

Корисна модель належить до біокоординаційних сполук, а саме {біс(гідроксоетилендіамінтетраацетато)германат(IV)} цинку з біостимулюючою активністю та може використовуватись в агрохімічній практиці як ефективне мікродобриво для збільшення продуктивності зерна пшениці озимої.

Серед зернових культур в Україні пшениця озима займає провідне місце й має найбільші площі посівів, її врожайність, валові збори забезпечують не лише стабільний розвиток усього сільськогосподарського виробництва, а і продовольчу безпеку держави. Тому проблема збільшення продуктивності та якості зерна залишається вкрай актуальною.

Оптимізація живлення макроелементи та мікроелементи найбільшою мірою впливає на урожайність зернових культур. Доведено, що передпосівна обробка насіння мікродобривами є, безперечно, одним з найефективніших та небезпечних засобів збільшення продуктивності зерна пшениці озимої.

Для отримання високих і стабільних врожаїв зернових високої якості, вирішальне значення має вибір добрива необхідного для конкретної культури. В сільському господарстві на сучасному етапі розвитку агротехнологій широко використовуються хелати мікроелементів багатоосновних органічних кислот, функціональні групи яких зв'язуються з іонами металів та утворюють особливі циклічні структури. В такій формі рослини краще засвоюють мікроелементи, ніж у вигляді їх солей. Асортимент хелатуючих агентів постійно розширюється, серед них значне місце займають комплекси, молекули яких містять комплексоутворюючі групи різної природи: основні (амінні-, гідрокси-) та кислотні (карбоксильні, фосфонові). Одним з напрямів в цьому аспекті є створення композицій з набором хелатів різних мікроелементів.

Відомий препарат Нано-Мінераліс, призначений для передпосівної обробки насіння, який містить суміш дев'яти біогенних металів Cu, Fe, Co, Mo, Mg, Mn, Zn, Se, Nd у формі нанокарбоксилатів [<http://www.mineralis.com.ua/uk/seed-treatment/nano-mineralis>]. Його недоліком є багатостадійний процес створення колоїдних розчинів мікроелементів, складність підібрати найбільш ефективну композицію мікроелементів для певної сільськогосподарської культури, через необхідність враховувати конкуренцію між складовими компонентами. Також, на сьогодні, недостатньо вивчено ефективність застосування такого типу препаратів та їх безпечність для організму людини.

Як найближчий аналог вибрано відоме на ринку України мікродобриво, призначене для передпосівної обробки насіння Novalon Seed Treatment (виробник TerraTarsa), яке містить в своєму складі наступні елементи живлення: макроелементи N (загальний - 6,0 %, NH_2 - 6,0 %), P - 10,2 %, K - 8,0 %, мезоелементи CaO - 0,10 %, S - 0,70 %, B - 0,10 %, мікроелементи - Zn, Fe, Mn, Cu, які знаходяться в хелатованій формі (у вигляді комплексів з H_4Edta від 0,3 до 2,5 %), Mo - 0,01 %, водорозчинні гормони росту (ауксин, цитокінін - 0,049 %), гумінові та фульвокислоти - 10,80 % і амінокислоти - 0,30 % [<https://terratarsa.com/prd/novalon-seed-treatment/>]. Недоліком цього препарату є складність композиції, що містить багато компонентів - подібних молекулярних хелатів мікроелементів з різною стійкістю, що може викликати, не тільки синергізм, а й антагонізм дії між ними та недостатньо висока його біостимулююча дія.

Задачею, на вирішення якої спрямована корисна модель, є розробка способу одержання подвійної біокоординаційної сполуки катіон-аніонного типу, яка забезпечує її біостимулюючу активність як мікродобрива для збільшення продуктивності зерна пшениці озимої.

Поставлена задача вирішується способом одержання {біс(гідроксоетилендіамінтетраацетато)германат(IV)} цинку для збільшення продуктивності зерна пшениці озимої, який відрізняється тим, що здійснюють поетапний синтез спочатку етилендіамінтетраацетатогідроксигерманатної кислоти шляхом взаємодії еквімолярної кількості по 0,005 моль порошку GeO_2 та етилендіамінтетраоцтової кислоти (H_4Edta), а потім додають водний розчин цинку ацетату кількістю речовини 0,0025 моль.

Цинк - мікроелемент, важливий компонент живлення рослин, прискорює обмін речовин, покращує внутрішню структуру клітин, посилює посухо-, жаро- та холодостійкість рослин до несприятливих умов вегетації, впливає на розмір та вагу зерна пшениці озимої, забезпечує високу урожайність зернових. При нестачі цинку у рослин спостерігається затримка росту, що пов'язана з його участю у синтезі ростових речовин - ауксинів.

