

УДК 631.8

*М.В. Малоок^а, О.С. Матросов^а, С.М. Крамарьов^б, О.В. Штеменко^а***НОВІ ІНГІБИТОРИ НІТРИФІКАЦІЇ НА ОСНОВІ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК МІДІ(II)**^а ДВНЗ Український державний хіміко-технологічний університет, м. Дніпро, Україна^б Дніпровський державний аграрно-економічний університет, м. Дніпро, Україна

У роботі наведені результати досліджень, що були спрямовані на синтез нових інгібіторів нітрифікації на основі комплексних сполук Cu^{2+} з 4-аміно-1,2,4-триазолом (АТС) та диціандіамідом (DCD). Мета проведеної роботи – синтез нових інгібіторів нітрифікації на основі комплексних сполук міді із наступним дослідженням їх структури, властивостей та біологічної активності. Одержано чотири сполуки різного складу. Встановлені деякі фізико-хімічні властивості речовин: термічна поведінка, розчинність у системі КАС-28 (насичений розчин карбаміду та аміачної селітри з вмістом азоту 28%)–вода. За допомогою інфрачервоної спектроскопії доведена наявність у синтезованих сполуках функціональних груп і зв'язків, які притаманні лігандам. Запропоновано можливий спосіб координації 4-аміно-1,2,4-триазолу – монодентатно через атом N_1 або N_2 , та диціандіаміду – через групу $\text{C}=\text{NH}$ або $\text{C}=\text{N}$ за однакової вірогідності. Методом йодометрії був встановлений вміст іонів Cu^{2+} у синтезованих сполуках. Потенціометричним методом була досліджена біологічна активність синтезованих речовин по відношенню до ґрунтових бактерій. Встановлена динаміка зміни кількості іонів NH_4^+ та NO_3^- у дослідних зразках, які містили отримані речовини та загально вживані інгібітори нітрифікації (АТС, DCD). Всі результати ототожнювали відносно контролю. Встановлено, що найвищу біологічну активність мала речовина з ймовірною емпіричною формулою $[\text{Cu}(\text{ATC})_2(\text{DCD})_1(\text{H}_2\text{O})_1]\text{SO}_4$.

Ключові слова: 4-аміно-1,2,4-триазол, ґрунтові бактерії, диціандіамід, мідь, нітрифікація.

DOI: 10.32434/0321-4095-2023-148-3-94-102

Вступ

Азот є одним з найважливіших хімічних елементів, що необхідний для живлення рослин. Його використання забезпечує більше половини приросту урожайності сільськогосподарських культур. За даними Міжнародної асоціації добрив, аграрний сектор більшості країн світу потребує збільшення виробництва азотних добрив для усунення азотного дефіциту майже на всіх ґрунтах [1].

Необхідно враховувати, що більшість рослин на першій фазі розвитку потребують саме амонійну форму азоту. Тому обов'язково вносяться амонійні добрива, або амідні з наступним гідролізом амідної форми вже у ґрунті.

У ґрунтовому середовищі добриво стрімко втрачає свою ефективність під впливом бактеріальної мікрофлори. Найбільш дієвий серед них рід *Nitrosomonas*. Ці бактерії здатні використовувати як джерела азоту органічні сполуки, амонійні добрива та карбамід [2].

Процес окиснення амонійного азоту в ґрунті отримав назву «нітрифікація». Це один з вирішальних етапів біогеохімічного кругообігу азоту. Стрімке та неконтрольоване проходження нітрифікації приводить до трансформації основної форми добрива і накопичення нітратів, які інтенсивно вимиваються із ґрунту в басейни підземних вод.

Паралельно відбувається втрата азоту че-

© М.В. Малоок, О.С. Матросов, С.М. Крамарьов, О.В. Штеменко, 2023



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

М.В. Малоок, О.С. Матросов, С.М. Крамарьов, О.В. Штеменко

рез утворення газоподібних сполук в процесі денітрифікації, що була стимульована нітрифікацією.

У результаті впливу вказаних факторів коефіцієнт залучення азоту становить тільки 50% від первинного вмісту в ідеальних умовах розвитку бактерій. У польових умовах втрати досягають 40%, добові втрати – 0,5 мг/кг ґрунту. При цьому втрати від вимивання нітратів перебувають на рівні 10–15% у чорноземних і супіщаних та 20–25% на глинистих ґрунтах.

Можливе рішення цієї проблеми базується на матеріалах «Відомостей країн членів СОТ» про надання дозволу на використання інгібіторів нітрифікації.

Інгібітори нітрифікації – це група речовин, що за даними Е.А. Муравіна проявляють селективну дію за відношенням до нітрифікуючих бактерій. Серед них можна виділити 4-аміно-1,2,4-триазол (АТС) із нормою внесення 2% від вмісту амонійного азоту та дициандіамід (DCD) – 10% [3].

