

ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»
МІНІСТЕРСТВА ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ НАУКИ І ТЕХНОЛОГІЙ
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»
МІНІСТЕРСТВА ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

МАЛООК МАКСИМ ВАСИЛЬОВИЧ

УДК 631.8

ДИСЕРТАЦІЯ
СИНТЕЗ ІНГІБІТОРІВ НІТРИФІКАЦІЇ НА ОСНОВІ КООРДИНАЦІЙНИХ
СПОЛУК Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II), Fe(II)

10 Природничі науки

102 Хімія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ М. В. Малоок

Науковий керівник: Матросов Олександр Сергійович, кандидат технічних наук,
доцент

Дніпро – 2024

АНОТАЦІЯ

Малоок М. В. Синтез інгібіторів нітрифікації на основі координаційних сполук Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II), Fe(II). – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю «102 Хімія» (галузь знань «10 Природничі науки»). – Український державний університет науки і технологій Навчально-науковий інститут «Український державний хіміко-технологічний університет», МОН України, Дніпро, 2024.

Дисертаційна робота присвячена одержанню інгібіторів нітрифікації (NIs) на основі координаційних сполук (*міді, цинку, кобальту, мангану та заліза*), із наступним дослідженням їх структури, властивостей та біологічної активності.

Розроблена методика синтезу комплексів заданого складу. Отримано координаційні сполуки Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} із різною кількістю та співвідношенням лігандів – 4-аміно-1,2,4-триазолу (ATC) та диціандіаміду (DCD). Проаналізований вихід кожної із цих речовин.

Досліджено їх фізико-хімічні властивості: термічна поведінка; розчинність у воді та розчинах КАС-28 (*насичений розчин карбамід-аміачної селітри з 28 % азоту*). Визначений вміст у речовинах комплексоутворювача.

Зареєстровано та проаналізовано ІЧ-спектри комплексів. Встановлено, що приєднання 4-аміно-1,2,4-триазолу проходить бідентантно – до двох атомів металу через атоми N_1 та N_2 (*1, 2-координація*). Приєднання диціандіаміду до металів проходить по групі $\text{C}=\text{NH}$ або $\text{C}\equiv\text{N}$ при однаковій вірогідності. Значне зменшення піків поглинання в діапазоні $2150\text{--}2250\text{ см}^{-1}$, що характерні для DCD вказує саме на координацію по групі $\text{C}\equiv\text{N}$.

Досліджено потенціометричним методом за допомогою іон-селективних електродів вплив дослідних речовин на обидві фази нітрифікації. Показана динамічна зміна кількості іонів NH_4^+ та NO_3^- у дослідних зразках. Приведений розрахунок показників: збереження амоній-катионів (ЗА); накопичення нітрат-

аніонів (*НН*); швидкості нітрифікації (*ШН*) та ступеня пригнічення нітрифікації (*СПН*). Виявлено, що комплекси із передбаченою емпіричною формулою $[E(ATC)_2(DCD)(H_2O)]SO_4$ мають найбільшу активність. Це підтверджено найменшою швидкістю утворення нітрат-аніонів у ґрунті при максимальному ступені пригнічення нітрифікації.

Актуальність проведеного дослідження полягає в отриманні групи речовин з біологічною активністю по відношенню до нітрифікуючих бактерій.

Необмежений розвиток нітрифікуючих бактерій, наприклад *Nitrosomonas* та *Nitrobacter*, спричиняє зростання швидкості нітрифікації. Вплив інгібіторів направлений на пригнічення дії цих мікроорганізмів, шляхом прямої дії по зниженню швидкості біологічних процесів. В результаті збільшується термін доступності для рослин, амонійної форми добрива. Це збільшить врожайність сільськогосподарських культур за рахунок того, що ця форма фіксується ґрунтом і не вимивається із зони досяжності кореневої системи. Додатково зменшиться екологічний ризик забруднення навколишнього середовища.

Таким, чином зменшиться вимивання нітратної форми азоту, яка забруднює річкові і озерні води та зменшиться рівень накопичення її у сільськогосподарській продукції. Виробництво інгібіторів нітрифікації з більшою активністю зменшить витрати на вирощування рослин та забезпечить ринок новими, більш ефективними препаратами у майбутньому.

Дисертаційна робота складається із: вступу; огляду літератури; матеріалів, методів та засобів досліджень; шести експериментальних розділів, що стосувались отриманню та дослідженню властивостей інгібіторів нітрифікації.

У першому розділі дисертації проведено огляд науково-дослідних робіт, що стосувались вирішенню проблеми непродуктивного використання азотних добрив. Розглянуті способи їх застосування в аграрному секторі. Зібрана інформація щодо ефективності азотних добрив та досліджена можливість пролонгації їх дії через застосування інгібіторів нітрифікації. Виявлена доцільність залучення, як лігандів найбільш досліджених та ефективних комерційних інгібіторів нітрифікації, а саме 4-аміно-1,2,4-триазолу та

диціандіаміду. Також встановлено, що деякі метали мають інгібуючий вплив на процеси нітрифікації. Присутність їх у комплексі може стати додатковим інструментом збільшення врожайності. З літературного огляду виявлена потреба в мікроелементах для найбільш поширених сільськогосподарських культур. Це дасть змогу сформувати композиції інгібіторів нітрифікації враховуючи цю потребу.

У роботі застосовано: термічні дослідження; потенціометричні методи аналізу; ІЧ-спектроскопія; лабораторні та мікропольові дослідження біологічної активності; стандартні статистичні методи з використанням «*Microsoft Excel, 2010*».

