

УДК 541.49+581.142+631.811

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТА КОНДЕНСАЦИИ 4-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛА И ФОРМАЛЬДЕГИДА, ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСА МЕДИ (II) НА ЕГО ОСНОВЕ И СРАВНЕНИЕ ИХ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Проценко А.Н., Шакирова О.Г.

ФГБОУ ВПО «Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет»,  
Комсомольск-на-Амуре, e-mail: protsenko.chem@gmail.com

Получен продукт конденсации 4-амино-1,2,4-триазола с формальдегидом общей формулой  $C_{15}H_{22}N_2O$  (L). На его основе синтезировано новое комплексное соединение с нитратом меди (II) состава  $[Cu_3L(H_2O)](NO_3)_6$ . Оба соединения идентифицированы методом ИК-спектроскопии. Проведен элементный анализ для обоих соединений. Анализ полученных данных свидетельствует, что реакция конденсации 4-амино-1,2,4-триазола с формальдегидом прошла успешно. Для полученного лиганда и его комплекса меди (II) показана биологическая активность. Для определения биологической активности обоих соединений проведены эксперименты по проращиванию семян огурцов сорта «Мазай». На 4-е и 8-е сутки подсчитывали число проросших семян и измеряли длину корня у каждого проростка. Полученные данные указывают на то, что синтезированное соединение  $C_{15}H_{22}N_2O$  проявляет ярко выраженные свойства активатора роста растений, а полученное на его основе комплексное соединение меди (II) проявляет свойства ретарданта.

**Ключевые слова:** 4-амино-1,2,4-триазол, формальдегид, синтез, анализ, ИК-спектроскопия, активатор роста растений, ретардант

## STUDY OF CONDENSATION PRODUCT OF 4-AMINO-1,2,4-TRIAZOLE AND FORMALDEHYDE; PREPARATION OF COPPER (II) COMPLEX ON ITS BASE AND COMPARISON OF THEIR BIOLOGICAL ACTIVITY

Protsenko A.N., Shakirova O.G.

Komsomolsk-on-Amur State Technical University,  
Komsomolsk-on-Amur, e-mail: protsenko.chem@gmail.com

Condensation product of 4-amino-1,2,4-triazole with formaldehyde general formula  $C_{15}H_{22}N_2O$  has been synthesized. The new complex compound with copper nitrate (II) composition of  $[Cu_3L(H_2O)](NO_3)_6$  was obtained on its base. Both compounds were identified by IR-spectroscopy. Elemental analysis for both compounds was performed. Analysis of the data shows that the condensation reaction of 4-amino-1,2,4-triazole with formaldehyde was carried out successfully. Biological activity was shown both for the resulting ligand, and its complex copper (II). The experiments on germination of cucumbers seeds «Mazai» were carried out to determine the biological activity of the both compounds. The number of germinated seeds and the root's length of each sprout were counted on the 4 th and on the 8 t day. These results show that synthesized compound  $C_{15}H_{22}N_2O$  reveals brightly expressed properties of the plant growth activator. And the complex compound obtained on its base reveals the properties of retardant.

**Keywords:** 4-amino-1,2,4-triazole, formaldehyde, synthesis, analysis, IR-spectroscopy, plant growth activator, retardant

Азотсодержащие гетероциклические соединения класса 1,2,4-триазола составляют большую группу фунгицидов и активаторов роста растений. Так, например, паклобутразол (4,4,-диметил-2-(1,2,4-триазол-1-ил)-1-(4-хлорфенил)-пентанол-3) используется в сельском хозяйстве в качестве ретардантов роста растений, при этом он проявляет и фунгицидные свойства. Аналогичную бинарную активность проявляют производные 1,2,4-триазола: униказол, диниконазол и баронет [4].

Производители препаратов для борьбы с болезнями сельскохозяйственных культур, как правило, не учитывают тот факт, что азотсодержащие соединения способны взаимодействовать с ионами металлов, находящихся в почве, с образованием достаточно

прочных комплексных соединений. Процессы комплексообразования ионов металлов с азотсодержащими лигандами могут привести либо к увеличению их биологической активности, либо полностью подавить данный процесс. Влияние комплексообразования на процессы роста и развития растений изучено недостаточно. Поэтому синтез нового полиазотсодержащего соединения класса 1,2,4-триазолов, изучение возможностей его комплексообразования с ионами меди (II), а также исследование биологической активности полученных соединений и их влияние на рост и развитие растений является актуальной задачей.