При їх застосуванні баланс азоту становить:

– засвоєних форм азоту на чорноземних і сіроземних ґрунтах 84–86,5% при застосуванні АТС і 71–76,7% при застосуванні DCD;

– вміст нітратної форми азоту на чорноземних і сіроземних ґрунтах при застосуванні АТС та DCD становить 4–5,1 та 7,6–8,2%, відповідно;

– швидкість проходження нітрифікації на чорноземних і сіроземних ґрунтах 3,3–4,4% при застосуванні АТС та 5,5–6,2% при застосуванні DCD.

На нітрифікацію, також впливає наявність того чи іншого так званого «біометалу» (метал який бере участь у великій кількості біологічних процесів). В літературних джерелах є інформація про дослідження впливу деяких «біометалів» на процес нітрифікації [4].

Основою на цих даних можна припустити, що для інгібування процесу нітрифікації доцільно використовувати комплексні сполуки, що містять «біометал», наприклад мідь в поєднанні з АТС та DCD. В такому випадку може проявитись ефект синергізму.

Враховуючи координаційне число іону Cu^{2+} , на наш погляд, можливо отримати чотири координаційні сполуки із різним співвідношенням двох типів біологічно активних лігандів. До того ж, наявність іону Cu^{2+} може вплинути на фіксацію і залучення азоту, метаболізм, стійкість рослин до різних захворювань.

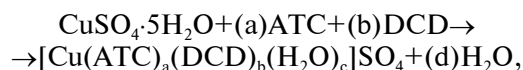
Враховуючи усе це, метою роботи є синтез нових інгібіторів нітрифікації у формі комплексних

сполук міді із наступним дослідженням їх структури, властивостей та біологічної активності.

Матеріали і методи

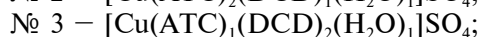
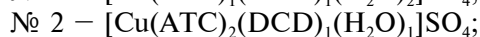
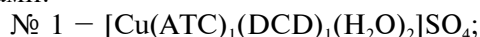
Для одержання цільових речовин були взяті наступні матеріали: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ кваліфікації Ч; DCD, отриманий у відповідності з ГОСТ 6688-73; і АТС, отриманий за методикою на основі С07D249/08.

Утворення комплексних сполук базується на взаємодії іонну Cu^{2+} з монодентатними лігандами АТС та DCD за донорно-акцепторним механізмом. Синтез цільових речовин в загальному вигляді можна зобразити схемою:



де, а, b, с, d – мольні частки 4-аміно-1,2,4-триазолу; дициандіаміду; води, як лігандів та води, як продукту реакції, відповідно.

Можна теоретично передбачити у відповідності із поставленою схемою утворення чотирьох речовин з ймовірними емпіричними формулами:



Процес одержання цих речовин проходить при дотриманні молярних та масових співвідношень речовин (табл. 1).

Комплексні сполуки одержано шляхом змішування водних розчинів вихідних речовин. При цьому одразу випадав осад синього кольору. Осади відфільтровувались, промивались водою та висушувались на повітрі за стандартних умов. Далі цей матеріал був використаний для дослідження фізико-хімічних властивостей та біологічної активності. Повітряно-сухі речовини зважувались та фасувались у контейнери із пластика для подальших досліджень.

Блок-схема можливого промислового виробництва наведена на рис. 1.

Речовини майже повністю випадали в осад після охолодження реакційної маси, але для збільшення виходу продукту маточні розчини упарювали ще на третину. В результаті було одержано чотири кристалічних речовини блакитно-синього забарвлення із різним виходом (табл. 2).

Для всіх одержаних речовин була встановлена температура розкладання капілярним методом відповідно до ГОСТ 18995.4-73.

На даний час в сільському господарстві

Таблиця 1

Основні співвідношення речовин

Найменування показнику	Дослідна речовина, №	Похідні речовини та продукти реакції				
		CuSO ₄ ·5H ₂ O	4-аміно-1,2,4-триазол	диціандіамід	продукт	вода
Співвідношення речовини, моль	1	1	1	1	1	3
	2		2			4
	3		1	2		4
	4		2			5
Маса похідних речовин, г	1	14,86	5,00	5,00	-	-
	2	7,43		2,50		
	3	14,86		10,00		
	4	17,43		5,00		
Маса продуктів реакції, г	1	-	-	-	21,76	3,21
	2				12,79	2,14
	3				25,58	4,29
	4				15,29	2,68

Таблиця 2

Вихід речовин

Найменування показнику	Дослідна речовина, №			
	1	2	3	4
Вихід речовини при синтезі, г	23,07	11,39	25,42	7,82
Втрата при синтезі, г	0	1,50	0,16	7,47
Відсотковий вихід, %	100,00	89,05	99,38	51,15
Залишок речовини в маточному розчині, %	0	10,95	0,62	48,85