Германій - біомікроелемент, антиоксидант, потужний імуномодулятор, підвищує стійкість рослин до несприятливих умов та різних захворювань, приймає участь в регуляції фізіологічних процесів, що грають важливу роль у формуванні врожаю. Сполуки германію характеризуються широким спектром біологічної активності і низькою токсичністю.

Спосіб одержання {біс(гідроксоетилендіамінтетраацетато)германат(IV)} цинку для збільшення продуктивності зерна пшениці озимої здійснюється наступним чином. Спочатку отримують розчин етилендіамінтетраацетатогідроксигерманатної кислоти [$\text{Ge}(\text{OH})(\text{H}_4\text{Edta})$]: до суспензії H_4Edta (0,005 моль, 1,46 г у 300 мл води) додають еквімолярну кількість порошку GeO_2 , нагрівають до повного розчинення реагентів і випарюють до 75 мл [1]. До одержаного розчину додають $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,0025 моль, 0,548 г) і перемішують до повного розчинення наважки солі. Осад білого кольору, що

утворився через добу, відділяють на фільтрі Шотта, промивають водою і висушують при кімнатній температурі. Синтезована сполука стійка на повітрі. Вихід продукту 80 %.

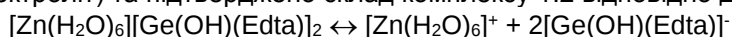
Розробку способу одержання подвійної біокоординаційної сполуки $[Zn(H_2O)_6][Ge(OH)(Edta)]_2 \cdot 2H_2O$ та її ідентифікацію проводили на кафедрі неорганічної хімії та хімічної освіти Одеського національного університету імені І.І. Мечникова.

Зразок сполуки для дослідження фізико-хімічними методами аналізу отримано подрібненням осаду, витриманого в ексикаторі за кімнатної температури до постійної маси.

Вміст Германію та Цинку було визначено методом атомно-емісійної спектроскопії із застосуванням оптичного емісійного спектрометра з індуктивно зв'язаною плазмою Optima 8000 ICP-OES. Вміст Нітрогену визначали методом К'ельдаля [2]. Брутто-формула та вміст елементів (розраховано/знайдено, %): $C_{20}H_{42}Ge_2N_4O_{26}Zn$ ($M=964$ г/моль) - Ge 15,10/15,00; Zn 6,67/6,74; N 5,77/5,81.

Термогравіметричний аналіз проведено за допомогою дериватографа Q-1500Д в атмосфері повітря, в діапазоні температур від 20 до 1000 °С, зі швидкістю нагрівання 10 град/хв. Доведено, що сполука стійка на повітрі.

Визначено молярну електропровідність сполуки ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л водного розчину) за допомогою кондуктометра MU 6100L VWR international GmbH, Німеччина ($330 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$ - трионний електроліт) та підтверджено склад комплексу 1:2 відповідно до його дисоціації:



ІЧ-спектри поглинання сполук (в діапазоні $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$) у формі таблеток з KBr записано на спектрофотометрі Frontier від компанії Perkin Elmer. При порівнянні ІЧ-спектрів сполук $[Zn(H_2O)_6][Ge(OH)(Edta)]_2 \cdot 2H_2O$ та $[Ge(OH)(H_2O)_4] \cdot H_2O$ виявлено, що смуги поглинання $\nu(C-O)$, $\nu(C=O)$ відповідальних за коливання зв'язків у координаційному полієдрі Германію практично однакові, що вказує на реалізацію в обох сполуках однакового викривленого октаедра, в якому насичення координаційного числа Германію до 6 відбувається за рахунок зв'язків з гідроксильним лігандом та трьома Оксигенами карбоксильних груп і двома Нітрогенами етилендіамінтетраацетату. Відзначена наявність в спектрі комплексу віялових та маятникових коливань молекул координованої води, характерних для аквакомплексів металів.

ESI-мас-спектри знімали на потрійному квадрупольному мас-спектрометрі TSQ Fortis (ThermoFisher Scientific, США). В негативному мас-спектрі комплексу зафіксовано пік m/z 378, що відповідає масі аніона $[Ge(OH)Edta]^{-}$ та доводить його наявність в комплексі.

Сукупністю фізико-хімічних методів дослідження підтверджено запропоновану молекулярну та структурну формулу подвійної біокоординаційної сполуки $[Zn(H_2O)_6][Ge(OH)(Edta)]_2 \cdot 2H_2O$.

