

УДК 661.162.66

О.С. Матросов, канд. хім. наук, доц.,  
О.В. Груздєва, канд. хім. наук, доц.,  
Укр. держ. хім.-технол. уні-т, м. Дніпропетровськ

## ОДЕРЖАННЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК ІНДОЛІЛ-3-ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ З БІОМЕТАЛАМИ

*О.С. Матросов, О.В. Груздєва.* **Одержання комплексних сполук індоліл-3-оцтової кислоти з біометалами.** З метою отримання нових стимуляторів росту, які містять мікроелементи, синтезовано та виділено у кристалічному стані комплексні сполуки біометалів (Cu, Zn, Co, Mn) з індоліл-3-оцтовою кислотою. Вивчено їх структуру та склад. Проведено дослідження біологічної активності одержаних комплексів.

*Ключові слова:* комплексні сполуки, індоліл-3-оцтова кислота, біометали, стимулятори росту, біологічна активність.

*А.С. Матросов, Е.В. Груздєва.* **Получение комплексных соединений индолил-3-уксусной кислоты с биометаллами.** С целью получения новых стимуляторов роста, содержащих микроэлементы, синтезированы и выделены в кристаллическом состоянии комплексные соединения биометаллов (Cu, Zn, Co, Mn) с индолил-3-уксусной кислотой. Изучена их структура и состав. Проведены исследования биологической активности полученных комплексов.

*Ключевые слова:* комплексные соединения, индолил-3-уксусная кислота, биометаллы, стимуляторы роста, биологическая активность.

*A.S. Matrosov, H.V. Gruzdeva.* **Production of complex compounds of indolyl-3-acetic acid with biometals.** Biometals complex compounds (Cu, Zn, Co, Mn) with indolyl-3-acetic acid in a crystalline state were synthesized to produce new growth stimulants which contain microelements. The structure and chemical composition were studied. The investigations of the biological activity of the obtained complexes were carried out.

*Keywords:* complex compounds, indolyl-3-acetic acid, biometals, growth stimulants, biological activity.

Регулятори росту рослин знаходять широке застосування у сільському господарстві як засоби збільшення врожайності культур та покращення якості сільськогосподарської продукції. Тому важливим є виявлення особливостей розвитку рослин під впливом передпосівної обробки насіння гормоном росту — індоліл-3-оцтовою кислотою (ІОК), а також комплексами цієї кислоти з металами Cu, Zn, Co, Mn. Не дивлячись на те, що рослини мають здатність синтезувати гормони, в більшості випадків введення їх ззовні має позитивний вплив. Вплив рослинних гормонів або їх синтетичних замінників особливо проявляється, коли кількість їх в рослинах невисока. Обробка насіння проводиться для підвищення енергії проростання і сходження насіння, раннього розвитку і збільшення врожайності. Цей прийом в сучасному сільському господарстві мало затратний і дуже важливий. Це є першим кроком в сучасній технології реалізації максимального потенціалу культури.

На протязі свого життєвого циклу рослина періодично знаходиться під дією стресових чинників, які негативно впливають на врожай та його якість. Саме з цих причин рослини на практиці можуть реалізувати не більше 30 % свого біологічного потенціалу.

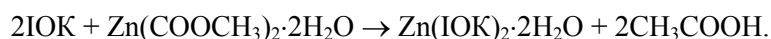
Висока енергія проростання насіння — основа гарного врожаю. Підвищити енергію проростання та сходження можна за допомогою обробки мікроелементами. Мікроелементи, особливо кобальт, мідь, цинк, марганець, беручи участь в утворенні ферментів, визначають ріст, розвиток, розмноження та інші процеси, що протікають в рослині.

Отже, важливим є дослідження комплексних з'єднань, які утворюються в металовмісних водних розчинах ІОК, їх виділення та ідентифікація.

*Синтез комплексних сполук*

По-перше слід зазначити, що для проведення реакцій комплексоутворення можливе використання тільки ацетатів металів, тому що в результаті реакції утворюється слабка та достатньо летка оцтова кислота. Сильні кислоти можуть руйнувати комплекс та ліганд.