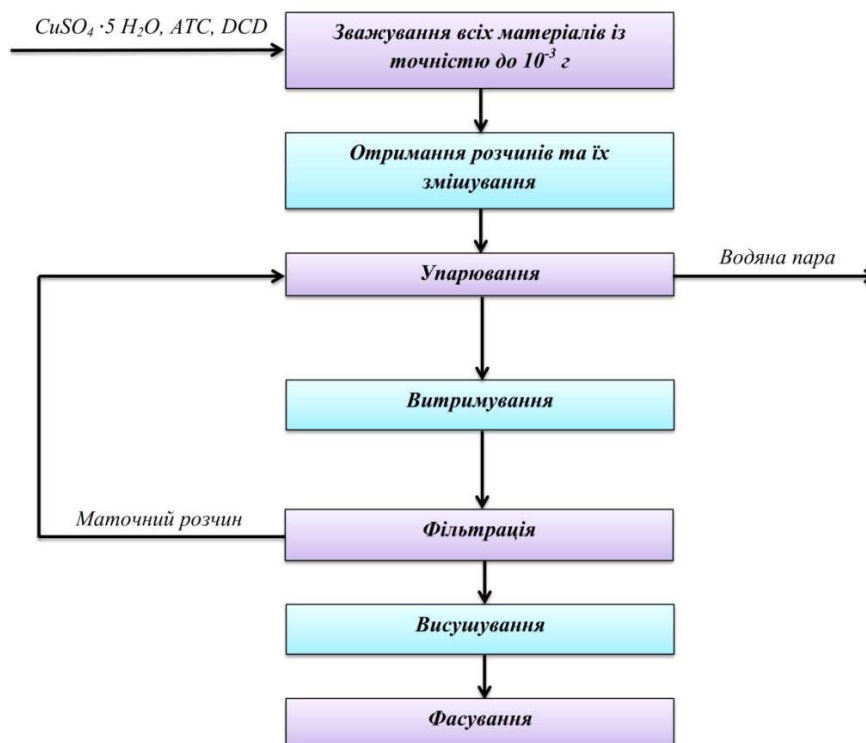


Рис. 1. Блок-схема промислового одержання дослідних речовин

достатньо широко використовують рідкі комплексні добрива (РКД) та КАС-28 – насичений розчин карбаміду та аміачної селітри з вмістом азоту 28%. Доцільно розчиняти інгібітори нітрифікації в них та разом вносити в ґрунт. КАС-28 переважно використовується в сільському господарстві у вигляді 50% водного розчину.

Нами проведено дослідження розчинності комплексних сполук у розчині КАС-28, оскільки це добриво достатньо розповсюджене та має великий вміст амонійного і амідного азоту. До речі, розчинність одержаних речовин у воді вкрай низька (50–100 мг/л).

КАС-28 попередньо був розведений водою у співвідношенні 1:1.

Розчинність у КАС-28 встановлювалась поступовим додаванням підготовленого розчину до повного розчинення точної маси речовини.

Одержані розчини зберігалися для визначення фізичної стабільності протягом 10 місяців.

Вміст Cu^{2+} в комплексних сполуках встановлювався за допомогою іодометричного методу визначення окиснювачів. Титрування здійснювалось натрій тіосульфатом. Як індикатор був використаний розчин крохмалю.

Дослідження структури шляхом виявлення функціональних груп та хімічних зв'язків проводили методом інфрачервоної спектроскопії. Зняті ІЧ спектри досліджуваних речовин. Проведене розшифрування спектрів та порівняння з літературними даними. На основі цього були зроблені віднесення всіх максимумів у спектрах синтезованих сполук [5].

Визначення селективної дії нових інгібіторів нітрифікації на бактеріальну мікрофлору ґрунту здійснювалось потенціометричним методом. За допомогою іон-селективних електродів встановлена динаміка зміни вмісту іонів NH_4^+ та NO_3^- в ґрунті.

Для досліду було взято сім контейнерів з ґрунтом, в які було внесено:

1. Дослідна речовина № 1+сульфат амонію (CuNIs-1+N);
2. Дослідна речовина № 2+сульфат амонію (CuNIs-2+N);
3. Дослідна речовина № 3+сульфат амонію (CuNIs-3+N);
4. Дослідна речовина № 4+сульфат амонію (CuNIs-4+N);
5. 4-аміно-1,2,4-триазол+сульфат амонію (ATC+N);
6. Дициандіамід+сульфат амонію (DCD+N);

7. Сульфат амонію (N).

Сульфат амонію був внесений як азотовмісна поживна речовина з метою розмноження ґрунтової мікрофлори.

На основі ДСТУ ISO 11464-2001 проводилась підготовка ґрунту. Чорнозем степової зони був просіяний через сито 2–5 мм для усунення сторонніх частинок. Потім був внесений сульфат амонію в кількості одного граму на один кілограм ґрунту.

Підготовлений ґрунт розкладавався у дослідні контейнери по 1 кг і вносились водні розчини відповідних дослідних речовин у кількості 10 мг та сульфату амонію – 1,5 г.

