔和来自浆果和小果

植物群的植物。

[0535] 在其他实施方式中,植物是蔬菜植物。这类植物的非限制性实例包括:芦笋、菜豆、甜菜、西兰花、芥蓝、花椰菜、球芽甘蓝、卷心菜、菜花、大白菜(例如,白菜和mapa)、大芥菜、卡瓦卢西兰花(cavolo broccoli)、羽衣甘蓝(collard)、无头甘蓝(kale)、甘蓝(kohlrabi)、日本芜菁(mizuna)、芥菜、小松菜(mustard spinach)、油菜、芹菜、西葫芦、冬瓜、腌菜用西瓜、黄瓜、小黄瓜、hyotan、cucuzza、丝瓜、秋葵、胶苦瓜、凉瓜、苦瓜、中国黄瓜、香瓜、哈密瓜、卡萨巴甜瓜、克伦肖瓜(crenshaw melon)、golden pershaw melon、白兰瓜、蜜瓜(honey galls)、柑瓜、波斯香瓜、南瓜、夏南瓜、冬南瓜、西瓜、芋头(taro)、茄子、姜、人参、草药和香料(例如,卷叶罗勒、香峰叶、香菜、墨西哥牛至、薄荷)、日本萝卜(daikon)、茼蒿、秋葵、胡椒、马铃薯、萝卜、红薯、宝塔菜、玉米和西红柿。

[0536] 在其他实施方式中,植物是诸如玫瑰等开花植物、开花灌木或观赏植物。这类植物的非限制性实例包括:开花植物和观叶植物,包括玫瑰和其他开花灌木、观叶植物和花坛植物、结果树如苹果、樱桃、桃和梨树、非结果树、遮荫树、观赏树和灌木(例如,针叶树、落叶和阔叶常绿树和木本观赏植物)。

[0537] 在一些实施方式中,植物是室内植物。这类植物的非限制性实例包括菊花、花叶万年青、龙血树、蕨类植物、梔子、天竺葵、玉树花、棕榈、喜林芋和鹅掌柴。

[0538] 在一些实施方式中,植物是在温室中生长的植物。这类植物的非限制性实例包括:藿香、麒麟花、花叶万年青、山茱萸、龙血树、蕨类植物、榕属、冬青树、洋桔梗、木兰、兰花、棕榈、矮牵牛、一品红、鹅掌柴、向日葵、粗肋草属、紫菀属、杜鹃花属、秋海棠属、紫水晶属、山茶花、康乃馨、青葙属(celosia)、菊花、薄荷科植物、大波斯菊、紫薇、雪叶莲、百合、倒挂金钟属、梔子属、非洲菊、蜡菊属、木槿叶、绣球花、凤仙花属、玉树花、万寿菊、new guinea、凤仙花属、烟草属(nicotiana)、喜林芋(philodendron)、马齿苋属、秋海棠、金鱼草和百日菊。

