УДК 546.56/.73/.47:547.573:631.53.04, DOI 10.31210/visnyk2018.02.02
© 2018

Діденко Н. О., кандидат хімічних наук
Вінницький національний медичний університет ім. М. І. Пирогова

Ранський А. П., доктор хімічних наук
Вінницький національний технічний університет

ВПЛИВ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК КУПРУМУ(II), КОБАЛЬТУ(II) ТА ЦИНКУ З АРОМАТИЧНИМИ І ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИМИ ТІОАМІДАМИ НА ПОСІВНІ ВЛАСТИВОСТІ ДЕЯКИХ СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКИХ КУЛЬТУР

Рецензент – доктор сільськогосподарських наук, професор В. М. Чернецький

Встановлено вплив комплексних сполук купруму (II), кобальту (II) та цинку з ароматичними та гетероциклічними тіоамідами на рістрегулюючу активність деяких сільськогосподарських рослин. Доведено вплив досліджуваних комплексів на схожість насіння та приріст біомаси паростків пшениці, кукурудзи, соняшнику, салату та квасолі. Отримані результати свідчать про те, що досліджені координаційні сполуки покращують посівні якості насіння та сприяють формуванню вегетативної маси деяких сільськогосподарських рослин.

Ключові слова: *комплексні сполуки, тіоаміди, регулятори росту, пшениця, соняшник, кукурудза.*

Постановка проблеми. В роботі [1] показано, що біометали (Cu, Co, Zn, Mo, Mn, Fe) з низкою N-, S-вмісних похідних тіоамідів, тіосечовин, тіо- та дитіокарбамінових кислот [2, 3] утворюють біоактивні координаційні сполуки з яскраво вираженою гербіцидною та рістрегулюючою активністю [4]. Для таких сполук є характерним менша токсичність катіону металу в координованій формі, синергетичний ефект, який забезпечує наявність біметалу та біоліганду, а також можливість їх використання як джерела мікроелементів у разі комплексного внесення з мінеральними добривами в різних ґрунтово-кліматичних зонах України. Для поліпшення посівних властивостей насіння цілої низки сільськогосподарських рослин (пшениці, кукурудзи, соняшнику) широко використовують регулятори росту рослин, однак дані стосовно дослідження рістрегулюючих властивостей комплексних сполук купруму (II), кобальту (II) і цинку з ароматичними та гетероциклічними тіоамідами дуже обмежені [5].

Аналіз основних досліджень і публікацій, у яких започатковано розв'язання проблеми. В роботі [6] наведено особливості синтезу досліджуваних координаційних сполук, однак у ній відсутній порівняльний аналіз впливу кожного із комплексів на рістрегулюючу активність та схожість насіння і приріст біомаси паростків пшениці, кукурудзи, соняшнику і салату; впливу цих же комплексів на довжину 2-го міжвузля і приріст біомаси квасолі. З урахуванням зазначеного вище, було проведено дослідження рістрегулюючої активності комплексів Cu (II), Co (II), Zn з ароматичними і гетероциклічними тіоамідами на насіння пшениці, кукурудзи, соняшнику, квасолі та салату.

Мета і завдання дослідження – визначити вплив комплексних сполук купруму (II), кобальту (II) і цинку з ароматичними і гетероциклічними тіоамідами на схожість насіння і приріст біомаси паростків пшениці, кукурудзи, соняшнику, квасолі та салату. Для досліджуваних координаційних сполук встановити ряди біоактивності щодо кожної із перерахованих сільськогосподарських рослин.

Матеріали і методи досліджень. Як потенційні стимулятори росту рослин досліджено координаційні сполуки купруму (II), кобальту (II) і цинку з депротонованими лігандами на основі ароматичних (N-p-толілтіобензамід, HL^1; N-p-анізілтіобензамід, HL^2) та гетероциклічних (N-фенілпіридин-2-карботіоамід, HL^3; N-p-фенілбензімідазол-2-карботіоамід, HL^4) тіоамідів. Для порівняння ріст регулюючої активності чистих тіоамідів з відповідними координаційними сполуками був також досліджений N-p-толілтіобензамід (HL^1). Координаційні сполуки та тіоаміди, як об'єкти досліджень, були синтезовані згідно з методиками, наведеними в роботах [7–12].

