



УДК: 546.41

Зулфия ДЖУМАНАЗАРОВА,
PhD, доцент Каракалпакского государственного университета
E-mail: zulya19_86@mail.ru
Шахноза КАДИРОВА,
д.х.н., профессор Национального университета Узбекистана
E-mail: kadirova.shakhnoza@mail.ru
Нуриддин КАТТАЕВ,
д.х.н., и.о. профессора Национального университета Узбекистана
E-mail: ntkattaev@gmail.com

На основании рецензии д.х.н М.Махкамов

SYNTHESIS AND BIOLOGICAL PROPERTIES OF A NEW COMPLEX COMPOUND BASED ON CALCIUM NITRATE
Annotation

In this article, a new complex based on calcium nitrate has been synthesized. Urea and thiocarbamide were chosen as ligands. The resulting compound $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{K}+\text{TK}$ was identified by IR spectroscopy. Vegetation studies have shown that the drug $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{K}+\text{TK}$ has a stimulating effect, which for a whole range of biometric and phenological indicators, the stimulator $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{K}+\text{TK}$ exceeds control values, the effect of the drug exceeds the NPK control indicators.

Key words: calcium nitrate, urea, thiocarbamide, calcium nitrate complex compound, growth stimulant.

СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВОГО КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ НИТРАТА КАЛЬЦИЯ
Аннотация

В данной статье синтезировано новое комплексное на основе нитрата кальция. В качестве лигандов выбраны карбамид и тиокарбамид. Полученное соединение $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{K}+\text{TK}$ идентифицировано методом ИК-спектроскопии. Проведением вегетационных исследований показано, что препарат $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{K}+\text{TK}$ обладает стимулирующим действием, который по всему ряду биометрических и фенологических показателей стимулятор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{K}+\text{TK}$ превышает фоновые значения, действие препарата превышает показатели контроля NPK.

Ключевые слова: нитрат кальция, карбамид, тиокарбамид, комплексное соединение нитрата кальция, стимулятор роста.

KALTSIY NITRAT ASOSIDAGI YANGI KOORDINATSION BIRIKMANING SINTEZI VA BIOLOGIK XUSUSIYATLARI
Annotatsiya

Ushbu maqolada kaltsiy nitrati asosida yangi kompleks sintez qilindi. Ligandlar sifatida karbamid va tiokarbamid tanlandi. Olinhgan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{K}+\text{TK}$ birikmasi IQ spektroskopiyasi yordamida indentifikatsiyalandi. Vegetatsiya tadqiqotlari shuni ko'rsatdiki, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{K}+\text{TK}$ preparati stimulyatorlik ta'siriga ega bo'lib, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{K}+\text{TK}$ stimulyatori barcha biometrik va fenologik ko'rsatkichlar bo'yicha fon qiymatlaridan oshib ketadi, preparatning ta'siri NPK nazorati darajasidan yuqori.

Kalit so'zlar: kaltsiy nitrat, karbamid, tiokarbamid, kaltsiy nitrat kompleks birikmasi, o'sish stimulyatori.

Введение. В мире в настоящее время ведутся исследования по развитию разработки условий синтеза высокоэффективных и имеющих комплексное действие стимуляторов. В этом отношении важной задачей является обоснование создания стимуляторов, повышающих урожайность растений, ускоряющих физиологические процессы, в том числе разработка оптимальных условий синтеза, определения состава и строения координационных соединений ионов кальция с органическими лигандами – амидами, определение природы координационной связи при координации лигандов к центральному иону и при взаимном замещении лигандов, а также определение термической устойчивости синтезированных соединений. В этой связи создание дешевых препаратов нового типа, повышающих урожайность сельскохозяйственных культур, ускоряющих их рост и позволяющих экономить воду является актуальной задачей.

Анализ литературы по теме. Стимулирующее действие водных растворов комплексных соединений карбоксилатов металлов на рост и продуктивность зерна, солодки голой, шток-розы, басмы и хлопчатника путем замочки семян растений испытано в ряде научно-исследовательских институтах АН РУз. Проведенные опыты свидетельствуют о том, что при использовании препарата Г-6 [1] энергия прорастания зерен значительно возрастает за счет синергетического эффекта, чем в случае отдельного применения его составляющих компонентов. Эффект механической смеси исходных соединений Г-6 также близок к эффекту Г-6, так как последний выделен из водной среды. Комплексы Х-3 и С-5 [2] также проявляют выраженное стимулирующее действие на всхожесть и энергию прорастания семян шток-розы и басмы, из которых получают безвредные красители. Прирост всхожести семян шток-розы от применения янтарной кислоты, Х-3 и Х-5, составляет 66,71, 161,90 и 95,30 % соответственно, а для семян басмы прирост всхожести составляет 4,26, 7,28, 9,22%. Стимулирующее действие препарата Г-17 [1] на энергию прорастания солодки голой проведено сотрудниками института Ботаники АН РУз. Сорокадневное наблюдение показало, что препарат Г-17 проявляет выраженное стимулирующее действие на рост и развитие органов солодки голой. Стимуляторы

роста хлопчатника Г-13, ТЖ – 85, Т – 86 оказались малотоксичными и высокоэффективными препаратами [3]. Установлено, что стимулирующие свойства координационных соединений зависят от природы металла, способов координации и ацидологандов, а также состава и строения комплексов.