[0539] 组合的协同作用

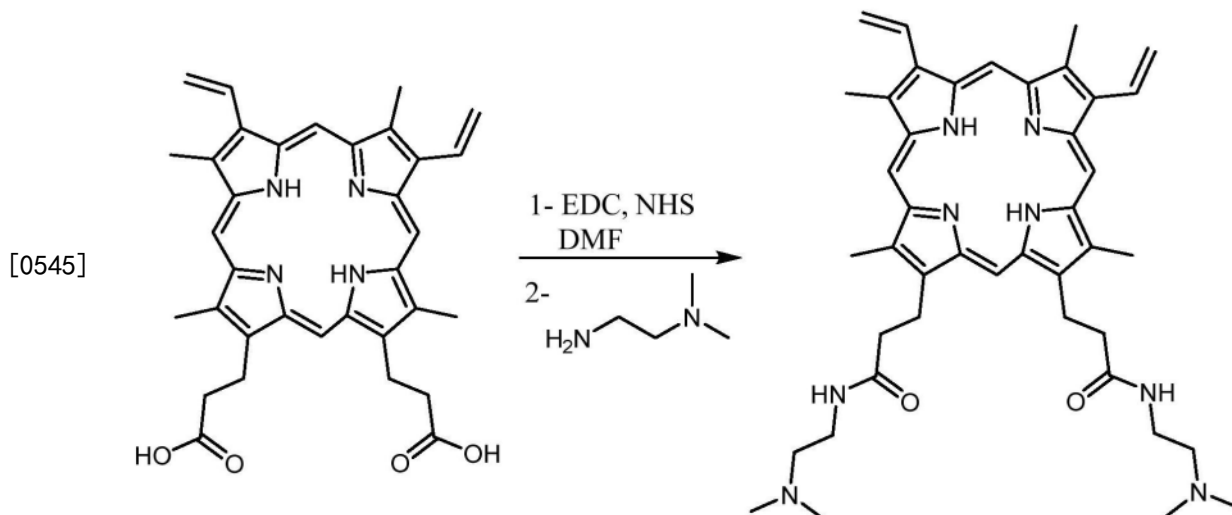
[0540] 在一些情况下,这些组合可表现出抑制植物中微生物病原体生长的协同反应。应当理解,本文所用的术语“协同作用”或“协同的”是指组合(或组合物)的两种或更多种组分的相互作用,使得它们的组合效果大于它们的个别效果的总和。在本说明书的上下文中,这可以包括两种或更多种含氮大环化合物、油和螯合剂的作用。在一些情况下,含氮大环化合物和油可以以协同有效量存在。在一些情况下,含氮大环化合物和螯合剂可以以协同有效量存在。在一些情况下,油和螯合剂可以以协同有效量存在。在一些情况下,含氮大环化合物、油和螯合剂可以以协同有效量存在。

[0541] 在一些情况下,S.R.Colby,“Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations”,Weeds 15,20-22(1967)中提出的方法可用于评估协同作用。预期功效E可以表示为: $E = X + Y(100 - X) / 100$,其中X是以未处理对照的%表示的组合的第一组分的功效,且Y是以未处理对照的%表示的组合的第二组分的功效。当观察到的功效高于预期功效时,认为这两种组分以协同有效量存在。

[0542] 实施例

[0543] 化合物

[0544] PP IX-二-DMAE和PP IX-单-DMAE



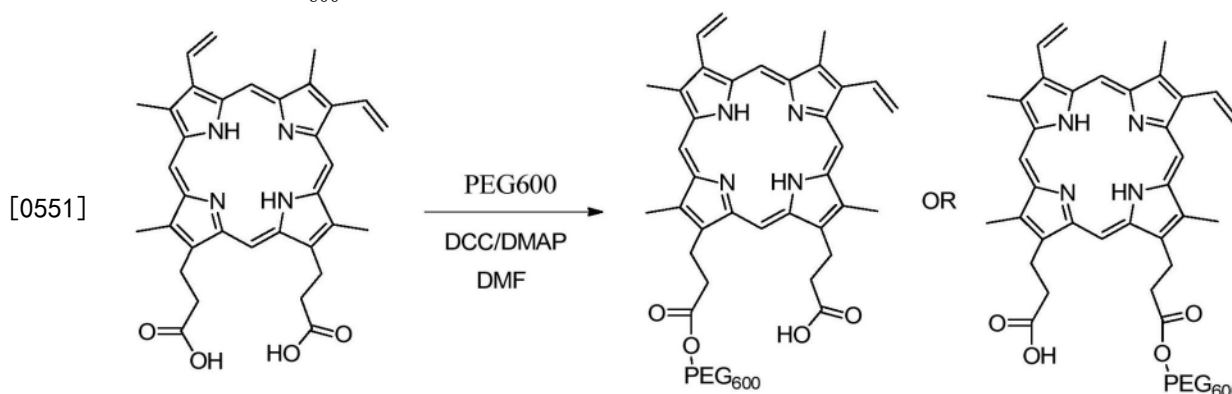
[0546] 在0℃将原卟啉IX (500mg, 0.89mmol) 和N-羟基琥珀酰亚胺 (NHS, 245mg, 2.136mmol) 溶于100mL DMF。然后将在10mL DMF中的1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基) 碳二亚胺盐酸盐 (EDC, 409mg, 2.136mmol) 加入反应混合物中, 并在室温搅拌6小时。然后加入2-二甲氨基乙胺 (0.188mg, 2.136mmol), 并将溶液在室温下搅拌过夜。真空除去DMF, 并将残余物溶于25mL甲醇中。产物在冷乙醚中沉淀 (收率80%)。