Матеріалом для дослідження стали сорти пшениці «Подолянка», кукурудзи «Мегатон F-1», соняшника «Ранок» та салату «Берлінський». Рістрегулюючу активність синтезованих сполук встановлювали за схожістю насіння, збільшенням маси їх паростків, довжиною 2-го міжвузля та приростом сирої вегетативної маси.

Дослідження проводили в лабораторних умовах на насінні пшениці, кукурудзи, соняшнику та салату. Сухе насіння пшениці, кукурудзи та соняшнику розкладали в чашки Петрі і заливали 6 мл розчину препарату в концентрації 1–10–100 мг/л. Контроль – 6 мл води без препарату. Потім чашки Петрі поміщали в термостат при температурі 21–23 °С на чотири доби. Після закінчення цього терміну проводили зважування дослідного і контрольного зразків. У чашки Петрі на фільтрувальний папір, змочений 4 мл препарату, розкладали по 25 зернят салату, по 4 чашки на варіант. Контроль – 4 мл води без препарату. Чашки поміщали в термостат при 21–23 °С. Через 2 доби підраховували кількість пророслих зернят у кожній чашці.

У тепличних умовах проводили дослідження в ємностях діаметром 25 см. Їх набивали ґрунтом і висаджували по 12 насінин квасолі. Через 3 доби після появи паростків квасолю проріджували. В ємностях залишали по 5 однакових рослин. На дослідні та контрольний варіанти приходилось по 2 ємності з квасолею. Обробку проводили на десятий день після висівання насіння препаратами в дозі 4 мг/ємність (5 кг/га) і 0,025 мг/ємність (0,031 кг/га). Через два тижні після обробки препаратами проводили визначення маси сирої вегетативної маси, що виросла після обробки, і довжини другого міжвузля.

Результати досліджень. Встановлено (таблиця 1), що оптимальною концентрацією, за якої зафіксовані кращі показники рістрегулюючої дії досліджених сполук на паростки пшениці, кукурудзи та соняшнику, є концентрація 10 мг/л. Слід зазначити, що за цієї концентрації всі досліджені на рістрегулюючу активність сполуки переважають контрольний зразок, а еталон-індоліл-3-оцтова кислота (ІОК-3) показала кращі результати тільки під час дії на насіння кукурудзи (рис. 1 а). Так, рістрегулююча активність, визначена за масою паростків, у разі обробки насіння тіоамідом (зразок 2) переважає контрольний зразок в 1,08–1,20 рази. Тоді як для координаційних сполук (зразки 3–7) цей показник вищий: в 1,16–1,32 рази (пшениця); 1,09–1,20 (кукурудза); 1,20–1,31 рази (соняшник).

1. Вплив досліджуваних сполук на схожість пшениці, кукурудзи та соняшнику

Зразок	Препарат	Концентрація, мг/л	Маса, %			Схожість, %			Енергія проростання, %		
			пшениця	кукурудза	соняшник	пшениця	кукурудза	соняшник	пшениця	кукурудза	соняшник
1	Контроль	–	100	100	100	70	73	60	80	80	81
2	HL^1	1	105	110	110	–	–	–	–	–	–
		10	116	108	120	80	80	80	81	83	85
		100	110	120	125	–	–	–	–	–	–
3	CuL^3_2	1	106	112	112	–	–	–	–	–	–
		10	117	109	121	82	82	82	82	84	87
		100	111	120	126	–	–	–	–	–	–
4	CuL^2_2	1	106	104	109	–	–	–	–	–	–
		10	116	114	120	89	82	88	85	82	84
		100	106	118	118	–	–	–	–	–	–
5	CoL^4_2	1	112	105	112	–	–	–	–	–	–
		10	132	120	131	91	91	89	90	87	84
		100	119	122	120	–	–	–	–	–	–
6	$CoL^1_2 \cdot i$-PrOH	1	105	107	119	–	–	–	–	–	–
		10	124	112	121	82	80	89	82	80	84
		100	120	114	120	–	–	–	–	–	–
7	ZnL^1_2	1	106	112	112	–	–	–	–	–	–
		10	117	109	121	82	82	82	82	84	87
		100	111	120	126	–	–	–	–	–	–
8	ІОК-3*	1	100	100	107	–	–	–	–	–	–
		10	106	115	112	76	80	64	80	83	82
		100	112	114	110	–	–	–	–	–	–