Контейнери були щільно закриті. Збагачення повітрям та зволоження здійснювалось один раз на тиждень.

Температура інкубації на протягом 140 днів дослідження підтримувалась на рівні 20°C , а вологість ґрунтової суміші 25%.

Контроль вологості ґрунтової суміші дослідних зразків реалізований гравіметричним методом на основі ДСТУ ISO/TR 11465-2001.

За даними дослідів були зроблені розрахунки, що стосувались дії інгібіторів нітрифікації на ґрунтові бактерії. Розрахована середньо арифметична кількість амонію та нітратів, встановлена швидкість нітрифікації і ступень пригнічення життєдіяльності бактерій. Методика розрахунку основана на роботі Ning та співавт. [6].

Результати та обговорення

Термічна поведінка

Як показали результати досліджень, температура розкладання всіх дослідних речовин вища у порівнянні з температурою плавлення, яка характерна лігандам 4-аміно-1,2,4-триазолу та дициандіаміду. Всі дослідні речовини плавилась з наступним розкладанням. Максимальний рівень стійкості при нагріванні був визначений для речовини № 1 (табл. 3).

Таблиця 3

Термічна поведінка

Найменування речовини	Температура, $^\circ\text{C}$
Дослідна речовина № 1 (CuNIs-1)	230
Дослідна речовина № 2 (CuNIs-2)	224
Дослідна речовина № 3 (CuNIs-3)	210
Дослідна речовина № 4 (CuNIs-4)	210
Дициандіамід	203
4-аміно-1,2,4-триазол	150

Розчинність речовин у КАС-28

На рис. 2 зображений графік розчинності дослідних речовин у суміші КАС-28:вода у

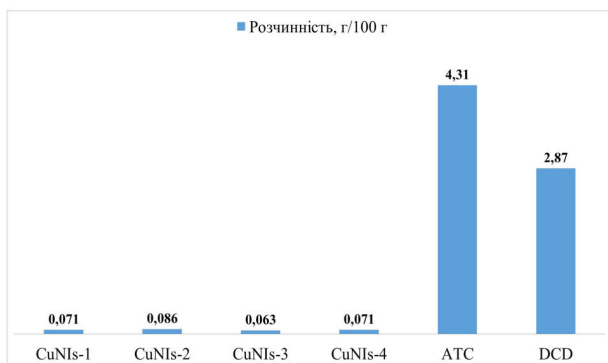


Рис. 2. Розчинність речовин у 50% розчині КАС-28

співвідношенні 1:1. Згідно з розрахунками при такій розчинності, ймовірно, кількість інгібітору буде недостатня для пригнічення активності ґрунтових бактерій. Але для гармонійного розвитку рослин планується в цю суміш додавати інгібітори, які містять інші «біометали». Таким чином в подальшому планується збільшити вміст інгібіторів до необхідного значення.

Значна відмінність температури розкладу та розчинності отриманих сполук від похідних лігандів також доводить, що нами одержані нові хімічні сполуки.

Також, протягом 10 місяців в одержаних розчинах наочних змін не було виявлено, що може говорити про їх стійкість у розчинах добрива КАС-28.

Відсотковий вміст міді

Як відомо, іони міді стимулюють початкові стадії засвоєння амонійного азоту рослинами та відіграють важливу роль в його обміні. Дефіцит міді в ґрунті викликає різні розлади, наприклад швидше руйнуються хлоропласти. Також, мідь інтенсивно пригнічує сам процес нітрифікації з максимумом активності при концентрації іонів 25 мг/л [7].

Встановлений відсотковий вміст міді в дослідних комплексних сполуках у порівнянні із теоретично передбаченим (рис. 3).

Така відмінність в даних аналізу говорить про те, що для речовин 1, 2 та 3 передбачена формула не відповідає реальній. Для встановлення формул треба задіяти додаткові, більш інформативні методи аналізу.

У випадку речовини 4 можна сказати, що передбачена формула відповідає реальній.

Інфрачервона спектроскопія досліджуваних речовин

ІЧ спектри усіх речовин дуже схожі, оскільки у їх складі однакові хімічні складові. Тому наявність хімічних груп та зв'язків кожного ліган-

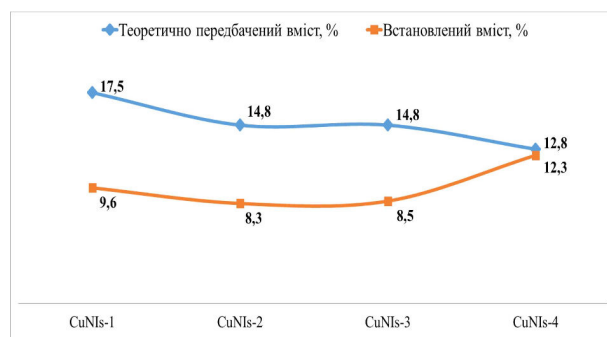


Рис. 3. Відсотковий вміст міді

ду можна розглянути на прикладі ІЧ-спектру речовини 4 (рис. 4).