**Цель исследования** – получить продукт конденсации 4-амино-1,2,4-триазола с формальдегидом и на его основе синтезировать

новое комплексное соединение с нитратом меди (II). Для полученных соединений определить биологическую активность на примере экспериментов по проращиванию семян огурцов сорта «Мазай».

### Материалы и методы исследования

#### Экспериментальная часть

Для синтеза использовали 4-амино-1,2,4-триазол ( $\text{NH}_2\text{trz}$ ) (х.ч.), формальдегид  $\text{CH}_2\text{O}$  (17%-ный водный раствор),  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.). Элементный анализ на С, Н, N выполнен в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН (г. Новосибирск) на приборе EURO EA 3000 фирмы EuroVector (Италия). ИК-спектры поглощения снимали на FTIR-спектрометре IRAffinity-1S (Shimadzu) в области 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ . Образцы готовили в виде таблеток в КВг.

#### Синтез

Синтез органического соединения общей формулой  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_{20}\text{O}$  (L) проводили по методике, близкой к [7]. Навеску 4-амино-1,2,4-триазола (0,2522 г; 0,003 моль) растворяли в 7 мл дистиллированной воды и к полученному раствору приливали 0,46 мл (0,003 моль) 17%-го раствора формальдегида. Смесь нагревали при постоянном перемешивании при температуре 60 °С в течение 45 мин. После окончания процесса из образовавшегося раствора отгоняли воду в ротационном испарителе. Полученный бесцветный продукт высушивали на воздухе, а затем в эксикаторе над ангидроном до полного удаления воды.

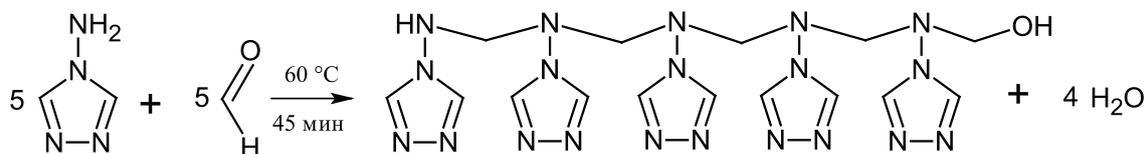
Найдено (%): С, 36,0; Н, 4,9; N, 55,9.  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_{20}\text{O}$ . Вычислено (%): С, 36,1; Н, 4,5; N, 56,2. ИК-спектр,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3380, 1650 (ОН,  $\text{NH}_2$ ); 3108 (С–Н); 1504, 650 ( $\text{NH}_2\text{trz}$ ); 1198, 1205 (N– $\text{NH}_2$ ).

Синтез комплексного соединения состава  $[\text{Cu}_3\text{L}(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_6$  проводили следующим образом. Полученный в синтезе лиганд (0,001 моль) растворяли в 20 мл этилового спирта, образующуюся маслянистую пленку удаляли с помощью фильтра «синяя лента». К раствору лиганда приливали этанольный (15 мл) раствор  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0,3622 г; 0,0015 моль) с добавлением одной капли конц. азотной кислоты. Сразу после перемешивания выпадал осадок голубого цвета. Осадок отфильтровывали и промывали несколько раз этиловым спиртом, высушивали на воздухе. Содержание меди определяли трилонометрически после разложения проб в смеси конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HClO}_4$  (1:1).

Найдено (%): С, 16,2; Н, 2,6; N, 34,0; Cu, 17,9.  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{Cu}_3\text{N}_{26}\text{O}_{20}$ . Вычислено (%): С, 16,7; Н, 2,2; N, 33,7; Cu, 17,6. ИК-спектр:  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3394, 1650 (ОН,  $\text{NH}_2$ ); 3266 (С–Н); 1557, 630 ( $\text{NH}_2\text{trz}$ ); 1212 (N– $\text{NH}_2$ ).