Примітка: * – дані, отримані під час дослідження зразків 3–7

Лабораторна схожість насіння досліджених сільськогосподарських культур підвищилась як у порівнянні з контрольним зразком, так і у переважній більшості випадків – з еталон-індоліл-3-оцтовою кислотою (рис. 1 б).

Схожість насіння пшениці, кукурудзи і соняшнику у разі обробки тіоамідом зросла, у порівнянні з контролем, у 1,10–1,33 рази. Показники проростання насіння під час дії на них координаційних сполук перевищують контрольний зразок в 1,10–1,48 раз, а еталон – в 1,00–1,39 рази. Покращання якості насіння відбувається також за рахунок збільшення його енергії проростання, що спостерігалось в усіх без винятку зразках.

У таблиці 2 наведено дані щодо визначення лабораторної схожості насіння салату в разі їх обробки досліджуваними сполуками. Під час проведення досліджень використовували розчини з раніше встановленою оптимальною концентрацією – 10 мг/л. Наведені в таблиці 2 та на рис. 2 дані свідчать, що в разі обробки насіння салату тіоамідом (зразок 2) і координаційними сполуками (зразки 3–7) покращується схожість та збільшується довжина паростків відносно контролю й еталону. Так, схожість у випадку використання тіоаміду збільшується, відповідно, у 1,15 та 1,07 рази порівняно з контрольним зразком та ІОК-3, а для координаційних сполук ці показники становлять 1,15–1,26 та 1,07–1,17 рази. Така ж закономірність характерна і для збільшення довжини паростків салату. Для тіоаміду зростання становить, відповідно, 1,25 та 1,15 рази відносно контролю та еталону, для координаційних сполук – 1,17–1,40 та 1,07–1,28 рази.