Дослідження впливу {біс(гідроксоетилендіамінтетраацетато)германат(IV)} цинку на продуктивність зерна пшениці озимої сорту Одеська Напівкарликова проводили в умовах Південного Степу України на експериментальному полі Селекційно-генетичного інституту - Національного центру насіннєзнавства та сортовивчення (СГІ-НЦНС). Попередник - чорний пар. Дослід закладався у трикратній повторності, з розміром дослідної ділянки 5 м, за суцільного способу сівби із шириною міжрядь 15 см, з нормою висіву 3,2 млн. зерен/га, глибина загортання насіння 4-5 см. Сівба - перша декада жовтня 2019-2020 рр.

Приклад. Проводили передпосівну обробку насіння пшениці озимої сорту Одеська Напівкарликова сумісно з протруйником фунгіцидного типу Ломардор Про в дозі 0,6 л/т та 1 % розчином гетерометального хелатного комплексу $[Zn(H_2O)_6][Ge(OH)(Edta)]_2 \cdot 2H_2O$ в дозі 0,2 л/т. Для порівняння застосовували відоме мікродобриво Новалон Сід Трітмент в дозі 0,6 кг/т. Контрольний варіант (обробка водою).

Статистичну обробку даних урожайності проводили методом дисперсійного аналізу [3]. Урожайність насіння пшениці озимої сорту Одеська Напівкарликова в умовах Південного Степу України наведена в таблиці.

Таблица

№ вар.	Препарат	Маса 1000 насінин, г	Урожайність, т/га
1	Контроль (обробка водою)	23,00	3,96
2	Ламардор Про (обробка протруйником)	23,10	4,00
3	$[Zn(H_2O)_6][Ge(OH)(Edta)]_2 \cdot 2H_2O$	28,50	4,90
4	Новалон Сід Трітмент	23,50	4,24

За результатами досліджень визначено, що в середньому найбільшу масу 1000 насінин сформували рослини у варіанті (3), що перевищило масу відносно варіантів (1) - на 5,5 г або 19,3 %, (2) - на 5,4 г або 18,9 % та (4) - на 5,0 г або 17,5 %.

Дані, що наведені в таблиці, показують, що синтезований гетерометальний хелат

{біс(гідроксоетилендіамінтетраацетато)германат(IV)} цинку суттєво збільшує урожайність зерна пшениці озимої сорту Одеська Напівкарликова та переважає аналог.

Таким чином, встановлено, що спосіб синтезу забезпечує одержання гетерометального хелатного комплексу {біс(гідроксоетилендіамінтетраацетато)германат(IV)} цинку, який розкриває потенціал продуктивності зернових культур, значно впливає на збільшення маси насіння та збільшує продуктивність зерна пшениці озимої сорту Одеська Напівкарликова в умовах Південного Степу України на 0,94 т/га (23,7 %) порівняно з контрольним варіантом, підтверджуючи цим важливе наукове та практичне значення проведеної роботи.

Катіон-аніонний тип синтезованого нами гетерометального хелату $[Zn(H_2O)_6][Ge(OH)(Edta)]_2 \cdot 2H_2O$ на відміну від препарату порівняння виключає конкуренцію між протилежно зарядженими комплексними іонами, які містять Zn і Ge, за їх зв'язування з біосистемою рослин. Внаслідок цього проявляється синергізм дії всіх складових молекули комплексу та обумовлює його високу ефективність як мікродобрива для зернових культур.

Отримані результати вказують на перспективність використання гетерометального хелату {біс(гідроксоетилендіамінтетраацетато)германат(IV)} цинку як ефективного мікродобрива для збільшення продуктивності зерна пшениці озимої сорту Одеська Напівкарликова, а також для подальшого впровадження його в агрохімічну практику.

ДЖЕРЕЛА ІНФОРМАЦІЇ:

1. Сейфулліна І.Й., Баталова Т.П., Колчинський Є.В. та ін. Фізико-хімічні дослідження етилендіамінтетраацетату германію (IV). Коорд. хімія. - 1990. - Т. 16, № 6. - С. 773-779.
2. Гирля Л.М., Кельїна С.Ю. Аналітична хімія: навч. посіб. - Миколаїв: МДАУ, 2012. - 247 с.
3. Дідора В.Г. Методика наукових досліджень в агрономії: навч. посіб. / В.Г. Дідора, О.Ф. Смаглій, Е.Р. Ермантраут. - К.: Центр учбової літератури, 2013. - 264 с.