З цього ІЧ-спектру, спираючись на літературні дані, можна визначити коливання груп та зв'язків 4-аміно-1,2,4-триазолу та дициандіаміду.

Зіставивши отриманий спектр дослідних речовин із спектрами лігандів та проаналізувавши літературні джерела, ми встановили, що із зростанням вмісту певних лігандів деякі смуги коливання можуть зміщуватись як у високочастотну, так і в низькочастотну ділянки.

Ділянка спектру 2800–3600 cm^{-1} містить смуги коливання групи NH_2 обох лігандів. Для них характерне саме таке зміщення, і це говорить про те, що група NH_2 не бере участь в утворенні комплексних сполук.

Найбільший максимум коливання на цій ділянці ІЧ спектра речовини 4 був притаманний смугі симетричного валентного коливання групи NH_2 при 3288,08 cm^{-1} . Інший максимум в цьому діапазоні при 3104,57 cm^{-1} — це валентне коливання зв'язку $\text{C}-\text{H}$. Обидва максимуми характерні для АТС.

У свою чергу, смуга при 2189,38 cm^{-1} говорить про коливання зв'язку $\text{C}\equiv\text{N}$, що притаманно для DCD. Всі встановлені групи, зв'язки і не впізнані радикали та їх коливальні частоти наведені у табл. 4.

Ґрунтуючись на даних розшифровки спектру, можна говорити про наявність у складі речовини обох видів лігандів.

Оскільки група NH_2 не бере участь в утворенні комплексу, вочевидь, приєднання 4-аміно-1,2,4-триазолу здійснюється через атом N_1 або N_2 монодентатним способом. Через малу активність точний спосіб приєднання на ділянці 700–600 cm^{-1} важко встановити. Наявне зміщення R_1 при 1558,39 cm^{-1} у високочастотний бік спектру говорить про координацію металу по гетероциклу. Приєднання DCD реалізовано,