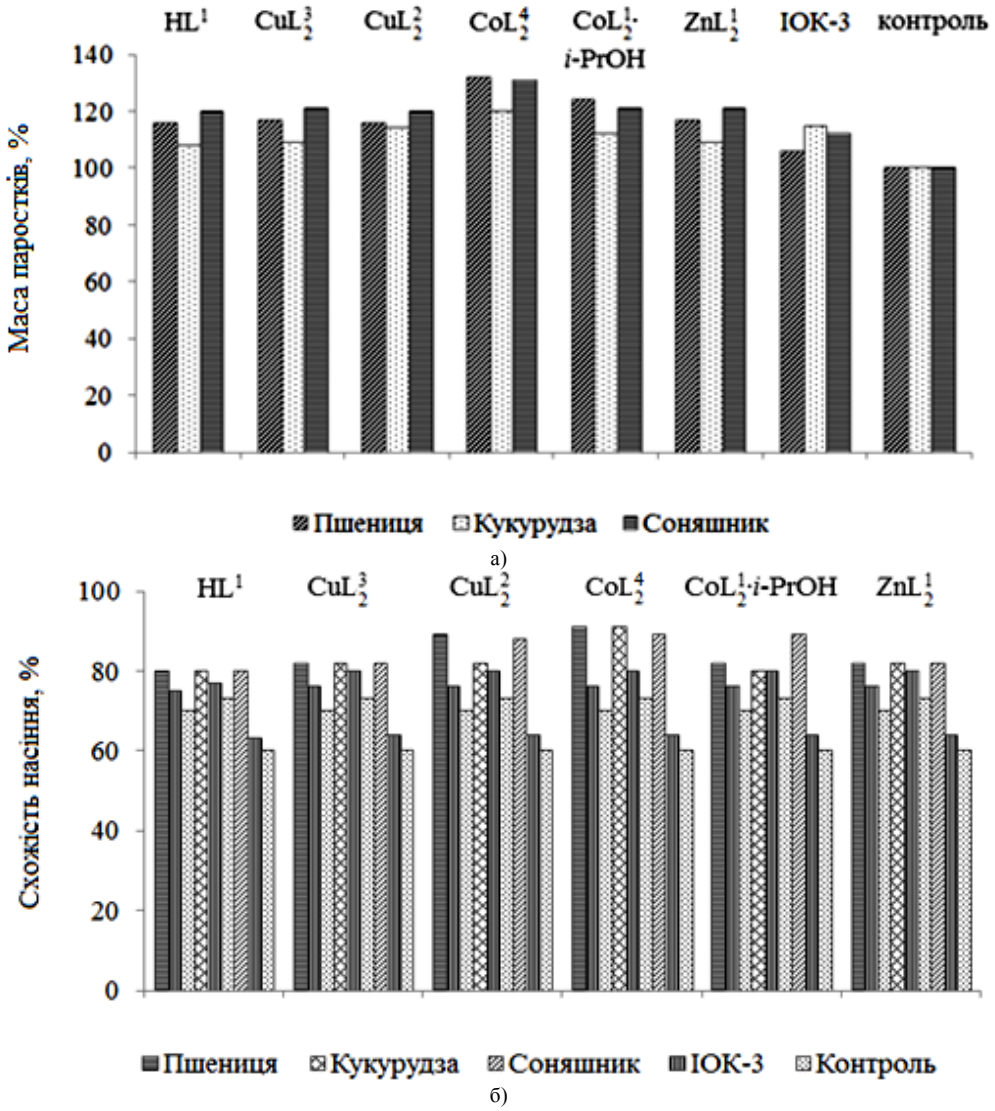


Рис. 1. Вплив координаційних сполук купруму (II), кобальту (II) і цинку на збільшення маси проростків (а) і схожості насіння (б) пшениці, кукурудзи і соняшнику (концентрація сполук – 10 мг/л)

2. Вплив досліджуваних сполук на схожість насіння салату

Зразок	Препарат	Концентрація, мг/л	Схожість, %	Довжина паростків, %
1	Контроль	–	78	100
2	HL^1	10	90	125
3	CuL^3_2	10	96	139
4	CuL^2_2	10	92	117
5	CoL^4_2	10	98	140
6	$CoL^1_2 \cdot i$-PrOH	10	91	125
7	ZnL^1_2	10	90	126
8	ІОК-3*	10	84	109

