

УДК 631.8

*М.В. Малоок ^а, О.С. Матросов ^а, І.В. Рула ^б***КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ ЦИНКУ(II) ЯК ІНГІБІТОРИ НІТРИФІКАЦІЇ**^а ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна^б Дніпровський державний аграрно-економічний університет, м. Дніпро, Україна

Метою роботи є синтез низки нових комплексних сполук – інгібіторів нітрифікації, що містять Zn^{2+} , а також визначення їх структури, складу та біологічної активності. Синтезовано чотири речовини із різним співвідношенням лігандів (4-аміно-1,2,4-триазолу (АТС) та дициандіаміду (DCD)). Були встановлені фізико-хімічні властивості синтезованих речовин: термічна поведінка та розчинність комплексів у чистому КАС-28 (насиченому розчині карбаміду та аміачної селітри, що містить 28% азоту) і його 50% розчинні. Визначений відсотковий вміст Zn^{2+} у кожній речовині. Встановлені функціональні групи, які приналежні лігандам за допомогою ІЧ-спектрів. Показано, що приєднання 4-аміно-1,2,4-триазолу в розчині відбувається монодентатно до одного атома цинку через атом N_1 , а в кристалах – бідентатно до двох атомів цинку через атоми N_1 та N_2 (1, 2-координація). Приєднання дициандіаміду, скоріше за все, реалізовано через $C=NH$ групу. Потенціометричним методом був визначений рівень біологічної активності комплексних сполук. Здійснений прямий вимір концентрації іонів NH_4^+ і NO_3^- . Найбільший вплив на процес нітрифікації був виявлений у комплексі з такою ймовірною емпіричною формулою $[Zn(ATC)_2(DCD)_1(H_2O)_1]SO_4$. При його використанні спостерігалась найменша втрата амонію та найменше утворення нітратів у ґрунті. Це свідчить про вплив на обидві стадії нітрифікації.

Ключові слова: 4-аміно-1,2,4-триазол, амоній, дициандіамід, комплексні сполуки, нітрати, цинк.

DOI: 10.32434/0321-4095-2023-151-6-129-139

Вступ

Азотні добрива використовуються у амонійній, амідній та нітратній формі, як джерело азоту для різних сільськогосподарських культур. Більшість рослин мають деякі особливості засвоєння азоту на різних стадіях онтогенезу. Так, в першій половині вегетації вони мають підвищену потребу в засвоєнні амонійної форми. Тому, добрива на основі амонію та карбаміду достатньо широко використовуються для польових культур [1].

Внесені у ґрунт добрива трансформуються в систему «ґрунт–добриво–рослина», в якій перебігають різні процеси, в тому числі так звана «нітрифікація». Велика її швидкість знижує ефективність добрив через вимивання нітратів і прискорення денітрифікації. Внаслідок цього також

порушується екологічна стабільність, що призводить до забруднення навколишнього середовища, річкових і ґрунтових вод азотними формами [2].

Низка досліджень [3] присвячені пошуку шляхів пролонгації дії добрив. В результаті виявлено, що деякі хімічні речовини під загальною назвою «інгібітори нітрифікації» (NIs) можуть вирішити цю задачу. Вони підвищують ефективність застосування добрив за рахунок зниження втрати азоту.

На даний час одними з найбільш поширених комерційних інгібіторів нітрифікації є АТС (4-аміно-1,2,4-триазол) та DCD (дициандіамід). Ці речовини протягом 50 років були достатньо широко вивчені та застосовувалися в сільському господарстві найбільш розвинених країн.

Було здійснено багато робіт з дослідження

© М.В. Малоок, О.С. Матросов, І.В. Рула, 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/>).

міграції азоту в ґрунті, в тому числі й роботи з використанням ізотопів азоту (^{15}N). У результаті встановлено наступне:

- коефіцієнт використання азоту добрив ледь досягає 40–50%;
- інгібітори нітрифікації збільшують коефіцієнт використання у 1,5–2 рази;
- при застосуванні АТС коефіцієнт використання азоту може досягати 84–86%, а DCD – 71–77%;
- при застосуванні АТС та DCD із співвідношенням 1:1, коефіцієнт використання становить 91–93%.

Ґрунтуючись на цих даних, можна припустити, що ефективність інгібіторів нітрифікації буде вища у випадку присутності цих речовин в складі однієї комплексної сполуки. Це обумовлено тим, що комплексні сполуки мають кращу проникність через біомембрани [4].

З літературних джерел відомо, що Zn^{2+} має пригнічуючу дію на активність аномоксу (аеробне окиснення амонію). При концентрації 1 мг/л приблизно після 5–10 годинного впливу спостерігається легке пригнічення нітрифікації. Значне інгібування проявляється при зростанні концентрації до 10 мг/л, що позитивно впливає на окиснення амонію [5,6].

Цинк належить до так званих «біометалів», якого потребують найбільш поширені культури. При оптимальній кількості в ґрунті він також підвищує стійкість рослин до сухого і спекотного

клімату, грибкових і бактеріальних захворювань [7]. Це обґрунтувало його вибір в якості координаційного центру нових комплексних сполук.

Метою даної роботи є синтез низки нових комплексних сполук – інгібіторів нітрифікації, що містять Zn^{2+} . Визначення їх структури, складу та біологічної активності.

Матеріали і методи

Для проведення синтезів використано:

- $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ кваліфікації «ч»;
- DCD промислового виробництва із чистотою не менше 93%;
- АТС із чистотою не менше 95%, який одержаний взаємодією мурашиної кислоти і гідрозингідрату.

Схема синтезу речовин наведена на рис. 1.

Емпіричні формули одержаних координаційних сполук складені з урахуванням ступеня окиснення цинку (+2) та координаційного числа (4).

Відповідно до наведеної схеми були розраховані маси похідних речовин та продуктів реакції (табл. 1).

Всі речовини зважувались із точністю до 10^{-3} г. Наважки розчиняли у воді при нагріванні до температури 80°C . Розчини лігандів змішувались та додавались при перемішуванні у розчин сульфату цинку. На наш погляд, такий порядок змішування обов'язковий для отримання комплексів заданого складу.