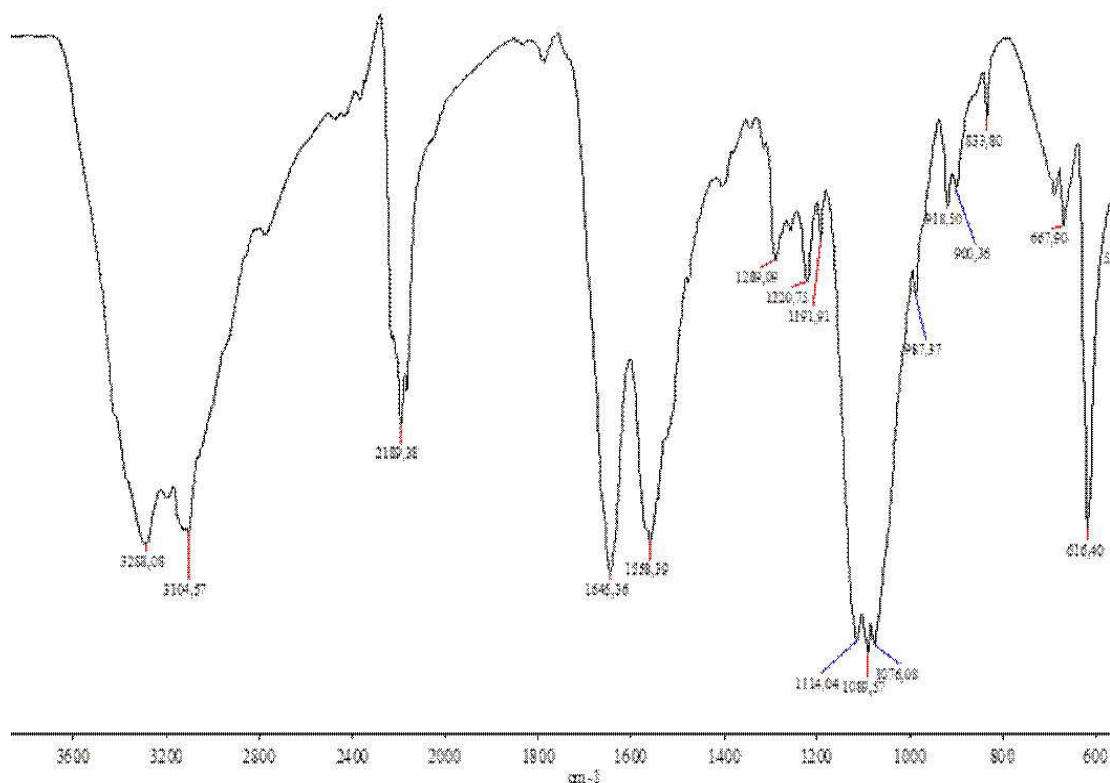


Рис. 4. Інфрачервоний спектр речовини 4

Таблиця 4
Коливальні частоти спектру поглинання дослідної речовини 4

Коливальна частота, cm^{-1}	Приналежність	Ліганд
3288,08	Група NH_2	ATC
3104,57	Зв'язок C–H	
2189,38	Зв'язок $\text{C}\equiv\text{N}$	DCD
1645,36	Зв'язок $\text{C}=\text{N}$	
1558,39	R_1	ATC
1289,09	–	DCD
1220,75	Зв'язок N– NH_2	ATC
1191,91		
1114,04	R_6	
1089,57	Зв'язок C–H	
1076,08		
987,37	R_7	
918,50	Група NH_2	
900,36	Зв'язок C–H	
833,80	Зв'язок C–H	
667,90	R_8	
616,4	R_9	
537,57	–	DCD
432,84	–	ATC

ймовірно, через групу $\text{C}=\text{NH}$ або $\text{C}\equiv\text{N}$, бо вірогідність приєднання майже однакова [8,9].

Біологічна активність

У роботі була досліджена динаміка зміни кількості амонію та нітрату у дослідних зразках ґрунту. Експеримент проводився протягом 140 діб. Найбільше значення середньої арифметичної кількості амонію було притаманно варіанту CuNIs-3+N , що містив ґрунт оброблений розчином дослідної речовини 3.

У свою чергу, максимальне значення середньої арифметичної кількості нітратів було найменшим для зразка CuNIs-2+N , який містив речовину 2. Це говорить про те, що різне співвідношення лігандів у речовинах по різному здійснює вплив на фази процесу нітрифікації. Так, у першому випадку краще проходило інгібування втрати амонію, а накопичення нітратів було середнім у порівнянні з іншими речовинами. У другому ж випадку, інгібування втрати амонію мало середній характер, але швидкість накопичення нітратів була найменша (табл. 5).

Найменша швидкість нітрифікації була встановлена для дослідного зразка 2. Вона була, також менша за всі контрольні досліді та ста-

Таблиця 5

Кількісна характеристика проходження нітрифікації

№ зразка	Зразок	Середня арифметична кількість, мг		Швидкість нітрифікації, %
		амоній	нітрат	
1	CuNIs-1 + N	107,87	50,18	31,75
2	CuNIs-2 + N	108,43	39,70	26,79
3	CuNIs-3 + N	119,31	49,87	29,48
4	CuNIs-4 + N	101,10	55,29	35,35
5	ATC + N	111,07	41,95	27,41
6	DCD + N	104,30	53,20	33,77
7	N	104,03	56,98	35,33

новила 26,79%. Навпаки, найменш ефективною (майже на рівні контролю) була дослідна речовина 4. Хоча на перших місяцях дослідів швидкість нітрифікації гальмувалась. Така закономірність може бути пояснена ступенем біологічної активності речовин та стійкістю речовини у часі.

Ступінь пригнічення нітрифікації зображено на рис. 5.

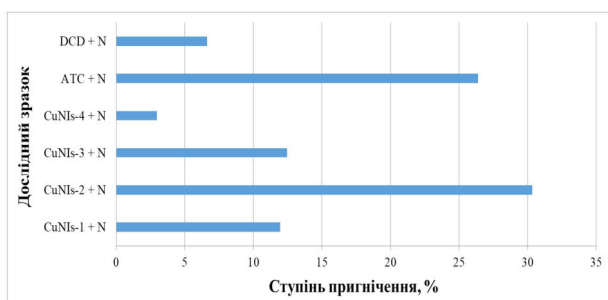


Рис. 5. Ступінь пригнічення нітрифікації

У порівнянні з лігандом DCD при одній нормі внесення усі дослідні речовини окрім 4 мали більший ступінь пригнічення нітрифікації.

Якщо розподілити на періоди 140 днів інкубаційне дослідження можна простежити зміну ступеню пригнічення у відсотках від максимально зареєстрованого результату (табл. 6).

Відомо, що ефективність дії інгібіторів нітрифікації залежить від їх стійкості в ґрунті. Речовини ATC та DCD з часом втрачають ефективність та вважаються дієвими до 50–100 діб [6]. Так, до 56 доби здійснюється поступове зростання пригнічення нітрифікації речовинами із досягненням максимального значення. Далі всі інгібітори, включаючи ліганди поступово або стрімко втрачають свою дію.

З порівняння всіх речовин випливає, що дослідна речовина CuNIs-2 в декілька разів стійкіша, незважаючи на те, що протягом 0–56 доби промислові інгібітори були більш ефективні (рис. 6).