[0547] 产物含有约50%二取代的化合物和50%单取代的化合物。当使用第一产物作为起始材料进行第二次反应时, 使该比率达到80%二取代化合物和20%单取代化合物。

[0548] PP IX-单-DMAE酰胺: MS-ESI (HRMS) m/z 计算值C₃₈ H₄₄ N₆ O₃ (M+H⁺): 633.35。实测值: 633.087。

[0549] PP IX-二-DMAE酰胺: ESI (HRMS) m/z 计算值C₄₂ H₅₄ N₈ O₂ (M): 703.44 实测值: 703.611。

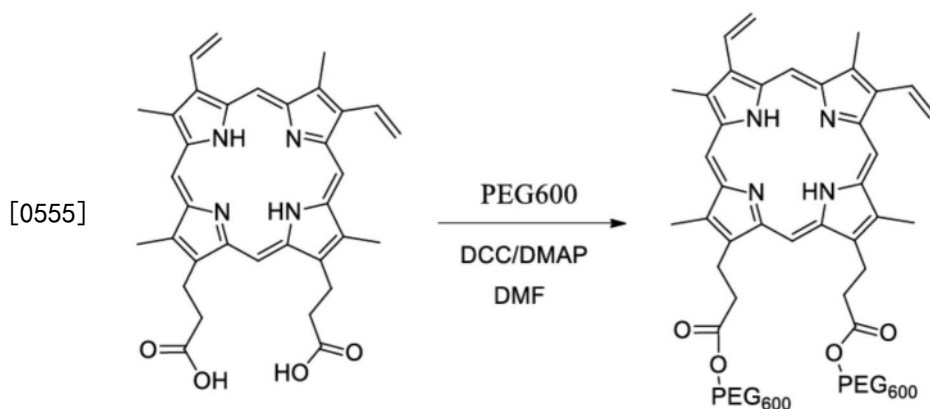
[0550] PP IX单-PEG₆₀₀



[0552] 将原卟啉IX (500mg, 0.89mmol) 和N-羟基琥珀酰亚胺 (NHS, 307mg, 2.67mmol) 溶于DMF (50ml)。然后将1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基) 碳二亚胺盐酸盐 (EDC, 512mg, 2.67mmol) 的DMF (10ml) 溶液加入到反应混合物中并使其在室温搅拌过夜。向该溶液中加入甲氧基聚乙二醇600 (mPEG-OH 600, 640mg, 1.06mmol), 并在室温搅拌过夜。浓缩混合物, 得到产物。将粗产物通过硅胶快速柱色谱纯化, 用PE/ME (5:1至2:1) 洗脱以得到产物。