Наступний етап – упарювання та кристалі-

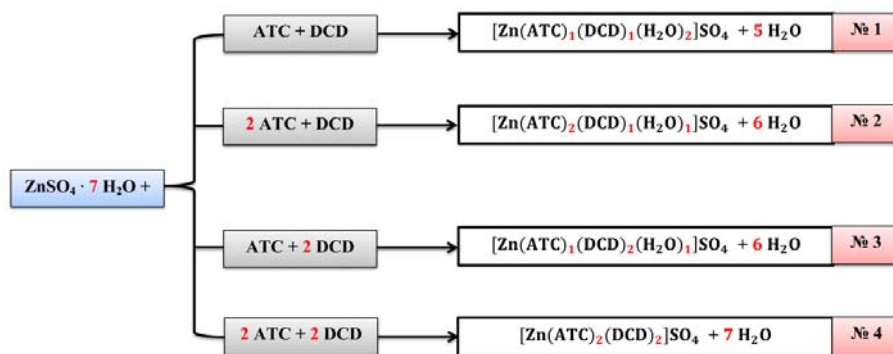


Рис. 1. Схема утворення комплексних сполук

Таблиця 1

Маси похідних речовин та продуктів реакції

№	Маса похідних речовин, г			Маса продуктів реакції, г	
	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	АТС	DCD	NIс	H_2O
1	17,11	5,0	5,0	21,76	5,35
2	8,55		2,5	12,84	3,21
3	17,11		10,0	25,7	6,42
4	8,55		5,0	14,81	3,74

зація. Для виділення продукту необхідно було випарити 80–85% води, але при невеликій кількості залишкової води утворюється смолоподібна маса. Тому, виділення осаду проводилось чергуванням упарювання та кристалізації. При цьому насичений розчин витримувався при температурі 20°C протягом тижня.

Після фільтрації та висушування при температурі 25°C одержано кристалічні речовини білого кольору.

Враховуючи всі технологічні параметри синтезу цільових речовин, сформована технологічна схема, яка наведена на рис. 2.

Для одержання першої речовини (ZnNIs-1) потрібне було додаткове охолодження до 0°C. Деяка кількість другої речовини (ZnNIs-2) випала в осад під час упарювання. Третя (ZnNIs-3) та четверта (ZnNIs-4) речовини були виділені у криста-

лічному стані після витримування.

В табл. 2 приведений вихід продуктів реакції відносно теоретично розрахованого.

Одною із важливих для промислового виробництва фізичних характеристик нових інгібіторів нітрифікації є їх розчинність у рідкому добриві.

З рідких добрив можна виділити КАС-28. Це насичений розчин карбаміду та аміачної селітри, що містить 28% азоту. Тому було вирішено провести визначення розчинності одержаних речовин у «чистому» КАС-28 та його розчині з водою при співвідношенні 1:1. Такий розчин використовується при внесенні добрив. Зразки розчинів інгібіторів нітрифікації у чистому КАС-28 зберігались протягом десяти місяців з метою встановлення їх стійкості.

Також за стандартною методикою була виз-

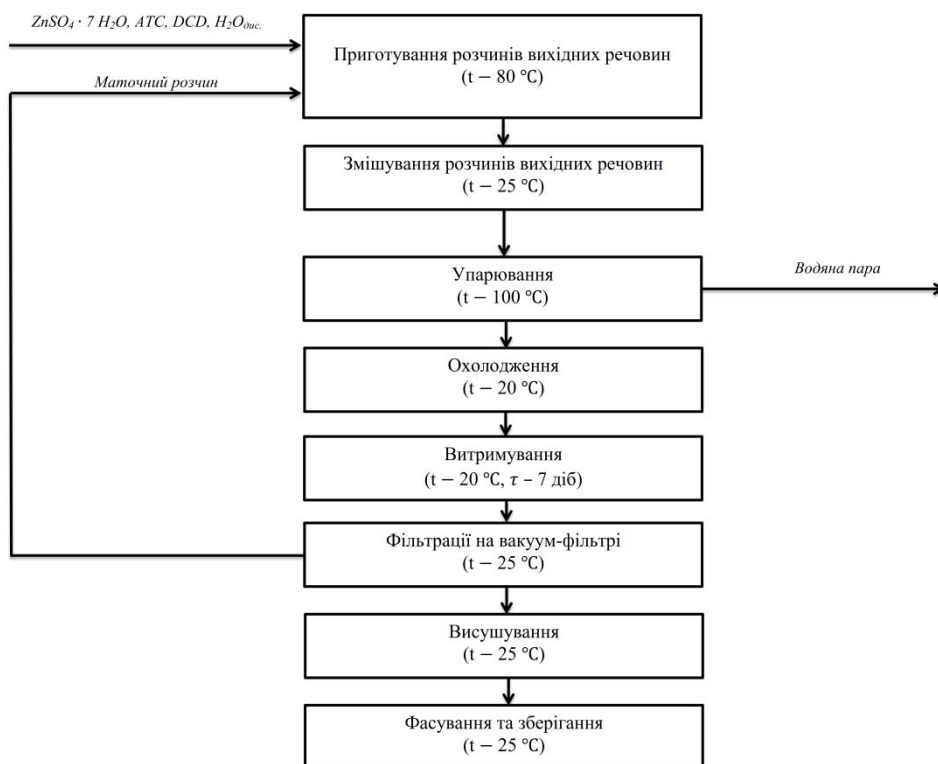


Рис. 2. Блок-схема виробництва інгібіторів нітрифікації

Таблиця 2

Результати синтезу

Найменування	Речовина			
	ZnNIs-1	ZnNIs-2	ZnNIs-3	ZnNIs-4
Теоретична маса, г	21,76	12,84	25,7	14,81
Практична маса, г	17,10	12,81	22,90	10,33
Можлива втрата при синтезі, г	4,66	0,03	2,8	4,48
Вихід продукту, %	78,58	99,77	89,10	69,75

начена термічна поведінка речовин. Для оцінювання термохімічних змін, що відбуваються в дослідних зразках були застосовані термогравіметричний (TG), диференційно-термогравіметричний (DTG) і диференційно-термічний (DTA) методи аналізу. Дослідження здійснювали в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання $10^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ в атмосфері повітря на дериватографі Q-1500 D системи «F. Paulik–J. Paulik–L. Erdey», із чутливістю гальванометрів TG та DTG 500 мкВ, DTA 1 мВ. Маса зразків становила 100 ± 2 мг, еталонний зразок – Al_2O_3 .