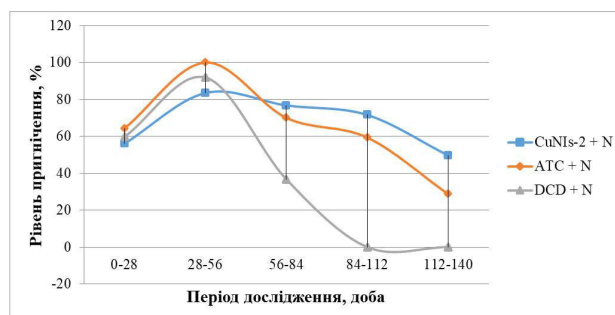


Рис. 6. Рівень пригнічення нітрифікації максимального зареєстрованого результату CuNIs-2+N у порівнянні ATC+N та DCD+N

Таблиця 6

Зміна ступеня пригнічення

№ зразка	Зразок	Пригнічення нітрифікації від максимального зареєстрованого результату, %				
		0–28 доба	28–56 доба	56–84 доба	84–112 доба	112–140 доба
1	CuNIs-1 + N	35,19	83,34	54,056	16,49	2,38
2	CuNIs-2 + N	56,02	83,48	76,76	71,59	49,64
3	CuNIs-3 + N	51,85	56,77	8,00	7,68	25,46
4	CuNIs-4 + N	59,26	85,54	27,49	близько до 0	
5	ATC + N	64,36	100,00	70,01	59,34	28,71
6	DCD + N	59,73	91,88	36,71	близько до 0	

Речовина 2 не тільки стійка, а і дуже ефективна у порівнянні з іншими зразками. Тільки вона протягом усього дослідного періоду здійснювала конкуренцію 4-аміно-1,2,4-триазолу. Речовини 1 та 3 також показали свою ефективність у порівнянні з дициандіамідом. Відсотковий вміст міді, не дуже впливає на процес пригнічення. Як видно, найкращі результати були притаманні речовинам, які містили малу її кількість.

На основі досліджень можна зробити рекомендації щодо використання речовини $[\text{Cu}(\text{ATC})_2(\text{DCD})_1(\text{H}_2\text{O})_1]\text{SO}_4$, як додаток до бакової суміші при внесенні азотних добрив.

Висновок

Одержані нові комплексні сполуки, які мають властивості інгібіторів нітрифікації. Встановлений склад та структура за допомогою елементного аналізу та ІЧ-спектроскопії.

Встановлений вміст металу та наявність функціональних груп і зв'язків, які притаманні лігандам. Це свідчить про утворення комплексних сполук та показує можливий спосіб приєднання.

Для усіх речовин встановлена температура плавлення (розкладання) та розчинність в КАС-28, які кардинально відрізняються від аналогічних характеристик лігандів.

Виявлено закономірності в тому, як співвідношення лігандів впливає на ступінь біологічної активності. Так речовина із співвідношенням АТС до DCD, як 2:1 була найефективнішою серед отриманих речовин та в порівнянні з промисловими інгібіторами нітрифікації.

Зроблено припущення про можливість застосування CuNIs-2 для модифікації добрив з метою усунення проблеми не продуктивних втрат азоту та збільшення кількості міді в ґрунтах.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Малюга Ю.Е.* Теоретическое обоснование эффективности азотных удобрений пролонгированного действия в лесном и сельском хозяйстве Украины. – Харьков: ЧПИ «Новое слово», 2006. – 438 с.
2. *Zacherl B., Amberger A.* Effect of the nitrification inhibitors dicyandiamide, nitrapyrin and thiourea on *Nitrosomonas europaea* // *Fertil. Res.* – 1990. – Vol.22. – P.37-44.
3. *Муравин Э.А.* Ингибиторы нитрификации. – М.: Агро-промиздат, 1989. – 247 с.
4. *Inhibitory effects of copper on nitrifying bacteria in suspended and attached growth reactors* / Lee Y.W., Tian Q., Ong S.K., Sato C., Chung J. // *Water Air Soil Pollut.* – 2009. – Vol.203. – P.17-27.
5. *Георгиевский Г.В.* Разработка комплекса физико-химических методов, обеспечивающих создание и контроль качества оригинальных отечественных препаратов, производных 1,2,4-триазола // *Запорожский мед. журн.* – 2011. – Т.13. – № 1. – С.58-69.
6. *Ning J., Ai S., Cui L.* Dicyandiamide has more inhibitory activities on nitrification than thianthiosulfate // *PLoS ONE.* – 2018. – Vol.13. – No. 8. – Art. No. e0200598.
7. *Urease and nitrification inhibitors—as mitigation tools for greenhouse gas emissions in sustainable dairy systems: a review* / Byrne M.P., Tobin J.T., Forrestal P.J., et al. // *Sustainability.* – 2020. – Vol.12. – No. 15. – Art. No. 6018.
8. *Synthesis, characterization and DNA interaction study of a new oxovanadium (IV) complex containing acetylacetonate and dicyandiamide as ligands* / Bindiya Devi R.K., Pramodini Devi S., Hemakumar Singh R.K. // *Spectrosc. Lett.* – 2012. – Vol.45. – No. 2. – P.93-103.
9. *Salih M.M., Irzoqi A.* Synthesis and characterization complexes of Ni(II) that contain cyanoguanidine and phosphines ligands // *Tikrit J. Pure Sci.* – 2018. – Vol.23. – No. 1 – P.92-101.