[0553] 质谱和¹H NMR分析证实获得了两种PP IX单-PEG₆₀₀的混合物。

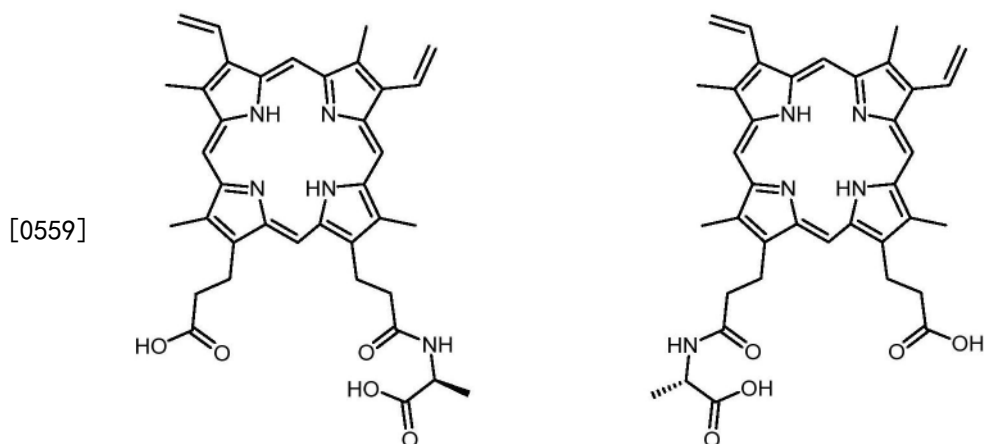
[0554] PP IX二-PEG₆₀₀



[0556] 将原卟啉IX (500mg, 0.89mmol) 和N-羟基琥珀酰亚胺 (NHS, 610mg, 5.2mmol) 溶于DMF (50ml) 中, 在0℃搅拌1小时。然后向该溶液中加入1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基) 碳二亚胺盐酸盐 (EDC, 1012.0mg, 5.2mmol) 的DMF (10ml) 溶液。将混合物在室温搅拌过夜。将PEG600 (1290.0mg, 2.2mmol) 随后加入溶液中, 并进一步在室温搅拌过夜。浓缩混合物, 得到粗产物。将粗产物通过硅胶快速柱色谱纯化, 用PE/ME (5:1至2:1) 洗脱以得到产物。

[0557] 质谱和¹H NMR分析证实获得的主要产物为PP IX二-PEG₆₀₀。

[0558] PP IX-单-L-丙氨酸



[0560] 将原卟啉IX (500mg, 0.89mmol) 和N-羟基琥珀酰亚胺 (307mg, 2.67mmol) 的DMF (50ml) 溶液的混合物在0℃搅拌1小时。然后向反应混合物中加入1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基) 碳二亚胺盐酸盐 (512mg, 2.67mmol) 的DMF (10ml) 溶液, 并在室温搅拌过夜。

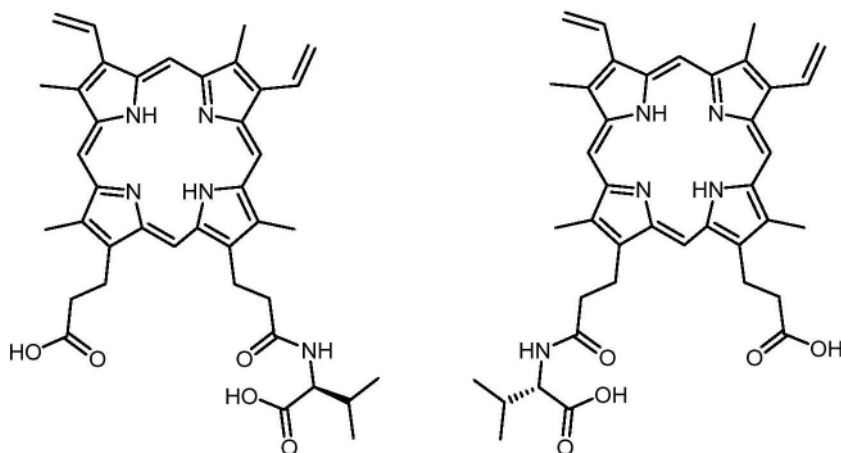
[0561] 向冷却至0℃的L-丙氨酸水溶液中加入三乙胺和二碳酸二叔丁酯。将反应混合物在室温搅拌2小时。通过逐步加入10% w/v 柠檬酸水溶液将pH调节至约6。合并的水层用乙酸乙酯萃取, 且合并的有机层经Na₂SO₄干燥并真空浓缩。将获得的产物 (200mg) 加入到先前获得的EDC活化的反应混合物中。