Визначення вмісту цинку в комплексах виконувалось за ГОСТ 24978-91 та полягало у титруванні розчином трилона-Б в присутності ацетатного буфера з рН 5,5.

Виявлення основних груп, зв'язків та деяких радикалів, що характерні для АТС та DCD в складі отриманих речовин, проводилось за допомогою ІЧ-спектроскопії.

Спираючись на літературні джерела щодо біологічної активності АТС та DCD, можна спрогнозувати ймовірну біологічну активну дію одержаних речовин (рис. 3) [3,8].

Потенціометричним методом був визначений рівень біологічної активності комплексних сполук. Здійснений прямий вимір концентрації іонів NH_4^+ та NO_3^- на основі ДСТУ 4725:2007.

Дослідження біологічної активності здійснювалось наступним чином. Було взято сім контейнерів, що містили 1 кг ґрунту, в які вносили розчини дослідних речовин та добриво – амоній сульфат (табл. 3).

Таблиця 3

Вміст контейнерів

Кодова назва контейнеру	Вміст діючих речовин	Вміст $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
ZnNIs-1 + N	10 мг ZnNIs-1	1,5 г
ZnNIs-2 + N	10 мг ZnNIs-2	1,5 г
ZnNIs-3 + N	10 мг ZnNIs-3	1,5 г
ZnNIs-4 + N	10 мг ZnNIs-4	1,5 г
АТС + N	10 мг АТС	1,5 г
DCD + N	10 мг DCD	1,5 г
N	–	1,5 г

Всі хімічні речовини були розчинені у дистильованій воді при нагріванні та перемішані з ґрунтом.

Ґрунт, що використовується в експерименті – чорнозем степової зони, висушений на повітрі та просіяний через сито з діаметром отворів 2 мм. Для підживлення бактеріальної мікрофлори було внесено 1 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ на кілограм ґрунту. Вологість ґрунту підтримувалась на рівні 25%.

Інкубація проходила 140 діб в лабораторних умовах при температурі 20°C . Аерація ґрунту проводилась раз на тиждень при перемішуванні. Вологість ґрунту контролювалась гравіметричним методом та підтримувалась зволоженням кожні 7 днів.

Розрахунки за наступними формулами [9]:

$$\text{ШН} = 100 \cdot \frac{A}{B+A}, \quad (1)$$

$$\text{СП} = 100 \cdot \frac{(C-D)}{C}, \quad (2)$$

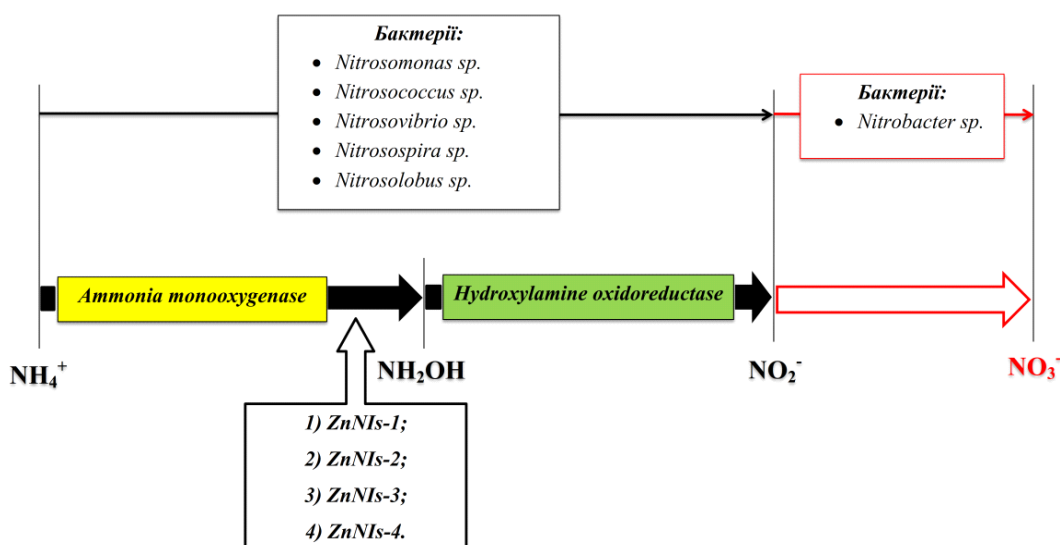


Рис. 3. Можливий вплив на нітрифікацію одержаних речовин

де ШН – швидкість нітрифікації, %; А і В – концентрації нітратів і амонію, відповідно, мг/кг; СП – ступінь пригнічення, %; С і D – концентрації нітратів в ґрунті без інгібіторів нітрифікації та з інгібіторами нітрифікації, відповідно, мг/кг.

Результати та обговорення

Розчинність у КАС-28

Ґрунтуючись на результатах дослідження розчинності, були встановлені такі закономірності:

– в чистому КАС-28 та його 50% водному розчині 4-аміно-1,2,4-триазол та дициандіамід показують практично одну і ту саму розчинність;

– розчинність одержаних речовин в 50% розчині КАС-28 в 2–4 рази нижча у порівнянні з чистим КАС-28 (табл. 4).

Таблиця 4

Розчинність дослідних речовин у порівнянні з АТС та DCD

Речовина	Розчинність, г/100 г		
	КАС-28	50% розчин КАС-28	вода
ZnNIs-1	3,87	1,12	0,03
ZnNIs-2	2,83	1,68	0,06
ZnNIs-3	3,62	0,60	0,02
ZnNIs-4	1,92	0,72	0,02
АТС	5,00	4,31	6
DCD	3,33	2,87	4,13

Встановлено, що розчинність синтезованих речовин, як в чистому КАС-28, так і в його розчині, достатня для пригнічення бактеріальної мікрофлори.

В одержаних у цьому досліді розчинах протягом 10 місяців не спостерігалось видимих змін. Це свідчить про стійкість комплексів в середовищі КАС-28.

Інфрачервона спектроскопія

Використовуючи літературні дані, на отриманих ІЧ спектрах було визначено коливання структурних елементів АТС та DCD. Враховуючи, що ІЧ спектри всіх синтезованих речовин тотожні, як приклад можна розглянути спектр ZnNIs-2 (рис. 4).