Методология исследования. С целью изучения смешанноамидных координационных соединений кальция в качестве лигандов были выбраны карбамид (К) и тиокарбамид (ТК), а в качестве комплексобразователя использован нитрат кальция.

Комплексное соединение состава $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{K} \cdot \text{TK} \cdot \text{H}_2\text{O}$ синтезировано путем перемешивания 2,3622 г $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с 0,6016 (0,01 моль) карбамида и 0,7930 г (0,01 моль) тиокарбамида в шаровой мельнице при комнатной температуре в течение 0,15-0,20 часов. Выход продукта составляет 83,0%.

Выход продукта определяли, как отношения вычисленных и найденных масс после промывки полученных комплексных соединений, затем фильтрования и высушивания до постоянной массы. Все полученные соединения сначала промывали дважды дистиллированной водой. Координационные соединения нитратов кальция промывали водой для освобождения непрореагировавшего нитрата кальция.

Анализ и результаты. Для установления способов координации нитратной группы, молекул карбамида, тиокарбамида и динитратокарбамидтриокарбамид кальций гидрата изучен ИК-спектр поглощения (табл.2).

В ИК-спектре поглощения тетрагидрата нитрата кальция обнаружены частоты при 3433, 2426, 2093, 1762, 1637, 1424, 1384, 1048, 824, 736 и 575 cm^{-1} . Первая интенсивная полоса соответствует валентному колебанию связи - OH молекул воды с внутримолекулярной водородной связью. Интенсивная частота при 1637 cm^{-1} обусловлена деформационным колебанием молекул воды. Очень сильные полосы при 1424, 1384 и сильная полоса при 824 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям иона азотной кислоты. Характер координации аниона азотной кислоты с ионом кальция соответствует монодентатному связыванию и в тетрагидратнитрате кальция, и в динитратокарбамидтриокарбамид кальций гидрате. Сравнение спектров некоординированных молекул карбамида, тиокарбамида и их комплекса с нитратом кальция показывает, что при переходе от свободных лигандов к комплексу существенное изменение претерпевают полосы валентных колебаний связей $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{S})$ и $\nu(\text{C}-\text{N})$. В случае карбамидного комплекса частота связи $\nu(\text{C}=\text{O})$ понижена на 6 cm^{-1} , тогда как частота преимущественного валентного колебания связи C-N увеличена на 6 cm^{-1} . В ИК-спектре поглощения в области 1400-1500 cm^{-1} наблюдается несколько частот. Полосы при 1476 cm^{-1} следует отнести преимущественно к валентным колебаниям связи C-N. Указанная полоса для свободной молекулы составляет 1467 cm^{-1} . В низкочастотной области полосы тиокарбамида при 729 и 624 понижаются на 5 и 3 cm^{-1} в случае комплекса, соответственно. Такие изменения частот в спектре можно объяснить координацией молекул карбамида и тиокарбамида с центральным ионом кальция через атомы кислорода и серы молекулы карбамида и тиокарбамида, соответственно.

Таблица 1

Некоторые колебательные частоты (cm^{-1}) в ИК- спектрах поглощения карбамида, тиокарбамида, тетрагидратнитраткальция и динитратокарбамидтриокарбамидкальцийгидрата

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Отнесение
3442	3396	3433	3378	$\nu_{\text{OH}}(\text{OH})$
3348				$\nu_{\text{d}}(\text{NH}_2)$
3266	3288		3272	$\nu_{\text{d}}(\text{NH}_2)$
	3170		3179	$2\delta(\text{NH}_2)$
1678	1673		1665	$\nu(\text{C}=\text{O})$, $\delta(\text{NH}_2)$
1623		1637	1620	$\delta(\text{HOH})$, $\delta(\text{NH}_2)$
1464	1467		1470	$\nu(\text{CN})$
	1427	1424	1413	$\nu(\text{CS})$, $\nu(\text{NO}_3)$
		1384	1385	$\nu(\text{CS})$, $\nu(\text{NO}_3)$
1154			1157	$\rho(\text{NH}_2)$
1059	1090	1048	1084	$\rho(\text{NH}_2)$
999				$\nu(\text{CN})$
		824	825	$\nu(\text{NO}_3)$
790			785	$\delta(\text{NH}_2)$
	729	736	730	
	624		631	
582		575		$\delta(\text{NCO})$
	485		490	
	418			

В ИК- спектре поглощения динитратокарбамидтриокарбамид кальций гидрата из-за сложности полос нам не удалось выделить полосы поглощения связанной молекулы воды.

Исследование влияние синтезированного препарата на всхожесть и прорастание семян хлопчатника, в качестве эталона принят Т-86, а в качестве контроля – вода.

Семена хлопчатника на 24 часа помещали в раствор стимуляторов. Набухшие семена раскладывали в чашки Петри на фильтровальную бумагу, обильно смоченную испытуемым раствором, и помещали в термостат при температуре, равной 25°C. Ежедневно семена контролировали на всхожесть, вес проростков определяли через 5 дней (табл.2).