[0562] 用10% HCl将混合物调节至pH 9并浓缩得到粗产物。将粗产物溶于甲醇 (50ml) 并过滤。在0℃将滤液缓慢滴加到甲基叔丁基醚 (200ml) 中, 并过滤获得PP IX-单-L-丙氨酸, 所述PP IX-单-L-丙氨酸为主要含有两种L-丙氨酸单取代PP IX化合物的混合物。

[0563] 质谱和¹H NMR分析证实获得的主要产物为PP IX-单-L-丙氨酸。

[0564] PP IX-单-L-缬氨酸

[0565]



[0566] 将原卟啉IX (500mg, 0.89mmol) 和N-羟基琥珀酰亚胺 (307mg, 2.67mmol) 的DMF (50ml) 溶液的混合物在0℃搅拌1小时。然后向反应混合物中加入1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基) 碳二亚胺盐酸盐 (512mg, 2.67mmol) 的DMF (10ml) 溶液, 并在室温搅拌过夜。

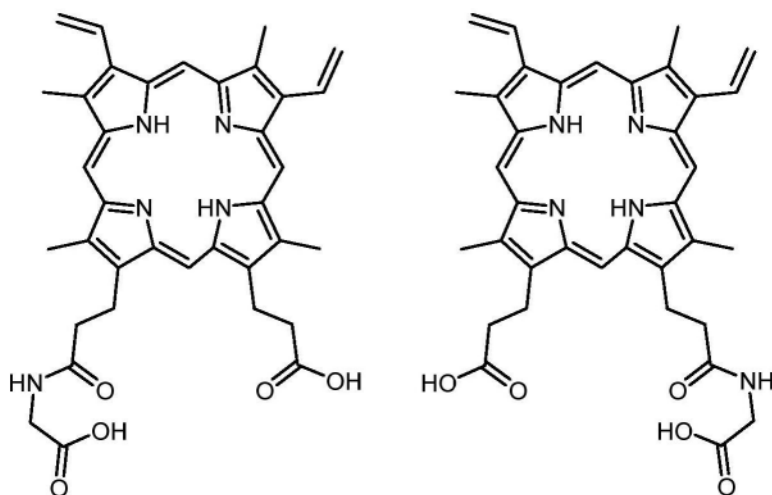
[0567] 向冷却至0℃的L-缬氨酸水溶液中加入三乙胺和二碳酸二叔丁酯。将反应混合物在室温搅拌2小时。通过逐步加入10% w/v柠檬酸水溶液将pH调节至约6。合并的水层用乙酸乙酯萃取, 且合并的有机层经Na₂SO₄干燥并真空浓缩。将获得的产物 (200mg) 加入到先前获得的EDC活化的反应混合物中。

[0568] 用10% HCl将混合物调节至pH 9并浓缩得到粗产物。将粗产物溶于甲醇 (50ml) 并过滤。在0℃将滤液缓慢滴加到甲基叔丁基醚 (200ml) 中, 并过滤获得PP IX-单-L-缬氨酸, 所述PP IX-单-L-缬氨酸为主要含有两种L-缬氨酸单取代PP IX化合物的混合物。

[0569] 质谱和¹H NMR分析证实获得的主要产物为PP IX-单-L-缬氨酸。

[0570] PP IX-单-甘氨酸

[0571]



[0572] 将原卟啉IX (500mg, 0.89mmol) 和N-羟基琥珀酰亚胺 (307mg, 2.67mmol) 的DMF (50ml) 溶液的混合物在0℃搅拌1小时。然后向反应混合物中加入1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基) 碳二亚胺盐酸盐 (512mg, 2.67mmol) 的DMF (10ml) 溶液, 并在室温下搅拌过夜。