Надійшла до редакції 26.01.2023

NEW NITRIFICATION INHIBITORS BASED ON COPPER(II) COMPLEX COMPOUNDS

M.V. Malook ^{a,*}, O.S. Matrosov ^a, S.M. Kramarev ^b, O.V. Shtemenko ^a

^a Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

^b Dnipro State Agrarian and Economic University, Dnipro, Ukraine

* e-mail: maksimlook28@gmail.com

The work presents the results of research aimed at the synthesis of new nitrification inhibitors based on complex compounds of Cu²⁺ with 4-amino-1,2,4-triazole (ATC) and dicyandiamide (DCD). The purpose of the conducted work is the synthesis of new nitrification inhibitors based on complex copper compounds followed with subsequent studies of their structure, properties and biological activity. Four compounds of different compositions were obtained. A number of physical and chemical properties of substances were established: thermal behavior, and solubility in the KAS-28 system (a saturated solution of urea and ammonium nitrate with a nitrogen content of 28%)—water. With the help of infrared spectroscopy, the presence of functional groups and bonds inherent in ligands was proven in the synthesized compounds. Possible ways of coordination of 4-amino-1,2,4-triazole (monodentately through the atom N₁ or N₂) and dicyandiamide (through the group C=NH or C≡N with equal probability) were proposed. The content of Cu²⁺ ions in the synthesized compounds was determined by iodometry. The biological activity of the synthesized substances in relation to soil bacteria was investigated by the potentiometric method. The dynamics of changes in NH₄⁺ and NO₃⁻ ions in research samples containing the obtained substances and commonly used nitrification inhibitors (ATC and DCD) was established. All results were equated relative to the control. It was established that the substance with the probable empirical formula [Cu(ATC)₂(DCD)₁(H₂O)₁]SO₄ had the highest biological activity.

Keywords: 4-amino-1,2,4-triazole; soil bacteria; dicyandiamide; copper; nitrification.

REFERENCES

1. Malyuga YE. *Teoreticheskoe obosnovanie effektivnosti azotnykh udobrenii prolongirovannogo deistviya v lesnom i sel'skom khozyaistve Ukraini* [Theoretical substantiation of the effectiveness of nitrogen fertilizers of prolonged action in the forestry and agriculture of Ukraine]. Kharkov: CPI New Word; 2006. 438 p. (in Russian).
2. Zacherl B, Amberger A. Effect of the nitrification inhibitors dicyandiamide, nitrapyrin and thiourea on *Nitrosomonas europaea*. *Fertil Res.* 1990; 22: 37-44. doi: 10.1007/BF01054805.
3. Muravin EA. *Ingibitory nitrifikatsii* [Nitrification inhibitors]. Moscow: Agro-promizdat; 1989. 247 p. (in Russian).
4. Lee YW, Tian Q, Ong SK, Sato C, Chung J. Inhibitory effects of copper on nitrifying bacteria in suspended and attached growth reactors. *Water Air Soil Pollut.* 2009; 203: 17-27. doi: 10.1007/s11270-009-9988-9.
5. Georgievsky GV. *Razrabotka kompleksa fiziko-khimicheskikh metodik, obespechivayushchikh sozdanie i kontrol kachestva originalnykh otechestvennykh preparatov, proizvodnykh 1,2,4-triazola* [Development of a complex of physical and chemical methods that ensure the creation and quality control of original domestic drugs, derivatives of 1,2,4-triazole]. *Zaporozhye J. Med.* 2011; 13(1): 58-69. (in Russian).
6. Ning J, Ai S, Cui L. Dicyandiamide has more inhibitory activities on nitrification than thiosulfate. *PLoS ONE.* 2018; 13(8): e0200598. doi: 10.1371/journal.pone.0200598.
7. Byrne MP, Tobin JT, Forrestal PJ, Danaher M, Nkwonta CG, Richards K, et al. Urease and nitrification inhibitors—as mitigation tools for greenhouse gas emissions in sustainable dairy systems: a review. *Sustainability.* 2020; 12 (15): 6018. doi: 10.3390/su12156018.
8. Bindiya Devi RK, Pramodini Devi S, Hemakumar Singh RK. Synthesis, characterization and DNA interaction study of a new oxovanadium (IV) complex containing acetylacetone and dicyandiamide as ligands. *Spectrosc Lett.* 2012; 45(2): 93-103. doi: 10.1080/00387010.2011.603791.
9. Salih MM, Irzoqi A. Synthesis and characterization complexes of Ni(II) that contain cyanoguanidine and phosphines ligands. *Tikrit J Pure Sci.* 2018; 23(1): 92-101. doi: 10.25130/tjps.23.2018.014.