Таблица 2.

Стимулирующее свойство синтезированного нового комплексного соединения (0,001% ный раствор)

Соединение	Всхожесть семян
Т-86	115,3%
Вода (контроль)	100%
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{CS}(\text{NH}_2)_2$	117,2%

Как видно из таблицы 2, самая высокая всхожесть отмечена в варианте с использованием $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{CS}(\text{NH}_2)_2$. Исходя из этого, в дальнейших исследованиях нами использованы в качестве стимулятора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{CS}(\text{NH}_2)_2$, в качестве контроля вода и в качестве эталона – Т-86.

В вегетационных опытах исследовались комплексные соединения по следующей схеме:

1. $\text{N}_{200}\text{P}_{140}\text{K}_{60}$ - фон
2. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{K} + \text{TK}$

Одним из главных показателей качественного темпа развития хлопчатника являются рост главного стебля, а также образование симподиальных, т. е. плодоносящих ветвей, и количество плодов. Результаты исследований свидетельствуют о положительном воздействии новых изучаемых препаратов на рост и развитие хлопчатника в сравнении с контрольным фоновым вариантом - NPK и опрыскиванием стимуляторами на фоне с внесением NPK. [3; С.112].

В вегетационном опыте проводились фенологические наблюдения, описывающие рост растения, а также его развитие по фазам. В отчетный период проведены описания растений в фазах проростков, 3-5 настоящих листьев, бутонизации, цветения, цветения - плодообразования, начала созревания и массового созревания.

В начале фазы цветения-плодообразования отмечена та же тенденция в ускорении развития растений под воздействием предполагаемых стимуляторов роста. В этот период зафиксировано образование бутонов во всех вариантах опытов, включая и контроль. В конце этой фазы самые высокие растения зафиксированы под воздействием препарата $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{K} + \text{TK}$, в которых высота главного стебля достигала 100,75 см, в это же время высота растений в контрольном варианте была 90,25 см. В остальных вариантах высота главного стебля определялась на уровне контроля и выше. Следует отметить и формирование хлопковых коробочек, а также и их раскрытие.

В этот период была произведена чеканка растений, т. е. насильственное прекращение роста главного стебля (удаление точки роста растений вручную), поэтому в конце вегетации в фазе созревания высота практически оставалась на прежнем уровне. В этот период формирование полноценных коробочек определялось таким образом: самое большое количество зафиксировано под воздействием препарата ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{K} + \text{TK}$) и составляло 36,75 штук/растение, на 10,75 коробочек больше, чем в контроле. Во всех остальных вариантах также отмечено большее количество полноценных хлопковых коробочек, разница с контролем составляла от 3,5 до 4,25 штук.

Очевидно, что под влиянием испытуемых препаратов в конце вегетации во всех опытных вариантах последующее развитие растений идет явно в сторону накопления репродуктивных органов (плодоэлементов).

К фазе созревания во всех испытуемых вариантах со стимуляторами роста количество созревших плодов превышало контрольные показатели на 13-41%. Максимальное количество коробочек определялось в варианте с использованием ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{K} + \text{TK}$). Кроме того, стимуляторы роста ускоряли раскрытие коробочек (т. е. созревание урожая происходило на 2-3 дня раньше контрольного варианта).

Выводы и предложения. Исследование ИК-спектра, синтезированного комплексного соединения показывает, что в карбамидной части координация осуществляется за счет атомов кислорода карбонильной группы, в тиокарбамидной части комплекса наблюдается координирование за счет атома серы.

Таким образом, результаты вегетационных исследований препаратов – стимуляторов роста полифункционального действия показали, что сочетание предпосевной обработки семян с опрыскиванием препаратами в фазах массовой бутонизации и цветения оказывает ярко выраженный положительный эффект на рост и развитие растений хлопчатника. По всему ряду биометрических и фенологических показателей стимулятор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{K} + \text{TK}$ превышает фоновые значения, действие препарата $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{K} + \text{TK}$ превышает показатели контроля NPK. При этом наблюдается значительное увеличение скорости роста растений, накопления вегетационной массы (листьев, стеблей, плодоеlementов).

ЛИТЕРАТУРА

1. Князева Н.Е. Комплексообразование некоторых 3d-металлов с N-(карбоксиметил) аспарагиновой и N, N-бис (карбоксиметил) аспарагиновой кислотами: Автореф. дис. ... канд. хим. наук – Т.: 2002.
2. Джуманазарова З.К. Синтез, строение и свойства однородных и смешаннолигандных координационных соединений нитратов магния и кальция: дис... канд. хим. наук. К.: 2018. - 112 с.
3. Джуманазарова З.К., Азизов Т.А. Синтез и исследование однородных комплексных соединений нитрата магния с нитрокарбамидом и никотинамидом // Universum: химия и биология: электрон научный журнал. - Россия, 2018. - № 6(48). (02.00.00. №6)
4. Fromm J.R. et al. // Archives of Biochemistry and Biophysics. 1997. V. 343. №1. P.92-100.