[0573] 向冷却至0℃的甘氨酸水溶液中加入三乙胺和二碳酸二叔丁酯。将反应混合物在室温搅拌2小时。通过逐步加入10% w/v柠檬酸水溶液将pH调节至约6。合并的水层用乙酸乙酯萃取, 且合并的有机层经Na₂SO₄干燥并真空浓缩。将获得的产物 (200mg) 加入到先前获得

的EDC活化的反应混合物中。

[0574] 用10% HCl将混合物调节至pH 9并浓缩得到粗产物。将粗产物溶于甲醇(50ml)并过滤。在0℃下将滤液缓慢滴加到甲基叔丁基醚(200ml)中,并过滤获得PP IX-单-甘氨酸,所述PP IX-单-甘氨酸为主要含有两种甘氨酸单取代PP IX化合物的混合物。

[0575] 质谱和¹H NMR分析证实获得的主要产物为PP IX-单-甘氨酸。

[0576] 生物活性

[0577] 实施例1

[0578] 在本实施例中,在含或不含螯合剂的情况下,评估了用PP IX和改性PP IX对革兰氏阴性细菌植物病原体云南烟草野火病病原细菌(*Pseudomonas syringae* pv. *tabaci*)的防治。在96孔板中的磷酸盐缓冲盐水(PBS)中以所需浓度制备处理液。将细菌悬浮液接种到PBS中并在黑暗中于28℃孵育30分钟。30分钟后,将96孔板置于光照下1小时(在21℃)。在照射之后,将细菌悬浮液连续稀释,并且将10μL的每种稀释物均匀地铺展在胰酶大豆琼脂(TSA)板上,并在28℃的恒温箱中避光放置48小时。48小时后,对细菌菌落进行计数,并将结果对数转化(对数菌落形成单位(CFU)/mL)。通过取logCFU(PBS对照)和logCFU(处理)之间的差异来确定相对失活。样品照明由发射约1000μmol/m²/s光合有效辐射(PAR)的LED灯(Heliospectra RX30)提供。结果总结于下表1中。

[0579] 表1:10μM PP IX及其衍生物对云南烟草野火病病原细菌的作用

[0580]	化合物	log CFU/ml
	PBS (对照)	8.7
	10 μM PP IX 二钠盐	7.4
	10 μM (PP IX-单-DMAE : PP IX-二-DMAE-50:50)	8.7
	10 μM (PP IX-单-DMAE : PP IX-二-DMAE-20:80)	5.5
	10 μM PP IX 二钠盐 + 5 mM NaEDTA	3.8
	10 μM (PP IX-单-DMAE : PP IX-二-DMAE-50:50) + 5 mM NaEDTA	3.1
	10 μM (PP IX-单-DMAE : PP IX-二-DMAE-20:80) + 5 mM NaEDTA	0.0

[0581] 实施例2

[0582] 在本实施例中,评估了用PP IX和改性PP IX对币斑病菌的防治。在24孔板中的磷酸盐缓冲盐水(PBS)中以所需浓度制备处理液(一式两份进行明暗培养)。然后,将币斑病菌分离物(总共测试3个分离物)的5mm直径菌块(p1ug)接种到PBS中,并于21℃在黑暗中孵育2小时。2小时后,将24孔板之一(具有一式三份的分离物)置于黑暗中,并将一个24孔板置于光照下1小时(均在21℃)。光照后,从PBS中取出真菌菌块,在无菌滤纸上吸干并转移到未改良的马铃薯葡萄糖琼脂(PDA)中。每天监测真菌的径向生长直至币斑病菌的生长到达皮氏培养皿的边缘。照明由发射约1000μmol/m²/s光合有效辐射(PAR)的LED灯提供。结果总结在

下表2A和2B中。

[0583] 表2A:黑暗中的结果(无光照)