Примітка: * – дані, отримані під час дослідження зразків 3–7

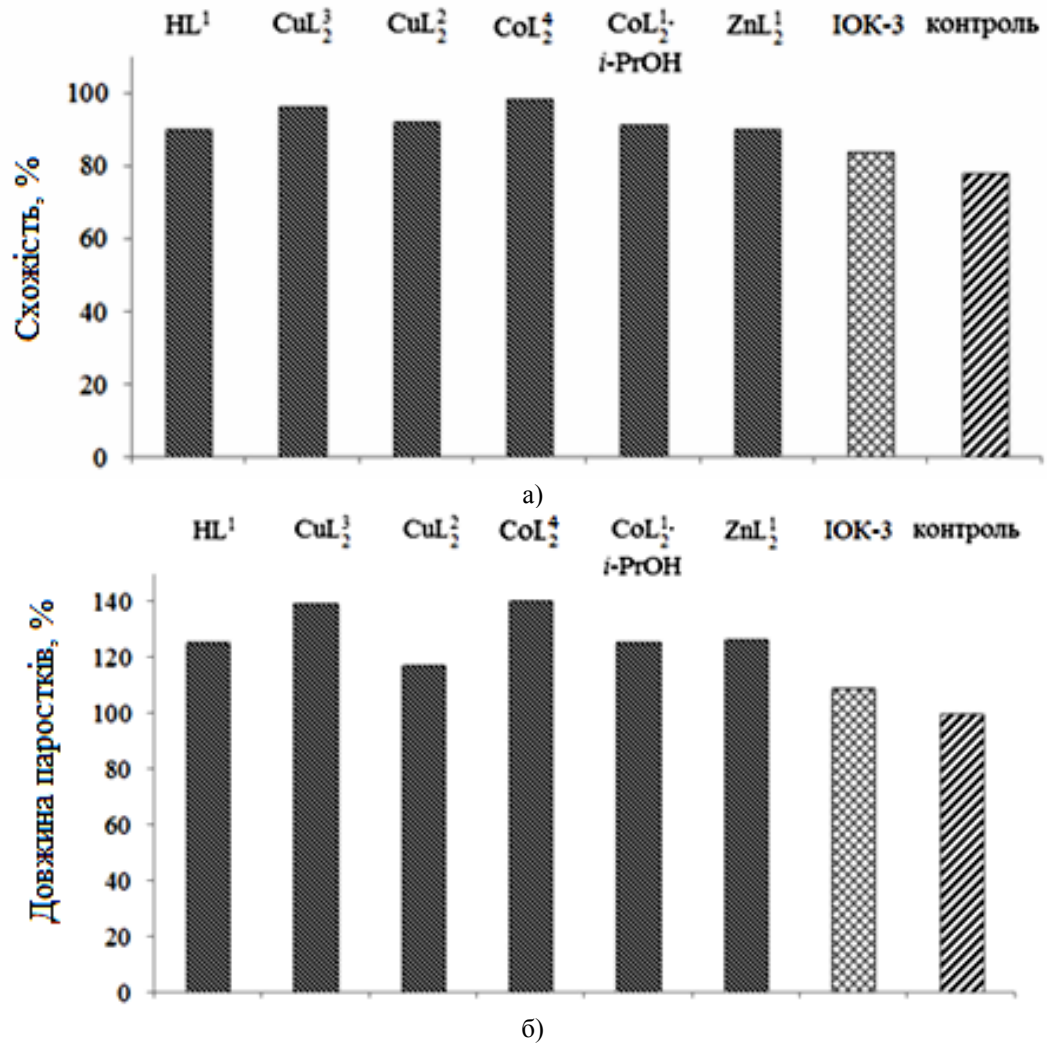
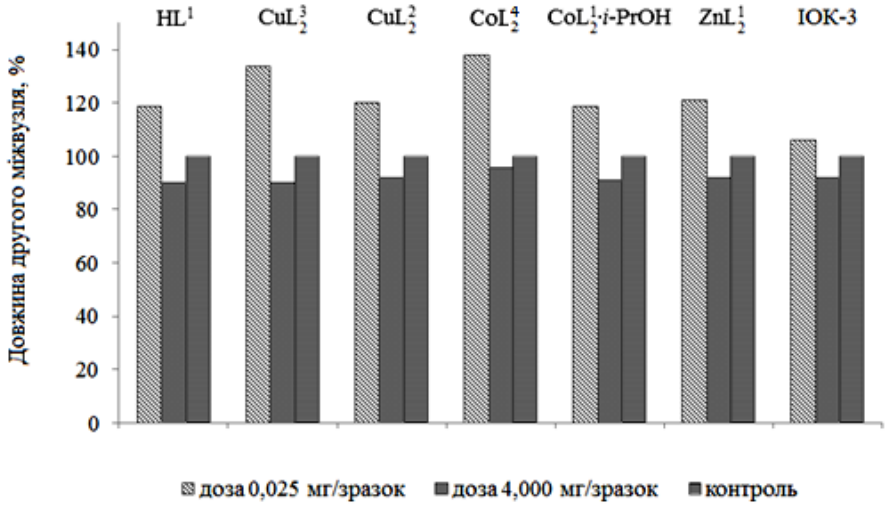