Фрагмент спектру в діапазоні 2200–3600 cm^{-1} містить смуги коливання NH_2 обох видів лігандів з невеликим зміщенням. Коливання групи NH_2 при 3386,25 cm^{-1} належить DCD, а при 3000 cm^{-1} – АТС. Зміщення коливань групи NH_2 при утворенні комплексних сполук наявне АТС, та говорить про те, що дана група не бере участь в утворенні комплексної сполуки. Також даний фрагмент містить два максимуму при 3101,48 та 3040,84 cm^{-1} , які належать валентному коливанню зв'язку С–Н. Це додатково підтверджує наявність в складі комплексу 4-аміно-1,2,4-триазолу (табл. 5).

Наявність поряд двох валентних коливання С–Н при 1116,79 та 1085,89 cm^{-1} говорить про коливання N–N зв'язку, що підтверджує збереження структури триазольного кільця.

Приєднання 4-аміно-1,2,4-триазолу може бути реалізовано двома способами, а саме монодентантно через атом N_1 і бідентантно з через атом N_1, N_2 – 1,2-координацією.

У випадку монодентантної координації відбувається порушення локальної симетрії триазольного кільця. Збільшується ІЧ-активність торсійних коливань, які наявні при 690 cm^{-1} . При 1,2-координації АТС зберігається локальна симетрії триазольного кільця із відсутністю активності коливання при 690 cm^{-1} . Це було виявлено на спектрі, що підтверджує 1,2-координацію 4-аміно-1,2,4-триазолу до двох атомів металу, тоді як

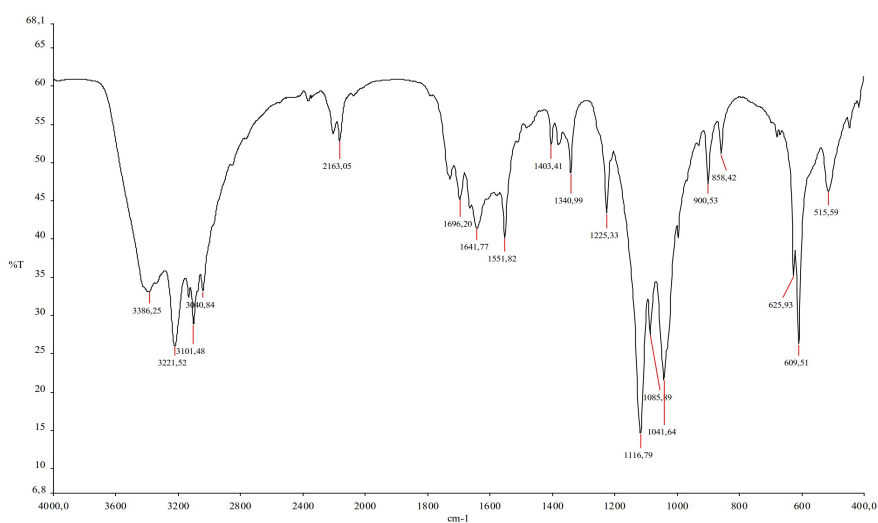


Рис. 4. Інфрачервоний спектр ZnNIs-2

Таблиця 5
Коливальні частоти ІЧ спектру ZnNIs-2

Приналежність	Коливальна частота, см ⁻¹	Вид ліганду	
NH ₂	3386,25	DCD	
NH ₂	3221,52	ATC	
C–H	3101,48		
	3040,84		
C≡N	2163,05	DCD	
NH ₂	1696,20	ATC	
C=N	1641,77	DCD	
R ₁	1551,82	ATC	
R ₃	1403,41		
R ₆	1340,99		
N–NH ₂	1225,33		
C–H	1116,79		
	1085,89		
R ₆	1041,64		
C–H	900,53		
NH ₂	858,42		
R ₉	625,93		
невідомий радикал	609,51		
	515,59		DCD

монодентантний спосіб притаманний розчину з приєднанням до одного атома металу [10].

Визначене зміщення смуг при 1551,82 і 1403,41 см⁻¹ на спектрі дослідної речовини притаманне валентному колюванню невпізнаних радикалів (R₁–R₃), які містить ATC. Вони наявні на спектрі вільного ліганду при 1520 і 1378 см⁻¹, що говорить про координацію цинку за циклом азолу.

Про наявність диціадиаміду говорить колювання C≡N при 2163,05 см⁻¹, яке йому характерне. Приєднання DCD може бути реалізовано з однаковою ймовірністю через C=NH або C≡N. На ІЧ спектрі не було виявлено колювань угруповання C=NH, а тільки колювання зв'язку C=N при 1641,77 см⁻¹, що може говорити про саме такий спосіб приєднання [11].

Вміст цинку

Був встановлений відсотковий вміст Zn²⁺ в складі речовин та проведено порівняння з теоретично розрахованим (табл. 6).

Отже, можна зроби висновок, що тільки у

випадку ZnNIs-2 одержано теоретично передбачену форму речовини. Відмінність для решти можна пояснити утворенням іншого типу комплексних сполук.

Термічна поведінка

Температура плавлення ATC та DCD нижча за температуру розкладання всіх комплексів. Це додатково свідчить про те, що були одержані нові речовини. Виявлено, що із збільшенням кількості лігандів у молекулах температура розкладання зменшується та наближається до температури плавлення лігандів (рис. 5).

Крива TGA ZnNIs-1 показує п'ять етапів втрати ваги. Перший в діапазоні 171–250°C, який пов'язаний з піком на кривій DTG, що говорить про втрату двох координованих молекул води. Органічні ліганди починають розкладатися на другому-четвертому етапі в діапазоні температури 250–550°C. Більшість ATC втрачається в діапазоні 250–410°C, а DCD – при 410–550°C. При цьому утворюється ZnSO₄, який на останньому етапі розкладається з утворенням ZnO та ZnS.

У випадку ZnNIs-2 крива TGA містить чотири етапи втрати ваги. В діапазоні 190–230°C відбулась втрата однієї координованої молекули води.

З літературних джерел відомо, що початкова температура розкладання вільного 4-аміно-1,2,4-триазолу знаходиться в діапазоні 189–220°C, а повна втрата маси припадає на інтервал 400–450°C при різних швидкостях нагрівання [12,13].

Більшість ATC було втрачено при 230–431°C, а DCD – при 431–520°C.