Для одержання комплексу змішували водно-спиртові розчини ІОК та ацетату металу. 20 мл ізопропілового спирту змішували з 20 мл дистильованої води, додавали 0,5 г індоліл-3-оцтової кислоти (2,86 ммоль) та інтенсивно перемішували при температурі 50 °С до повного розчинення кислоти. 0,31 г  $Zn(COOCH_3)_2 \cdot 2H_2O$  (1,41 ммоль) розчиняли в суміші 10 мл ізопропілового спирту та 10 мл дистильованої води при нагріванні та інтенсивному перемішуванні до повного розчинення солі. Розчини кислоти та солі змішували та залишали у відкритому стакані для упарювання. Після змішування у розчині протікає реакція, що характеризує процес комплексоутворення,



Після упарювання на протязі 5...7 діб отримали кристали з жовтим відтінком. Висушування можна проводити майже повністю, оскільки в результаті реакції не утворюється твердих побічних продуктів.

У випадку з міддю довготривала кристалізація не потрібна, оскільки комплексна сполука зеленого кольору малорозчинна і кількісно випадає в осад.

Кристалізацію комплексів з манганом та кобальтом неможливо проводити на відкритому повітрі. Внаслідок процесів окислення металів проходить деструкція комплексних сполук з подальшим окисленням ліганду, тому для видалення розчинників був використаний роторний випарювач.

Комплекси кобальту та мангану з індоліл-3-оцтовою кислотою мають світло-рожевий колір та достатньо швидко жовтіють внаслідок втрати кристалізаційної або координаційно-зв'язаної води.

*Дослідження структури та складу*

Для доведення структури комплексів в даній роботі використовували методи УФ-спектрофотометрії, ІЧ-спектроскопії та елементний аналіз.

Згідно з даними УФ-спектроскопії можна зробити висновок, що при утворенні комплексу не відбулося руйнування ліганду, оскільки максимума поглинання комплексу і ліганду співпадають.

ІЧ-спектри записувалися в режимі пропускання в діапазоні 4000...400  $cm^{-1}$  за допомогою ІЧ-спектрофотометра Spektrum BX (виробництво Німеччини). Комп'ютерну обробку спектрів проводили за допомогою стандартного програмного забезпечення, що постачається разом з спектрофотометром. Всі вимірювання проводилися при кімнатній температурі (292...298 К).

Завданням ІЧ-спектроскопії в даному випадку є доведення утворення хімічного зв'язку "метал — нітроген" (табл. 1). Для вирішення цього питання зразок, отриманий після висушування на повітрі комплексу, що містить мідь, досліджений після попередньої його обробки спиртом для відділення надлишку ІОК. В ІЧ-спектрі кислоти присутні дві полоси поглинання, що характерні для групи NH: одна при довжині хвилі 3389  $cm^{-1}$ , друга при довжині хвилі 518  $cm^{-1}$ . У спектрі мідного комплексу вони також присутні, але зміщені не суттєво. Перша полоса поглинання спостерігається при довжині хвилі 3384  $cm^{-1}$ , а друга при 523  $cm^{-1}$ , таким чином можна зробити висновок, що утворення локалізованого ковалентного зв'язку по атому нітрогену не відбувається, що відповідає літературним даним [1].

Завданням ІЧ-спектроскопії в даному випадку є доведення утворення хімічного зв'язку "метал — нітроген". Для вирішення цього питання зразок, отриманий після висушування на повітрі комплексу, що містить мідь, досліджений після попередньої його обробки спиртом для відділення надлишку ІОК.

В ІЧ-спектрі кислоти присутні дві полоси поглинання, що характерні для групи NH, одна при довжині хвилі 3389  $cm^{-1}$ , друга при довжині хвилі 518  $cm^{-1}$ . У спектрі мідного комплексу

вони також присутні, але зміщені не суттєво. Перша полоса поглинання спостерігається при довжині хвилі  $3384\text{ см}^{-1}$ , а друга при  $523\text{ см}^{-1}$ , таким чином можна зробити висновок, що утворення локалізованого ковалентного зв'язку по атому нітрогену не відбувається, що відповідає літературним даним [1, 2].