Рис. 2. Вплив координаційних сполук купруму(II), кобальту(II) і цинку на схожість насіння (а) та довжину паростків (б) салату (концентрація сполук 10 мг/л)

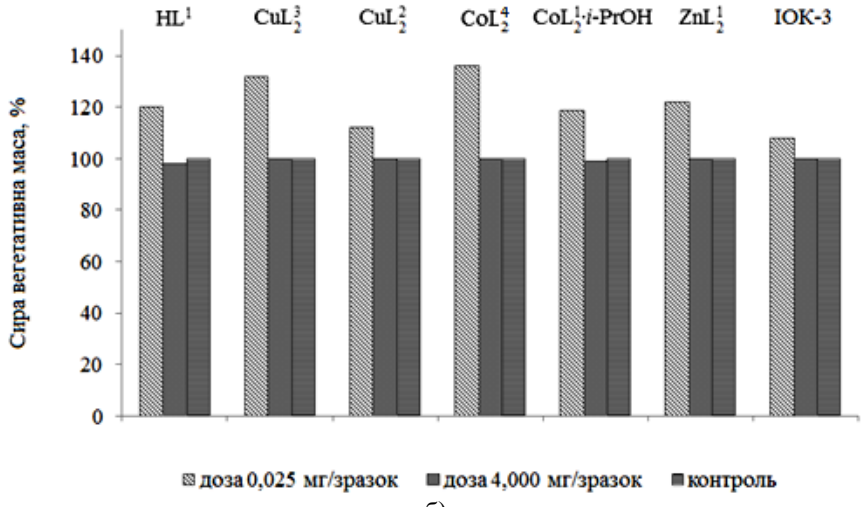
3. Дія досліджуваних сполук на проростки квасолі

Зразок	Препарат	Доза, мг/зразок	Довжина 2-го міжвузля, %	Маса сирої вегетативної маси, %
1	Контроль	–	100	100
2	HL^1	4,000	90	98
		0,025	119	120
3	CuL_2^3	4,000	90	100
		0,025	134	132
4	CuL_2^2	4,000	92	100
		0,025	120	112
5	CoL_2^4	4,000	96	100
		0,025	138	136
6	$CoL_2^1 \cdot i$-PrOH	4,000	91	99
		0,025	119	119
7	ZnL_2^1	4,000	92	100
		0,025	121	122
8	ІОК-3*	4,000	92	100
		0,025	106	108

Примітка: * – дані, отримані під час дослідження зразків 3–7



а)



б)

Рис. 3. Вплив координаційних сполук купруму (II), кобальту (II) і цинку на зміну довжини 2-го міжвузля (а) і сирої вегетативної маси (б) квасолі

4. Дія координаційних сполук купруму (II), кобальту (II) і цинку на основі тіоамідів на схожість насіння та паростки деяких сільськогосподарських рослин

Показник	Зростання (рази) у порівнянні	
	з контролем	з ІОК-3
Схожість насіння пшениці, кукурудзи, соняшнику та салату	1,10–1,48	1,00–1,39
Маса паростків пшениці, кукурудзи та соняшнику	1,09–1,32	0,95–1,04
Довжина 2-го міжвузля паростків квасолі	1,19–1,38	1,12–1,30
Приріст сирої вегетативної маси квасолі	1,12–1,36	1,04–1,30
Довжина паростків салату	1,17–1,40	1,07–1,28

У таблиці 3 наведено дані щодо дії досліджених сполук на ріст і збільшення сирої вегетативної маси квасолі. За отриманими результатами встановлено оптимальну дозу препаратів – 0,025 мг/зразок (0,031 кг/га).

Обробка проростків квасолі як тіоамідом (зразок 2), так і координаційними сполуками (зразки 3–7) покращують визначені показники відносно контролю та еталону (рис. 3). Так, довжина 2-го міжвузля та сирої вегетативної маси квасолі зросли, відповідно, у 1,19–1,38 та 1,12–1,36 рази відносно контрольного зразку.