По кінцевій масі зразку важко встановити вміст металу, оскільки утворюється суміш оксиду і сульфід цинку. Також при випаровуванні летких речовин може втрачатись частина металу [12].

Дериватограми надані на рис. 6.

У свою чергу, крива TGA ZnNIs-3 показує тільки три зони втрати ваги. Перша в діапазоні 50–160°C, що відповідає піку на кривій DTG. Зміна маси свідчить про втрату трьох координованих молекул води.

Друга втрата маси пов'язана із розкладом більшості ATC при 160–230°C. Третя – із завершенням розкладу ATC та утворенням g-C₃N₄ (graphitic carbon nitride) в результаті термічного перетворення DCD. Кінцева маса в кількості

Таблиця 6

Відсотковий вміст цинку

Величина	Речовина			
	ZnNIs-1	ZnNIs-2	ZnNIs-3	ZnNIs-4
теоретичний вміст, %	17,88	15,15	15,15	13,13
практичний вміст, %	13,68	14,72	13,29	16,33

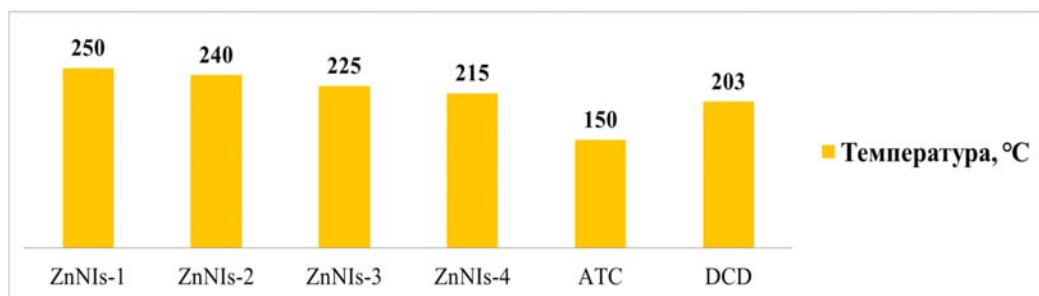


Рис. 5. Термічна поведінка дослідних речовин

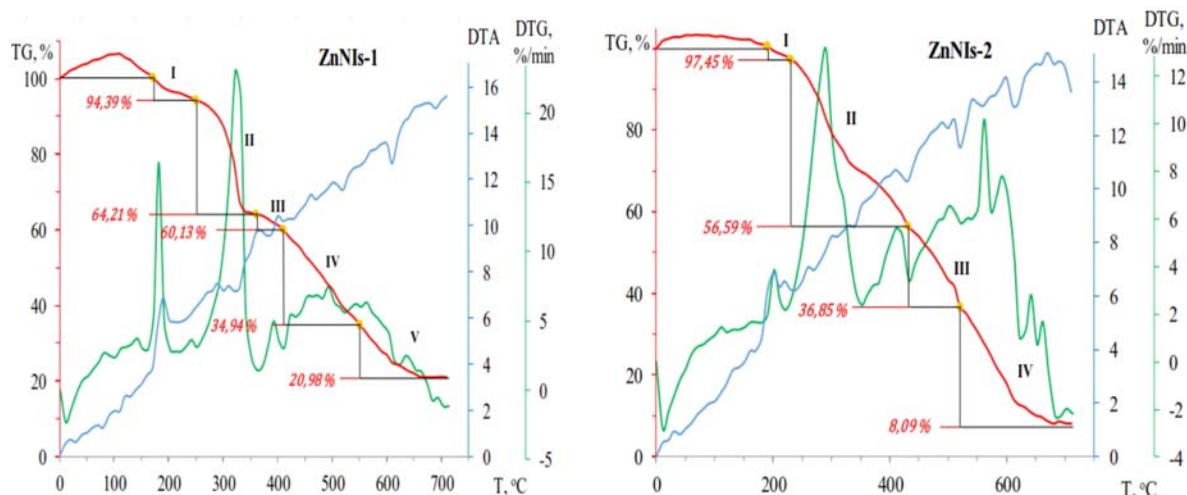
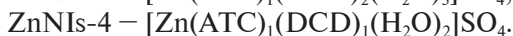
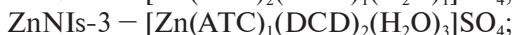
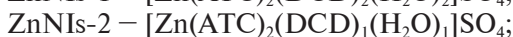
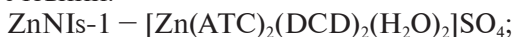


Рис. 6. Дериватограми ZnNIs-1 та ZnNIs-2

49,69% аномально велика, тому що частка DCD найбільша серед одержаних комплексів, а він згідно з літературними джерелами [14] утворює оксид і сульфід цинку та graphitic carbon nitride.

TGA крива ZnNIs-4 містить чотири етапи втрати ваги. При температурі 110–140°C, відбувається втрата двох молекул води. Далі до температури 520°C спостерігалась втрата обох лігандів і подальший розклад з утворенням оксиду і сульфиду цинку (рис. 7).

Порівнявши зміни у втраті ваги дослідних речовин із теоретичними розрахунками та встановленим відсотковим вмістом Zn^{2+} за допомогою титриметричного аналізу, можна стверджувати про утворення такого виду комплексів для кожної речовини:



Біологічна активність

Протягом 140 дів визначалась динаміка зміни кількості іонів NH_4^+ та NO_3^- у дослідному ґрунті.

Встановлено середня арифметична кількість цих іонів, їх втрата та накопичення, що характеризує процес нітрифікації (табл. 7).

Закономірності у зміні швидкості нітрифікації наведені на рис. 8. Найбільший вплив на процес нітрифікації був виявлений у контейнері ZnNIs-2 + N. У цьому варіанті спостерігалась найменша втрата амонію та найменше утворення нітратів. Це свідчить про вплив саме цього комплексу на обидві стадії нітрифікації. В свою чергу, інші речовини по різному впливали на фази нітрифікації.

Необхідно враховувати, що стійкість речовини у часі також впливає на ступінь нітрифікації. Так на ранніх етапах швидкість нітрифікації була вищою для N. У свою чергу, наприкінці швидкість нітрифікації DCD+N перевищило контроль, що може говорити про втрату ефективності дії дициандіаміду.