Таблиця 1

Характеристичні полоси поглинання ІЧ-спектрів

| Характеристичні частоти ІЧ-спектрів сполук |                      |                      |                      |                      | Віднесення коливань   |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---|
| ІОК  | Cu(ІОК) <sub>2</sub> | Zn(ІОК) <sub>2</sub> | Mn(ІОК) <sub>2</sub> | Co(ІОК) <sub>2</sub> |   |
| 3389(д.с.)                                 | 3389 (с.)            | 3390(с.)             | 3392 (с.)            | 3340(с.)             | Валент. N–H (пірольний цикл)  |
| 2914...3125 (сл.)                          | 2911...3050 (сл.)    | 2898...3033 (сл.)    | 3052(сл.)            | —                    | Валент. сим. та асим. CH <sub>2</sub>   |
| 2732 (сл.)                                 | —                    | —                    | —                    | 2855(сл.)            | Валент. O–H   |
| 1700 (д.с.)                                | 1595(с.)             | 1558(с.)             | 1702(с.)             | 1703(сл.)            | Валент. C=O   |
| 1619 (сл.)                                 | 1557(сл.)            | —                    | 1560(с.)             | 1553 (с.)            | Валент. асим. COO <sup>-</sup>  |
| 1457 (с.)                                  | 1490(ср.)            | 1462(ср.)            | 1457 (ср.)           | 1451(ср.)            | Деформ. площин. C–C (бенз.цикл)   |
| 1421 (с.)                                  | 1424(ср.)            | 1432(ср.)            | 1420(ср.)            | —                    | Валент. C–O   |
| 1248 (с.)                                  | 1252(д.с.)           | 1275(д.с.)           | 1249(д.с.)           | —                    | Триплет комбінованих коливань карбоксильної групи (валент. C–O та площин деформ. O–H) |
| 1223 (с.)                                  | 1228(ср.)            | 1225(с.)             | 1224(ср.)            | —                    |   |
| 1207 (с.)                                  | —                    | —                    | 1208(сл.)            | —                    |   |
| 741 (д.с.)                                 | 744 (с.)             | 740 (с.)             | 742 (с.)             | 743(с.)              | Деформ. поза площин C–H (бенз.цикл.)  |

Примітки: д.с — дуже сильна; с. — сильна; ср. — середньої сили; сл. — слабка; риска вказує на повну або практично повну відсутність полоси в спектрі

В спектрі комплексу з'являються максимуми поглинання в областях  $3574\text{ см}^{-1}$ ,  $3494\text{ см}^{-1}$ . Припускається, що це координаційно-зв'язана вода.

Згідно з літературними даними валентно-асиметричні коливання групи COO<sup>-</sup> знаходяться в області  $1545\text{ см}^{-1}$ . В знятих спектрах ІОК присутня полоса середньої інтенсивності  $1557\text{ см}^{-1}$ . В спектрі з'являється інтенсивна полоса  $1619\text{ см}^{-1}$ , що свідчить про зміну оточення групи COO<sup>-</sup> в зв'язку з приєднанням атому металу. В спектрі комплексу присутня інтенсивна полоса групи C=O в області  $1595\text{ см}^{-1}$ , повинна знаходитися в інтервалі  $1765...1645\text{ см}^{-1}$ . В спектрах ІОК ця полоса знаходиться в області  $1700\text{ см}^{-1}$ . Значне зміщення свідчить про зміну оточення карбоксильної групи, тобто приєднання металу [3, 4].

На участь карбоксильної групи ІОК в координуванні міді (II) можуть свідчити такі зміни в спектрі в порівнянні зі спектром ІОК:

— зглажування області коливань  $\nu(\text{OH})$  некоординованої карбоксильної групи ( $2732\text{ см}^{-1}$ ), для мідного комплексу ця полоса відсутня.

— зниження відносної інтенсивності полос  $\nu(\text{C=O})$ ,  $\nu(\text{C–O})$  при  $1595$  та  $1424\text{ см}^{-1}$ , відповідно і триплету в області  $1228...1252\text{ см}^{-1}$ , характерних для групи — COOH.

Для визначення складу комплексів проведено елементний аналіз. Вміст C, N, H встановлювався спектральним методом, аналіз металів проводили за допомогою титриметричних методів [5...8].