У таблиці 4 подано узагальнюючі результати проведених досліджень дії координаційних сполук купруму (II), кобальту (II) та цинку на основі тіоамідів на лабораторну схожість насіння та паростки деяких сільськогосподарських рослин.

Проведені дослідження дають можливість стверджувати, що координаційні сполуки купруму (II), кобальту (II) і цинку на основі ароматичних і гетероциклічних тіоамідів мають добре виражену рістрегулюючу активність, яка дещо вища за активність N-р-толілтіобензаміду як ліганду, що безпосередньо входить до складу деяких досліджуваних координаційних сполук.

Висновок. Координаційні сполуки CuL^3_2, CuL^2_2, CoL^4_2, $CoL^1_2 \cdot i\text{-PrOH}$ в залежності від природи металу та тіоамідного ліганда, складу і будови, а також виду сільськогосподарських рослин проявляють добре виражену рістрегулюючу активність. При цьому найкращі результати отримані під час використання:

– CoL^4_2 за покращанням схожості насіння пшениці, кукурудзи, соняшнику та салату; за збільшенням маси паростків пшениці та кукурудзи; за збільшенням довжини паростків салату; за збільшенням довжини другого міжвузля та сирої вегетативної маси паростків квасолі;

– CuL^3_2 за збільшенням маси паростків соняшнику;

– $CoL^1_2 \cdot i\text{-PrOH}$ за покращанням схожості насіння соняшнику.

Координаційні сполуки купруму (II), кобальту (II) та цинку з ароматичними і гетероциклічними тіоамідами можуть бути рекомендовані для розширених досліджень їх біологічної активності.

БІБЛІОГРАФІЯ

1. *Яцимирский К. Б.* Введение в бионеорганическую химию. – К. Наукова думка, 1976. –142 с.

2. *Мельников Н. Н., Новожилов К. В., Пылова Т. Н.* Химические средства защиты растений (пестициды) : справочник. – М. : Химия, 1980. – 288 с.

3. Применение регуляторов роста растений в растениеводстве : справочник / Д. П. Попа, М. З. Кример, К. И. Кучкова, Г. С. Пасечник [и др.]. – Кишинев : Штиинца, 1981. – 158 с.

4. Бионеорганическая химия защиты растений / Б. А. Бовыкин, В. Г. Карцев, А. М. Омельченко, А. П. Ранский, К. Б. Яцимирский. – Днепропетровск : Городская типография, 1991. – 284 с.

5. *Ранський А. П.* Координаційні сполуки деяких 3d-металів з ароматичними та гетероциклічними тіоамідами : дис. … докт. хім. наук : 02.00.01. – Дніпропетровськ, 2003. – 327 с.

6. *Діденко Н. О.* Прямий синтез координаційних сполук купруму (II) з тіоамідами різного заміщення : дис. … канд. хім. наук : 02.00.01. – Вінниця, 2017. – 196 с.

7. Пат. 93606 Україна МПК A01N 37/18, A01P 21/00. Застосування п-толуїдиду тіобензойної кислоти як стимулятора росту сільськогосподарських рослин / А. П. Ранський, Н. О. Діденко, О. А. Гордієнко ; заявник і власник патенту ВНТУ. – № u201404285 ; заяв. 22.04.14; опубл. 10.10.14, Бюл. № 19.

8. Пат. 93609 Україна МПК[6] A01N 37/18. Біс(N-р-анізидато тіобензойної кислоти) купруму (II), який проявляє властивості стимулятора

росту сільськогосподарських рослин / А. П. Ранський, Н. О. Діденко, Т. І. Панченко ; заявник і власник патенту ВНТУ. – № u201404294 ; заяв. 22.04.14 ; опубл. 10.10.14, Бюл. № 19.

9. Пат. 93607 Україна МПК A01N 37/18, C01G 3/00, A01P 21/00. Біс(N-фенілтіопіколінамідато) купруму(II), який проявляє властивості стимулятора росту сільськогосподарських рослин / А. П. Ранський, Н. О. Діденко ; заявник і власник патенту ВНТУ. № u201404290 ; заяв. 22.04.14 ; опубл. 10.10.14, Бюл. № 19.