Ступінь пригнічення процесу повною мірою характеризує ефективність дії речовин (табл. 8).

Дослідні сполуки мали більший ступінь пригнічення, ніж дициандіамід. В порівнянні з 4-амі-

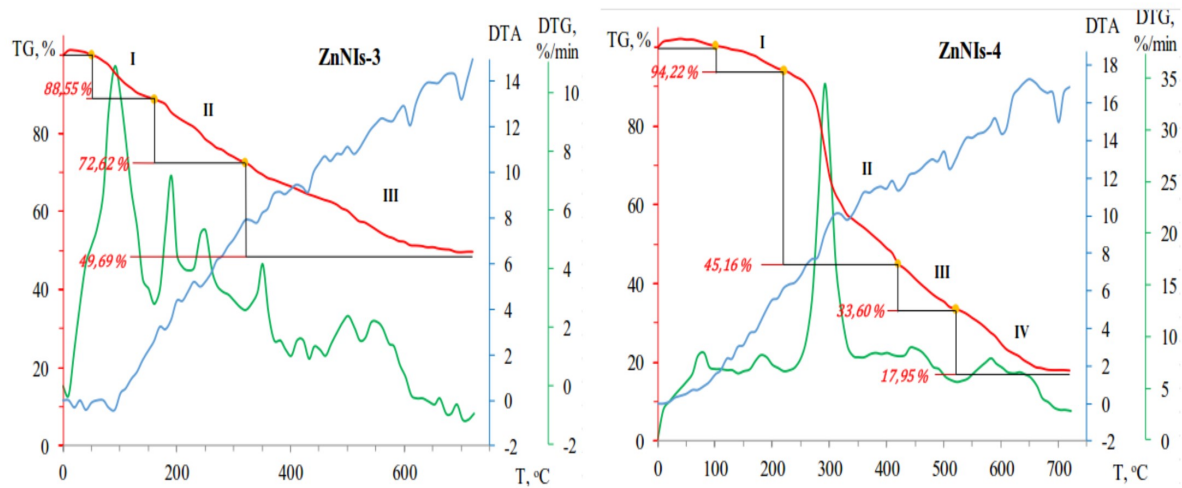


Рис. 7. Дериватограми ZnNIs-3 та ZnNIs-4

Таблиця 7

Зміна кількості іонів NH_4^+ та NO_3^-

Контейнер	NH_4^+		NO_3^-	
	Середня арифметична кількість, мг	Втрата, %	Середня арифметична кількість, мг	Накопичення, %
ZnNIs-1+N	109,00	39,44	45,97	70,89
ZnNIs-2+N	119,66	33,52	38,28	42,29
ZnNIs-3+N	117,13	34,92	45,49	69,09
ZnNIs-4+N	104,40	41,99	40,74	51,46
ATC+N	111,07	38,29	41,95	55,94
DCD+N	104,30	42,05	53,20	97,78
N	104,03	42,20	56,98	111,82

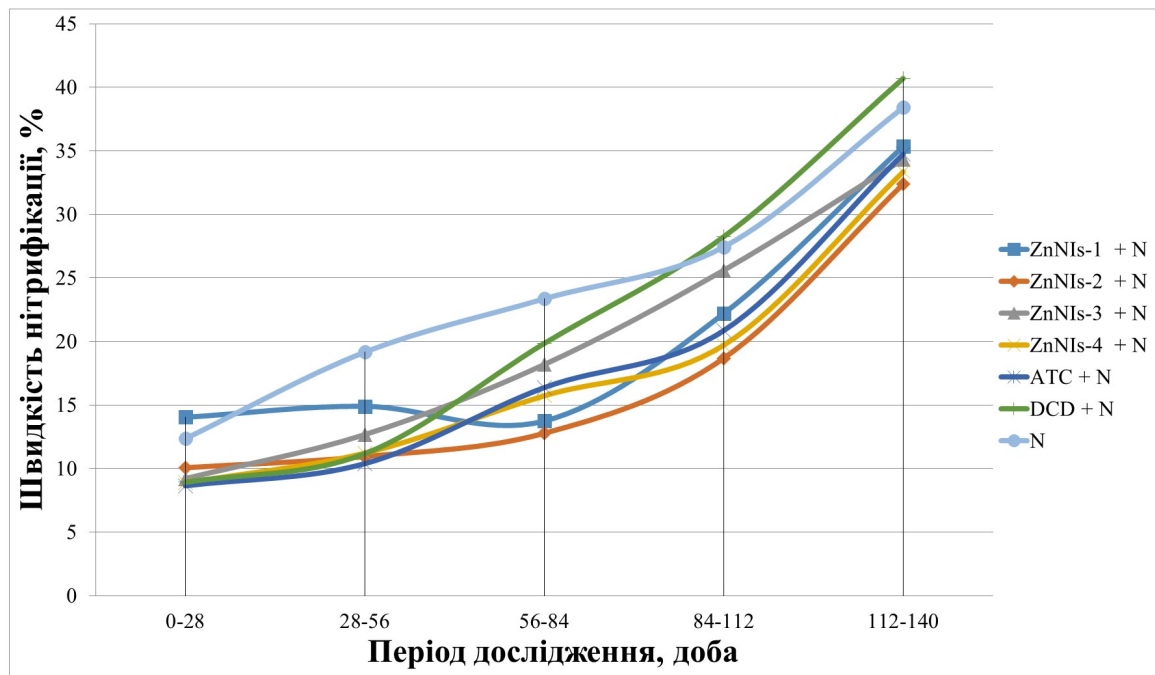


Рис. 8. Швидкість нітрифікації амонійного азоту

Таблиця 8
Пригнічення нітрифікації

Контейнер	Ступінь пригнічення, %
ZnNIs-1+N	19,32
ZnNIs-2+N	32,82
ZnNIs-3+N	20,17
ZnNIs-4+N	28,49
ATC+N	26,38
DCD+N	6,63

но-1,2,4-триазолом ця закономірність була тільки для ZnNIs-2 та ZnNIs-4.

Для наочності був здійснений такий перерахунок. Максимальний виявлений ступінь пригнічення був взятий за 100 відсотків. В цих межах ефективність найбільш активних речовин порівнювалась з комерційними інгібіторами нітрифікації (ATC та DCD) (рис. 9).