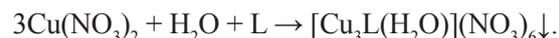
### Результаты исследования и их обсуждение

Реакция конденсации 4-амино-1,2,4-триазола и формальдегида проведена по схеме:



Полученный продукт является прозрачной гелеобразной массой. Нерастворим в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , бензоле, толуоле, гексане; хорошо растворим в воде, этаноле, ацетоне, кислотах, ДМСО. При хранении на воздухе при комнатной температуре сильно гигроскопичен.

Комплекс образуется в результате взаимодействия этанольных растворов нитрата меди (II) и лиганда. Раствор нитрата меди подкисляли азотной кислотой для улучшения растворимости. Осадок комплекса выделяется по схеме 2:



Комплекс нерастворим в этаноле, изопропанол, ацетоне,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , бензоле, толуоле, гексане; хорошо растворяется в воде, кислотах, ДМСО. При хранении на воздухе при комнатной температуре устойчив в течение длительного времени, не гигроскопичен.

В высокочастотной области ИК-спектров L и комплекса наблюдаются полосы при 3380, 3394 и 1650  $\text{cm}^{-1}$ , которые соответствуют валентным колебаниям связанной ОН-группы и координационной воды.

Для вывода о способах координации лиганда наиболее информативным является анализ положения полос поглощения в области 1550–1510  $\text{cm}^{-1}$ . Так, полосы валентно-деформационных колебаний триазольных циклов  $\text{NH}_2\text{trz}$  наблюдаются при 1530–1520  $\text{cm}^{-1}$ , в спектре комплекса они смещены на 20–30  $\text{cm}^{-1}$  в область высоких частот. Смещение и изменение интенсивности полос поглощения свидетельствует о координации атомов азота азольных циклов к меди [8].

В области 600–700  $\text{cm}^{-1}$  в спектре  $\text{NH}_2\text{Trz}$  присутствует одна полоса при 654  $\text{cm}^{-1}$ . В спектре комплекса наблюдается одна полоса при 630  $\text{cm}^{-1}$ , что указывает на бидентатно-мостиковую координацию  $\text{H}_2\text{Trz}$  атомами N1, N2 цикла (симметрия  $\text{C}_{2v}$ ) [8]. Вывод о способе координации  $\text{NH}_2\text{trz}$  подтверждает анализ положения полосы экзотической связи (N– $\text{NH}_2$ ) данного лиганда. В спектре  $\text{NH}_2\text{trz}$  наблюдается дублет при 1190, 1205  $\text{cm}^{-1}$ , а в спектре комплекса присутствует одна полоса при 1212  $\text{cm}^{-1}$ . Такое смещение также указывает на бидентатно-мостиковую координацию  $\text{NH}_2\text{trz}$  [3] к ионам меди атомами N1, N2.

Анализ полученных данных свидетельствует, что реакция конденсации 4амино-1,2,4-триазола с формальдегидом прошла успешно. В результате образовалось новое азотсодержащее органическое соединение, которое выступает в качестве лиганда при взаимодействии с нитратом меди (II) с образованием комплекса димерного строения, в котором к каждому иону меди координированы атомы азота соседних триазольных циклов молекулы L, а также атомы кислорода её гидроксильной группы и молекулы воды. При таком способе координации координационное число иона меди (II) равно 4, а координационные полиэдры – искаженные тетраэдры  $\text{CuN}_4$  и  $\text{CuN}_2\text{O}_2$ . Полоса колебания  $\nu_3(\text{NO}_3)$  нитрат-анионов при  $1350 \text{ см}^{-1}$  в спектре комплекса практически не смещается по сравнению с полосой в спектре нитрата меди, что указывает на внешнесферное положение данных анионов. Наиболее вероятная структура комплекса в виде димера представлена на рис. 1. Структуры и свойства комплексных соединений меди (II) с подобной бидентатно-мостиковой координацией 1,2,4триазолов описаны в статьях [5, 6, 9, 10].