[0584]	处理液 ¹	平均径向生长 ^{2,3}	抑制% ⁴
	PBS (对照)	10.1	-
	31 μM 原卟啉 IX 二钠盐++ 0.21% BrijO10:ArlasolveDMI (1:4)	10.5	-3.8
	31 μM (PP IX-单-DMAE : PP IX-二-DMAE - 20:80) + 0.21% BrijO10:ArlasolveDMI (1:4)	0.0	100.0
	31 μM (PP IX-单-DMAE : PP IX-二-DMAE - 50:50) + 0.21% BrijO10:ArlasolveDMI (1:4)	0.0	100.0
	0.21% BrijO10:ArlasolveDMI (1:4)	10.3	-1.6

[0585] 上表注意事项:

[0586] ¹处理液在磷酸盐缓冲盐水(PBS)中制备,在振荡器(200rpm)上于黑暗中孵育2小时,然后在黑暗中保持1小时而不摇动。

[0587] ²基于3次重复的3个真菌分离物来计算平均值,每次重复2次测量(总共18次测量)

[0588] ³平均值表示在21℃孵育24至48小时之间发生的生长

[0589] ⁴抑制%相对于未改良的对照进行计算

[0590] 表2B:光照结果(光照1小时)

[0591]	处理液 ¹	平均径向生长 ^{2,3}	抑制% ⁴
	PBS (对照)	10.2	-
	31 μM 原卟啉 IX 二钠盐+ 0.21% BrijO10:ArlasolveDMI (1:4)	0.0	100.0
	31 μM (PP IX-单-DMAE : PP IX-二-DMAE - 20:80) + 0.21% BrijO10:ArlasolveDMI (1:4)	0.0	100.0
[0592]	31 μM (PP IX-单-DMAE : PP IX-二-DMAE - 50:50) + 0.21% BrijO10:ArlasolveDMI (1:4)	0.0	100.0
	0.21% BrijO10:ArlasolveDMI (1:4)	6.1	40.2

[0593] 上表注意事项:

[0594] ¹处理液在磷酸盐缓冲盐水(PBS)中制备,在振荡器(200rpm)上于黑暗中孵育2小时,然后暴露于光下1小时。

[0595] ²基于3次重复的3个真菌分离物来计算平均值,每次重复2次测量(总共18次测量)

[0596] ³平均值表示在21℃孵育24至48小时之间发生的生长

[0597] ⁴抑制%相对于未改良的对照进行计算

[0598] 实施例3

[0599] 评估了用改性PP IX化合物处理后的宿主植物本氏烟草 (*Nicotiana benthamiana*) 上真菌植物病原体炭疽病菌 (*Colletotrichum orbiculare*) ATC20767 (Cgm) 的防治。在用 Cgm 的孢子悬浮液接种前约2小时,将处理液施加于本氏烟草植物。然后将植物暴露于光下24小时,随后黑暗孵育直至经水处理的对照植物上出现疾病症状。一旦疾病症状明显,计数病变并测量叶面积以确定病变数目/cm²叶面积。每次处理使用四株重复植株,并在光源下将植株随机化。照明由发射约180μmol/m²/s光合有效辐射 (PAR) 的LED灯提供。结果显示如下。

[0600] 表3:改性PP IX对炭疽病菌的影响

[0601]	处理液	抑制%
	未处理对照	0
	0.05% (PP IX-单-DMAE : PP IX-二-DMAE-20:80)	93
	0.05% (PP IX-单-DMAE : PP IX-二-DMAE-50:50)	89
	0.05% PP IX-单-PEG ₆₀₀	56
[0602]	0.05% PP IX-单-L-缬氨酸	50
	0.05% PP IX-单-甘氨酸	35

[0603] 以上引用的所有出版物、专利和专利文献通过引用并入本文,如同单独通过引用并入一样。已经参考多种实施方案和技术描述了本文所述的化合物、组合物、方法和用途。然而,本领域的技术人员将理解,在所附权利要求的精神和范围内可以进行许多变化和修改。