Видно, що до 56 доби спостерігається поступове зростання активності усіх речовин. Далі $[\text{Zn}(\text{ATC})_1(\text{DCD})_1(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ та ATC поступово втрачають свою ефективність. Також виявлено стрімке падіння ступеню пригнічення для DCD протягом 56–112 доби. Речовина ZnNIs-2 тільки на 56–84 добу досягає свого максимуму, що говорить про більшу пролонгованість дії.

Висновки

Були одержані чотири нові комплексні сполуки з координаційним центром – іоном Zn^{2+} та лігандами – 4-аміно-1,2,4-триазолом і дициандиамідом. Фізико-хімічними методами встановлений їх склад, структура та біологічна активність по відношенню до ґрунтових бактерій. За допомогою ІЧ-спектрів виявлені групи, зв'язки та деякі радикали, характерні для обох лігандів. Встанов-

лений можливий спосіб приєднання кожного ліганду, що підтверджує утворення комплексів. Визначені температури розкладання речовин, розчинність у воді, КАС-28 та його 50% водному розчині.

Встановлено, що всі синтезовані комплексні сполуки пригнічують протікання процесу нітрифікації у ґрунті. Виявлені закономірності зміни рівня біологічної активності у часі. За результатами лабораторного дослідження встановлено, що серед синтезованих сполук найвищу ефективність показала речовина ZnNIs-2. Вона була також ефективнішою за комерційні інгібітори нітрифікації. Після здійснення польових досліджень, цю речовину можна буде запропонувати виробництву для модифікації добрив, або аграрному сектору для безпосереднього внесення у ґрунт разом з добривами.

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. Influence of nitrification inhibitors on yields of arable crops: a meta-analysis of recent studies in Germany / Hu Y., Schraml M., Tucher S., Li F., Schmidhalter U. // Int. J. Plant Prod. – 2014. – Vol.8. – No. 1. – P.33-50.
3. Муравин Э.А. Ингибиторы нитрификации. – М.: Агро-промиздат, 1989. – 247 с.
4. Strategies to promote permeation and vectorization, and reduce cytotoxicity of metal complex luminophores for bioimaging and intracellular sensing / Holden L., Burke C.S., Cullinane D., Keyes T.E. // RSC Chem Biol. – 2021. – Vol.2.

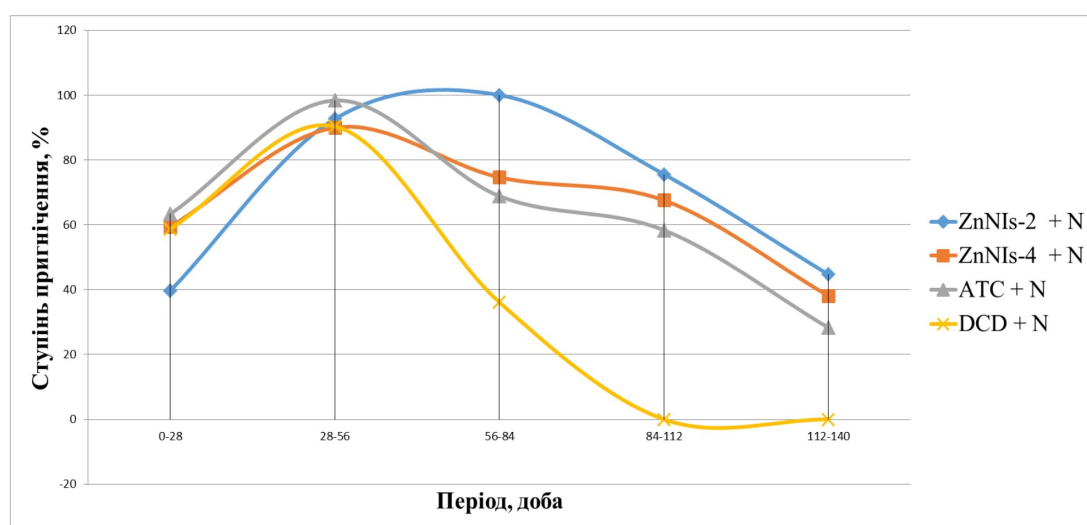


Рис. 9. Зміна ступеня пригнічення

– No. 4. – P.1021-1049.

5. Fox J.T., Brandriff C.J., Bott C.B. Assessing the potential for nitrification inhibition at wastewater treatment facilities as a result of zinc orthophosphate addition to potable water distribution systems // *Proc. Water Environ. Fed.* – 2006. – Vol.5. – P.6593-6622.

6. Effect of zinc on anammox activity and performance of simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification (SNAD) process / Daverey A., Chen Y.C., Sung S., Lin J.G. // *Bioresour. Technol.* – 2014. – Vol.165. – P.105-110.

7. The inhibitory effects of heavy metals and organic compounds on the net maximum specific growth rate of the autotrophic biomass in activated sludge / Juliastuti S.R., Baeyens J., Creemers C., et al. // *J. Hazard Mater.* – 2003. – Vol.100. – No. 1-3. – P.271-283.

8. Interactions between dicyandiamide and periphytic biofilms in paddy soils and subsequent effects on nitrogen cycling / Zhao Y., Liu H., Wang R., Wu C. // *Sci. Total Environ.* – 2020. – Vol.718. – Art. No. 137417.

9. Ning J., Ai S., Cui L. Dicyandiamide has more inhibitory activities on nitrification than thiosulfate // *PLoS ONE.* – 2018. – Vol.13. – No. 8. – Art. No. e0200598.

10. Facile synthesis of a polycatenane compound based on Ag-triazole complexes and phosphomolybdic acid for the catalytic epoxidation of olefins with molecular oxygen // Du J., Liu X., Zhang J., Liu Y., Zhu E., Che G., Jia M. / *Catalysts.* – 2019. – Vol.9. – No. 7. – Art. No. 568.

11. Bindiya Devi R.K., Pramodini Devi S., Hemakumar Singh R.K. Synthesis, characterization and DNA interaction study of a new oxovanadium (IV) complex containing acetylacetone and dicyandiamide as ligands // *Spectrosc. Lett.* – 2012. – Vol.45. – No. 2. – P.93-103.