в дистиллированной воде. На 4-е и 8-е сутки подсчитывали число проросших семян и измеряли длину корня у каждого проростка. На 15-е сутки измеряли длину стебля, корня и площадь поверхности листа взрослого растения.

Эксперимент показал (рис. 2), что прирост длины корня проростков в растворе L относительно контрольного опыта составил 21%, а взрослого растения 20%. Для «Энергена» эти показатели – 8 и 38% соответственно. Раствор комплекса проявляет противоположные свойства – длина корня проростков относительно контрольного ниже на 72%, взрослого растения на 89%. Площадь поверхности листа в опытах с L больше относительно контрольного на 17%, а длина стебля ниже на 36%. Площадь поверхности листа в опытах с комплексом практически не отличается от контрольного, а длина стебля взрослого растения ниже на 72%, такие же показатели наблюдаются в опыте с «Энергеном».

Полученные данные указывают на то, что синтезированное соединение  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_{20}\text{O}$  проявляет ярко выраженные свойства активатора роста растений, а полученное на его основе комплексное соединение меди (II)

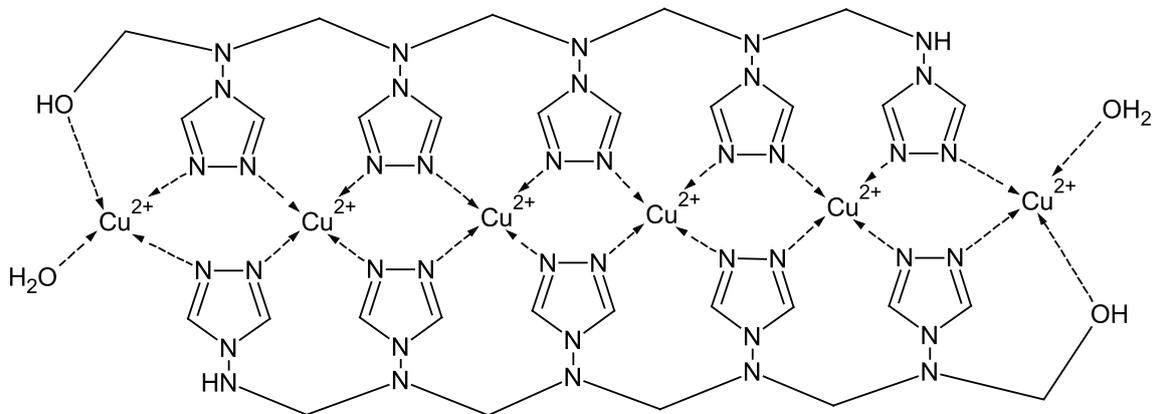


Рис. 1. Модель димера олигомерной структуры катиона  $[\text{Cu}_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})]^{6+}$

Для определения биологической активности полученного лиганда и его комплекса были проведены эксперименты по проращиванию семян огурцов сорта «Мазай».

Семена огурцов проращивали в 0,025%-ных растворах полученного лиганда, его комплекса, а также в растворе известного активатора роста растений «Энерген» (ЗАО «ТПК Техноэкспорт», Россия) по методикам [2, 1]. В качестве контроля использовали семена огурцов, замоченные

проявляет свойства ретарданта. Значительное утолщение стебля и более темный цвет листьев в опытах с комплексным соединением по сравнению с остальными образцами, подтверждает ретардантные свойства комплекса. Ретарданты, как класс соединений, являются эффективным средством в борьбе против полегания зерновых культур, а также используются для выведения карликовых форм декоративных растений (рис. 3).