10. Пат. 93611 Україна МПК A01N 37/18, C01G 51/00, A01P 21/00. Біс(N-р-толуїдато тіобензойної кислоти)кобальту(II), сольватованого ізопропіловим спиртом, який проявляє властивості стимулятора росту сільськогосподарських рослин / А. П. Ранський, Н. О. Діденко, О. А. Гордієнко ; заявник і власник патенту ВНТУ. № u201404308 ; заяв. 22.04.14 ; опубл. 10.10.14, Бюл. № 19.

11. Пат. 93612 Україна МПК[6] A01N 37/18. Біс(бензімідазол-2-N-феніл)карботіоамідато кобальту(II), який проявляє властивості стимулятора росту сільськогосподарських рослин / А. П. Ранський, Н. О. Діденко ; заявник і власник патенту ВНТУ. № u201404310 ; заяв. 22.04.14 ; опубл. 10.10.14, Бюл. № 19.

12. Пат. 93605 Україна МПК A01N 37/18, C01G 9/00, A01P 21/00. Біс(N-р-толуїдато тіобензойної кислоти)цинку, який проявляє властивості стимулятора росту сільськогосподарських рослин / А. П. Ранський, Н. О. Діденко, О. А. Гордієнко ; заявник і власник патенту ВНТУ. № u201404277 ; заяв. 22.04.14 ; опубл. 10.10.14, Бюл. № 19.

ANNOTATION

Didenko N. O., Ranskyi A. P. Influence of the complex compounds of Copper (II), Cobalt (II) and Zinc with aromatic and heterocyclic thioamides on the seeding properties of some agricultural cultures.

The influence of complex compounds of Copper (II), Cobalt (II) and Zinc with aromatic and heterocyclic thioamides on the seeding properties of the seeds of some agricultural plants has been studied. As potential plant growth promoters, the coordination compounds of Copper (II), Cobalt (II) and Zinc with deprotonated ligands based on aromatic (*N-p*-tolylthiobenzamide; *N-p*-anisylthiobenzamide) and heterocyclic (N-phenylpyridine-2-carbothioamide, *N-p*-phenylbenzimidazole-2-carbothioamide) thioamides have been investigated. In experiments, indole-3-acetic acid was used as a standard plant-growing regulator. To compare the plant-growing activity of pure thioamides with the corresponding coordination compounds, *N-p*-tolylthiobenzamide has been investigated. Control samples have not been processed by preparates.

The plant-growing activity has been determined by the germination of the seeds, the increase of the mass of their seedlings, the length of the 2nd internode and the increase of the raw vegetative mass of some agricultural plants. The laboratory germination of the seeds of wheat, corn, sunflower and salad increased in comparison with the control sample in 1.10–1.48 times, with the standard – in 1.00–1.39 times and with the thioamide – in 1.00–1.14 times. It has been determined that the optimal concentration, in which the best parameters of plant-growing activity of the investigated compounds on seeds and seedlings of wheat, corn, sunflower and salad are recorded, is the concentration of 10 mg/l.

In the greenhouse conditions we have studied the effect of the investigated compounds on the length of the second internode of the seedlings and the increase of the raw vegetative mass of bean germs after their treatment with doses of 4 mg/volume (5 kg/ha) and 0.025 mg/volume (0.031 kg/ha). According to the obtained results, the optimal dose of preparates has been determined – 0.031 kg/ha.

Obtained results indicate that coordination compounds of Copper (II), Cobalt (II) and Zinc with aromatic and heterocyclic thioamides improve crop properties of the seeds and promote the formation of the vegetative mass of some agricultural plants. Among the studied compounds the highest plant-growing activity has been shown by the complex of Cobalt (II) with *N-p*-phenylbenzimidazole-2-carbothioamide.

Keywords: *complex compounds, thioamides, growth regulators, wheat, sunflower, corn.*