12. A cationic Co(II) coordination polymer $1\infty[\text{Co}(\mu\text{-L})(\mu\text{-Cl})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ with the 4-amino-4H-1,2,4-triazole ligand: structure, thermal behavior, and antimicrobial activity // Hassen S., Arfaoui Y., Steenhaut T., Filinchuk Y., Klein A., Chebbi H. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2023. – Vol.557. – Art. No. 121664.

13. Zhang B., Liu S.H. Thermal stability assessment of 4-amino-1,2,4-triazole picrate using thermal analysis method // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2020. – Vol.139. – No. 2. – P.2155-2163.

14. Jimenez-Calvo P. Synthesis, characterization, and performance of g-C₃N₄ based materials decorated with Au nanoparticles for (photo) catalytic applications. – Strasbourg: Universite de Strasbourg, 2019. – 324 p.

COMPLEX ZINC (II) COMPOUNDS AS NITRIFICATION INHIBITORS

M.V. Malook ^{a,*}, O.S. Matrosov ^a, I.V. Rula ^b

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

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

* e-mail: maksimmalook28@gmail.com

This work was aimed at synthesizing a number of new complex compounds, nitrification inhibitors containing Zn²⁺, and determining their structure, composition and biological activity. Four substances with different ratios of ligands (4-amino-1,2,4-triazole (ATC)) and dicyandiamide (DCD)) were synthesized. Some physicochemical properties were determined, such as thermal behavior and solubility of complexes in pure KAS-28 (a saturated solution of urea and ammonium nitrate containing 28% nitrogen) and its 50 % solution. The content of Zn²⁺ in each substance was determined. The functional groups belonging to the ligands were established using IR spectroscopy. It was established that the attachment of ATC in solution takes place monodentately to one zinc atom through the N₁ atom, and in crystals it occurs bidentately to two zinc atoms through the N₁ and N₂ atoms (1, 2-coordination). The attachment of DCD, most likely, proceeds through the C=NH group. The level of biological activity of complex compounds was determined by the potentiometric method. A direct measurement of the concentration of NH₄⁺ and NO₃⁻ ions was carried out. The greatest influence on the nitrification process was found in the complex with the following probable empirical formula [Zn(ATC)₂(DCD)₁(H₂O)₁]SO₄. When using it, the smallest loss of ammonium and the smallest formation of nitrates in the soil were observed. This indicates the influence on both stages of nitrification.

Keywords: 4-amino-1,2,4-triazole; ammonium; dicyandiamide; complex compound; nitrate; zinc.

REFERENCES

1. Malyuga YE. *Teoreticheskoe obosnovanie effektivnosti azotnykh udobrenii prolongirovannogo deistviya v lesnom i selskom khozyaistve Ukrainy* [Theoretical substantiation of the effectiveness of nitrogen fertilizers of prolonged action in the forestry and agriculture of Ukraine]. Kharkiv: CPI New Word; 2006. 438 p. (in Russian).
2. Hu Y, Schraml M, Tucher S, Li F, Schmidhalter U. Influence of nitrification inhibitors on yields of arable crops: a meta-analysis of recent studies in Germany. *Int J Plant Prod.* 2014; 8(1): 33-50. doi: 10.22069/IJPP.2014.1371.
3. Muravin EA. *Ingibitory nitrifikatsii* [Nitrification inhibitors]. Moscow: Agro-promizdat; 1989. 247 p. (in Russian).
4. Holden L, Burke CS, Cullinane D, Keyes TE. Strategies to promote permeation and vectorization, and reduce cytotoxicity of metal complex luminophores for bioimaging and intracellular sensing. *RSC Chem Biol.* 2021; 2: 1021-1049. doi: 10.1039/d1cb00049g.

Надійшла до редакції 06.09.2023

5. Fox JT, Brandriff CJ, Bott CB. Assessing the potential for nitrification inhibition at wastewater treatment facilities as a result of zinc orthophosphate addition to potable water distribution systems. *Proc Water Environ Fed.* 2006; 5: 6593-6622. doi: 10.2175/193864706783761220.
6. Daverey A, Chen YC, Sung S, Lin JG. Effect of zinc on anammox activity and performance of simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification (SNAD) process. *Bioresour Technol.* 2014; 165: 105-110. doi: 10.1016/j.biortech.2014.04.034.
7. Juliastuti SR., Baeyens J, Creemers C, Bixio D, Lodewyckx E. The inhibitory effects of heavy metals and organic compounds on the net maximum specific growth rate of the autotrophic biomass in activated sludge. *J Hazard Mater.* 2003; 100: 271-283. doi: 10.1016/s0304-3894(03)00116-x.
8. Zhao Y, Liu H, Wang R, Wu C. Interactions between dicyandiamide and periphytic biofilms in paddy soils and subsequent effects on nitrogen cycling. *Sci Total Environ.* 2020; 718: 137417. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137417.
9. 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.
10. Du J, Liu X, Zhang J, Liu Y, Zhu E, Che G, Jia M. Facile synthesis of a polycatenane compound based on Ag-triazole complexes and phosphomolybdic acid for the catalytic epoxidation of olefins with molecular oxygen. *Catalysts.* 2019; 9: 568. doi: 10.3390/catal9070568.
11. Bindia Devi RK, Pramodini Devi S, Hemakumar Singh RK. Synthesis, characterization and DNA interaction study of a new oxovanadium (IV) complex containing acetylacetonone and dicyandiamide as ligands. *Spectrosc Lett.* 2012; 45(2): 93-103. doi: 10.1080/00387010.2011.603791.
12. Hassen S, Arfaoui Y, Steenhaut T, Filinchuk Y, Klein A, Chebbi H. A cationic Co(II) coordination polymer $[\text{Co}(\mu\text{-L})(\mu\text{-Cl})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ with the 4-amino-4H-1,2,4-triazole ligand: structure, thermal behavior, and antimicrobial activity. *Inorg Chim Acta.* 2023; 557: 121664. doi: 10.1016/j.ica.2023.121664.
13. Zhang B, Liu SH. Thermal stability assessment of 4-amino-1,2,4-triazole picrate using thermal analysis method. *J Therm Anal Calorim.* 2020; 139: 2155-2163. doi: 10.1007/s10973-019-08614-w.
14. Jimenez-Calvo P. *Synthesis, characterization, and performance of g-C₃N₄ based materials decorated with Au nanoparticles for (photo) catalytic applications.* Strasbourg: Universite de Strasbourg; 2019. 324 p.