Таблиця 2

## Результати елементного аналізу комплексів

| Елемент \ Сполука | Zn(ІОК) <sub>2</sub>        | Cu(ІОК) <sub>2</sub>        | Mn(ІОК) <sub>2</sub>        | Co(ІОК) <sub>2</sub>        |
|-------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|                   | розраховано/<br>знайдено, % | розраховано/<br>знайдено, % | розраховано/<br>знайдено, % | розраховано/<br>знайдено, % |
| C                 | 58,1/57,9                   | 55,6/55,9                   | —                           | —                           |
| N                 | 6,2/6,5                     | 4,5/4,2                     | 6,4/4,8                     | 6,3/5,9                     |
| H                 | 3,9/3,9                     | 6,3/6,5                     | —                           | —                           |
| Zn                | 15,8/14,6                   | —                           | —                           | —                           |
| Mn                | —                           | —                           | 12,5/12,2                   | —                           |
| Co                | —                           | —                           | —                           | 13,3/12,9                   |

За результатами елементного аналізу можна зробити висновок, що у всіх отриманих сполуках до одного атома металу приєднується дві молекули індоліл-3-оцтової кислоти. Також всі сполуки містять дві молекули координаційно-зв'язаної води.

*Дослідження біологічної активності*

Метою цієї роботи є встановлення рострегулюючої активності одержаних речовин та встановлення оптимальної концентрації розчинів, необхідних для обробки насіння.

Обробку насіння проводили водними розчинами отриманих комплексів різної концентрації:  $10^{-3}$  моль/л,  $10^{-4}$  моль/л,  $10^{-5}$  моль/л,  $10^{-6}$  моль/л,  $10^{-7}$  моль/л в продовж 30 хв.

Біологічну дію відповідних речовин порівнювали з активністю ІОК, яка наразі найбільш поширено використовується в сільському господарстві. Концентрація розчину ІОК дорівнювала  $10^{-4}$  моль/л, що зазвичай пропонується для використання. Активність речовин зрівнювалась з контрольним дослідом — без використання стимулятора росту. Оброблене насіння поміщали в чашки Петрі та фіксували інтенсивність пророщування. Дослід проводили при кімнатній температурі в умовах штучного освітлення. Для точності результатів дослід проводився у трьохкратній повторності.

З даних рис. 1 видно, що зерно, яке піддавалося обробці водним розчином цинкового комплексу з концентрацією  $10^{-4}$  моль/л, має найкращі показники проростання та подальшого розвитку. З підвищенням чи зниженням концентрації інтенсивність росту зменшується. В порівнянні з контрольним зразком, при обробці зерен якого цинковий комплекс не використовувався, всі інші зразки з концентраціями  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-7}$  моль/л набирають ріст краще.

Насіння, оброблене розчином  $\text{Cu(ІОК)}_2$  з концентрацією  $10^{-6}$  моль/л, краще проростає (рис. 2). Гірше на розвиток пшениці впливають розчини з концентраціями  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  моль/л. В порівнянні з контрольним зразком, обробка розчинами з концентраціями в інтервалі  $10^{-3}$ ... $10^{-5}$  моль/л має позитивний вплив, менші концентрації викликали уповільнення розвитку та росту насіння. Але в порівнянні з ІОК показники гірші.

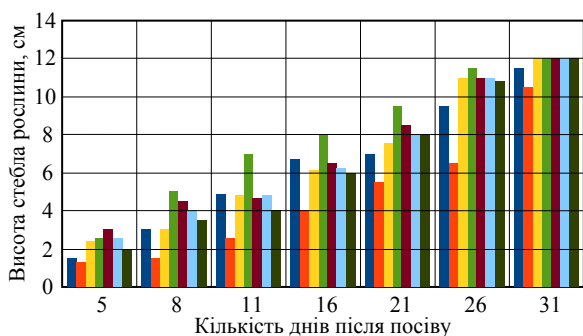


Рис. 1. Динаміка росту пшениці, що піддавалася обробці розчинами цинкового комплексу різної концентрації у воді: ■ — вода; ■ — ІОК; ■ —  $10^{-3}$ ; ■ —  $10^{-4}$ ; ■ —  $10^{-5}$ ; ■ —  $10^{-6}$ ; ■ —  $10^{-7}$

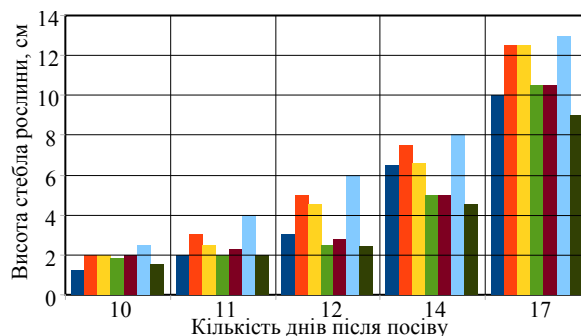


Рис. 2. Динаміка росту пшениці, що піддавалася обробці розчинами мідного комплексу різної концентрації у воді: ■ — вода; ■ — ІОК; ■ —  $10^{-3}$ ; ■ —  $10^{-4}$ ; ■ —  $10^{-5}$ ; ■ —  $10^{-6}$ ; ■ —  $10^{-7}$