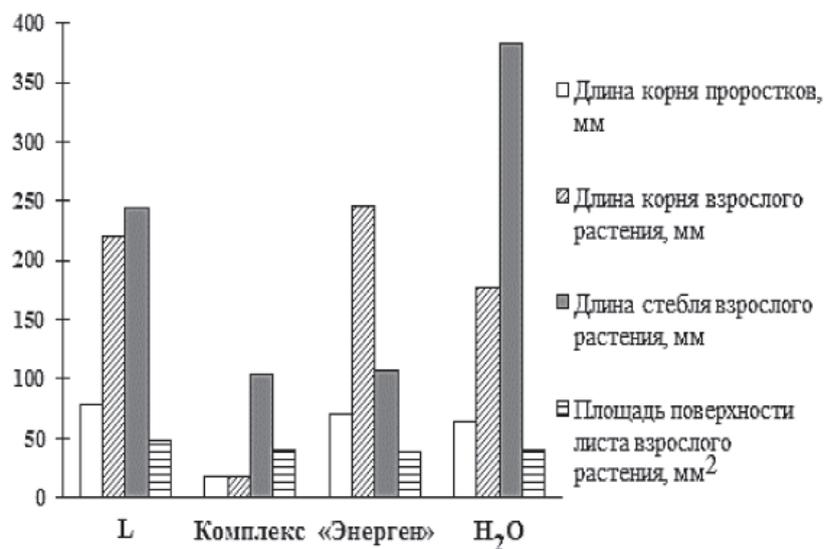


Рис. 2. Ростовые показатели проростков и взрослых растений огурцов сорта «Мазай»



Рис. 3. Нормальная (два слева) и ретардантная (два справа) формы растений

Однократное воздействие L и его комплекса меди (II) на семена растений не привело к снижению урожайности огурцов сорта «Мазай», в обоих случаях наблюдается высокий показатель – не менее 1,5 кг в неделю с куста. Отметим

заметное ускорение начала цветения ретардантной формы – на две недели ранее остальных образцов.

Таким образом, в представленной работе показано, что использование в сельском хозяйстве азотсодержащих

соединений в качестве активаторов роста растений может приводить к образованию новых соединений, обладающих ретардантными свойствами. Это может происходить в результате протекания реакций комплексообразования с ионами металлов, активно используемых в сельском хозяйстве и находящихся в почве.

#### Список литературы

1. Иванова Е.М. Токсическое действие меди и механизм ее детоксикации растениями рапса: дис. ... канд. биол. наук. – М. 2011. – С. 129.
2. Колмыкова Т.С., Лукаткин А.С., Духовскис П., Куликова Н.Н. Эффект препарата силк в условиях комплексного воздействия температурного и водного стрессов на растения томата // Сельскохозяйственная биология. – 2012. – № 1. – С. 86–92.
3. Синдицкий В.П., Сокол В.И., Фогельзанг А.Е. Колтельные спектры и строение координационных металлов с 4-амино-1,2,4-триазолом в качестве бидентатного лиганда // Журн. Неорган. Химии. – 1987. – Т. 32. – № 8. – С. 1910.
4. Солдатенков А.Т., Колядина Н.М., Туан А. Ле // Пестициды и регуляторы роста, Бином. – М., 2013. – С. 220.
5. Bessergenev V.G., Berezovskii G.A., Lavrenova L.G., Larionov S.V. // Russ. J. Phys. Chem. – 1997. – № 71. – 5. – С. 714–718.
6. Dîrtu M.M., Neuhausen C., Naik A.D., Rotaru A., Spinu L., Garcia Y. Insights into the Origin of Cooperative Effects in the Spin Transition of  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ : the Role of Supramolecular Interactions Evidenced in the Crystal Structure of  $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  // J. Inorg. Chem. – 2010. – Vol. 49, № 12. – P. 5723–5736.
7. Garcia J.M., Jones G.O., Virwani K. Recyclable, strong thermosets and organogels via paraformaldehyde condensation with diamines // Science. – 2014. – № 344. – P. 732–735.
8. Haasnoot J.G., Vos G., Groeneveld W.L. 1,2,4-triazole complexes of transition metal(II) nitrates and fluoroborates // Z. Naturforsch. – 1977. – № 32. – P. 1421–1430.
9. Haasnoot J.G. Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal coordination compounds with 1,2,4-triazole derivatives as ligands // Coordination Chemistry Reviews. – 2000. – № 200–202. – P. 131–185.
10. Kumasaki M., Miyasaka R., Kiuchi H., Wada Y., Arai M., Tamura M., Kayaku Gakkaishi. The properties of azole-copper complexes // Journal of the Japan Explosives Society. – 2001. – Vol. 62, № 3. – P. 109–116.