Насіння, оброблене розчином  $Mn(ІОК)_2$  з концентрацією  $10^{-6}$  моль/л, краще проростає та дає найбільший паросток (рис. 3). Розчини  $Mn(ІОК)_2$  з концентраціями  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$  моль/л гірше впливають на ріст в порівнянні зі зразками, обробленими розчинами з концентраціями  $10^{-6}$  та  $10^{-7}$  моль/л. Зразок, що підлягав обробці ІОК, проявив себе гірше у порівнянні зі зразками концентраціями  $10^{-6}$ ,  $10^{-7}$  моль/л та краще порівняно зі зразками концентраціями  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  моль/л, а також контрольним зразком.

В порівнянні з контрольним зразком кращі показники росту дало насіння, що підлягало обробці водними розчинами  $Co(ІОК)_2$  з концентраціями  $10^{-3}$ ,  $10^{-5}$  моль/л, а гірші — насіння, що оброблялося водними розчинами кобальтового комплексу з концентраціями  $10^{-4}$ ,  $10^{-6}$  моль/л та ІОК (рис. 4). Ріст насіння, що піддавалось обробці водним розчином  $Co(ІОК)_2$  з концентрацією  $10^{-7}$  моль/л, відповідає контрольному зразку.

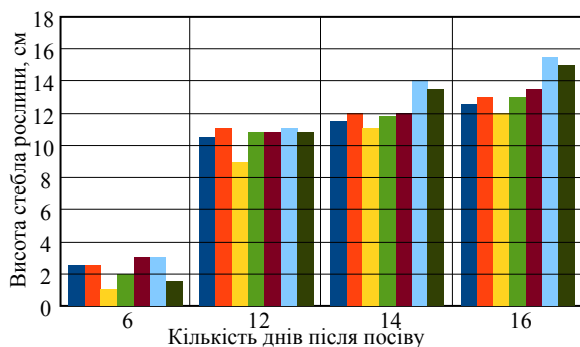


Рис. 3. Динаміка росту пшениці, що піддавалася обробці розчинами манганового комплексу різної концентрації у воді: ■ — вода; ■ — ІОК; ■ —  $10^{-3}$ ; ■ —  $10^{-4}$ ; ■ —  $10^{-5}$ ; ■ —  $10^{-6}$ ; ■ —  $10^{-7}$

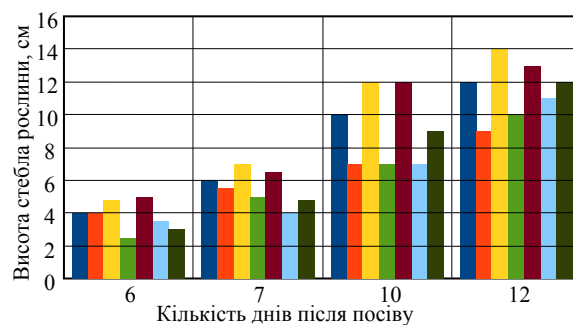


Рис. 4. Динаміка росту пшениці, що піддавалася обробці розчинами кобальтового комплексу різної концентрації у воді: ■ — вода; ■ — ІОК; ■ —  $10^{-3}$ ; ■ —  $10^{-4}$ ; ■ —  $10^{-5}$ ; ■ —  $10^{-6}$ ; ■ —  $10^{-7}$

З викладеного можна зробити висновки:

Виділено та охарактеризовано з залученням ряду сучасних фізико-хімічних методів аналізу комплекс індоліл-3-оцтової кислоти з біометалами.

Методом УФ-спектроскопії встановлено, що утворення комплексних з'єднань відбувається без руйнування ліганду. Методом ІЧ-спектроскопії показано, що координація з металом здійснюється, крім атому кисню карбоксильної групи ІОК, також за участі електронної системи ароматичного фрагмента лігандів.

Розглянуто вплив  $Cu(ІОК)_2$ ,  $Zn(ІОК)_2$ ,  $Mn(ІОК)_2$ ,  $Co(ІОК)_2$  на ріст та розвиток паростків пшениці. Насіння, що підлягали обробці, показали кращі результати під час проростання та подальшого росту в порівнянні з контрольним зразком. Оптимальна концентрація цинкового комплексу, яку слід використовувати при обробці,  $10^{-4}$  моль/л, для мідного комплексу —  $10^{-6}$  моль/л, для манганового комплексу —  $10^{-6}$  моль/л, для кобальтового —  $10^{-3}$  моль/л.

### Література

1. Камнев, А.А. Физико-химическое исследование процессов комплексообразования и окислительной деструкции индоліл-3-уксусной кислоты / А.А. Камнев, Ю.Д. Порфильев. — М., 2000.
2. Преч, Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Афольтер. — Пер. с англ. — М. Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006 — 438 с.
3. Kamnev, A.A. Mossbauer spectroscopic study of the interaction of indole-3-acetic acid with iron(III) in aqueous solution / A.A. Kamnev, E. Kuzmann // Biochem. Mol. Biol. Int. — 1997. — V. 41, # 3. — P. 575 — 581.

4. Metal complexes of indolecarboxylic acids / F. Cariati., L. Erre, G. Micera and other // *Inorg. Chim. Acta.* — 1983. — Vol. 79. — P. 222.
5. Пятницкий, И.В. Аналитическая химия кобальта / И.В. Пятницкий. — М.: Наука, 1965. — 261 с.
6. Живописцев, В.П. Аналитическая химия цинка / В.П. Живописцев, Е.А. Селезнева. — М.: Наука, 1975. — 200 с.
7. Лаврухина, А.К. Аналитическая химия марганца / А.К. Лаврухина, Л.В. Юкина. — М.: Наука, 1974. — 221 с.
8. Подчайнова, В.Н. Аналитическая химия элементов. Медь / В.Н. Подчайнова, Л.Н. Симонова. — М.: Наука, 1990. — 279 с.

### References

1. Kamnev, A.A. Fiziko-khimicheskoe issledovanie protsessov kompleksoobrazovaniya i okislitel'noy destruktzii indolil-3-uksusnoy kisloty [Physical-chemical study of complex formation processes and oxidative destruction of indol-3-acetic acid.] / A.A. Kamnev, Yu.D. Porfilev — Moscow, 2000.
2. Prech, E. Opredelenie stroeniya organicheskikh soedineniy. Tablitsy spektralnykh dannykh. [Definition of structure of organic compounds. Tables of spectral data.] / E. Prech, F. Byul'mann, K. Affol'ter // *Per. s angl.* [Trans. from Eng.]. — Moscow. — 2006 — 438 p.
3. Kamnev, A.A. Mossbauer spectroscopic study of the interaction of indole-3-acetic acid with iron(III) in aqueous solution / A.A. Kamnev, E. Kuzmann // *Biochem. Mol. Biol. Int.* 1997. — V. 41, # 3. — pp. 575 — 581.
4. Cariati, F. Metal complexes of indolecarboxylic acids / F. Cariati., L. Erre, G. Micera, A.Panzanelli, P. Piu // *Inorg. Chim. Acta.* 1983. — V. 79. — p. 222.
5. Pyatnitskiy I.V. Analiticheskaya khimiya kobal'ta. [Analytical chemistry of cobalt.] / I.V. Pyatnitskiy. — Moscow, 1965 — 261 p.
6. Zhivopistsev, V.P. Analiticheskaya khimiya tsinka. [Analytical chemistry of zinc.] / V.P. Zhivopistsev, E.A. Selezneva. — Moscow, 1975 — 200 p.
7. Lavrukhina, A.K. Analiticheskaya khimiya margantsa [Analytical chemistry of manganese.] / A.K. Lavrukhina, L.V. Yukina. — Moscow, 1974 — 221 p.
8. Podchaynova, V.N. Analiticheskaya khimiya elementov. Med'. [Analytical chemistry of elements. Copper.] / V.N. Podchaynova, L.N. Simonova. — Moscow, 1990. — 279 p.

Рецензент д-р техн. наук, проф. Одес. нац. політехн. ун-ту Кожухар В.Я.

Надійшла до редакції 22 листопада 2013 р.