Повний опис цих методів був наведений у другому розділі «Матеріали. Методи та засоби дослідження». В цьому розділі була сформована методика синтезу дослідних речовин. Для синтезу необхідного складу комплексів було обрано кристалогідрати сульфатів металів: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$; $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$; $\text{MnSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$; $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, а в якості лігандів використовувались відомі інгібітори нітрифікації – диціандіамід та 4-аміно-1,2,4-триазол з вмістом основної речовини не менше, як 93 і 95 % відповідно.

Дотримуючись поставленого стехіометричного співвідношення вихідних речовин, вперше був проведений синтез інгібіторів нітрифікації у вигляді координаційних сполук іонів металів: Cu^{2+} ; Zn^{2+} ; Co^{2+} ; Mn^{2+} та Fe^{2+} .

Дослідження термічної поведінки проводилось з використанням дериватографа Q-1500 D системи «*F. Paulik – J. Paulik – L. Erdey*».

Для встановлення біологічної активності, потенціометричним методом проводився аналіз ґрунту на вміст іонів NH_4^+ та NO_3^- з використанням іон-селективних електродів на нітратомірі «*Himram-M*» та потенціометрі «*ЭВ-74*».

Проведено первинні дослідження застосування цих речовин на практиці у польових умовах.

У розділах з третього по сьомий викладені результати цих досліджень, приведені особливості проходження синтезу кожної комплексної сполуки, досліджено структуру та склад речовин. Викладені результати термічних,

титрометричних, потенціометричних методів аналізу та інфрачервоної спектроскопії.

Під час роботи над дослідженням — було виявлено ряд закономірностей:

- збільшення біологічної активності та тривалості дії синтезованих комплексів у порівнянні з оригінальними комерційними препаратами;
- показано, що в залежності від частки 4-аміно-1,2,4-триазолу в комплексних сполуках спостерігається різний вплив на всі параметри нітрифікації;
- зменшення втрати амоній-катионів пропорційне збільшенню частки диціандіаміду.

Отже, можна зробити висновок про вплив співвідношення лігандів на показники нітрифікації — на першу фазу нітрифікації діє краще комплекс із співвідношенням лігандів 1:2 (*ATC:DCD*), а співвідношення 2:1 у складі комплексу має кращу синергію дії на обидві фази.

У восьмому розділі, мікропольовому дослідженні виявлено різний вплив іонів металів на зростання та врожайність кукурудзи сорту «ДБ Хотин». Використання комплексів цинку та міді разом з РКД 10-34-0 і карбамідом забезпечує збільшення росту рослин на 8 % у порівнянні з контролем. В свою чергу, залучення цинкового та манганового комплексу разом з цими добривами дає збільшення врожайності кукурудзи на 1,33-1,54 кг/м².

Отже, в результаті виконання дисертаційної роботи вирішено важливе науково-практичне завдання щодо синтезу та застосування інгібіторів нітрифікації на основі координаційних сполук Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} . Всі отримані результати дозволяють стверджувати, що їх застосування несе позитивний вплив на пригнічення нітрифікації. В результаті змінюється кінетика нітрифікації, динаміка втрати та накопичення азотовмісних сполук в ґрунтового середовищі.

Вперше нами було запропоновано нове поєднання у комплексі таких інгібіторів нітрифікації, як 4-аміно-1,2,4-триазол та диціандіамід і експериментально доведено, що синтез таких комплексів із різним

співвідношенням промислових інгібіторів може розширити асортимент наявних на ринку препаратів.

Ключові слова: 4-аміно-1,2,4-триазол, амоній-катіон, біологічна активність, ґрунтові бактерії, диціандіамід, залізо, кобальт, комплексні сполуки, манган, мідь, нітрати, нітрифікація, цинк.

ABSTRACT

Malook M. V. Synthesis of nitrification inhibitors based on coordination compounds Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II), Fe(II). – Qualifying scientific work on the rights of manuscript.

Dissertation for obtaining the scientific degree of Doctor of Philosophy in the specialty «102 Chemistry» (field of knowledge «10 Natural Sciences»). – Ukrainian State University of Science and Technology Educational and Scientific Institute «Ukrainian State Chemical and Technological University», Ministry of Education and Science of Ukraine, Dnipro, 2024.

The dissertation is devoted to the preparation of nitrification inhibitors (NIs) based on coordination compounds (*copper, zinc, cobalt, manganese, and iron*), followed by the study of their structure, properties, and biological activity.

A technique for the synthesis of complexes of a given composition has been developed. Coordination compounds Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} with different amount and ratio of ligands – 4-amino-1,2,4-triazole (ATC) and dicyandiamide (DCD) were obtained. The output of each of these substances was analyzed.

Their physical and chemical properties were studied: thermal behavior; solubility in water and KAS-28 solutions (*a saturated solution of urea-ammonium nitrate with 28% nitrogen*). The content of the complexing agent in the substances is determined.

The IR spectra of the complexes were recorded and analyzed. It was established that the addition of 4-amino-1,2,4-triazole takes place bidentately – to two metal atoms through N_1 and N_2 atoms (*1,2-coordination*). Addition of dicyandiamide to metals takes place along the $\text{C}=\text{NN}$ or $\text{C}\equiv\text{N}$ group with equal probability. A significant decrease in the absorption peaks in the range of $2150\text{--}2250\text{ cm}^{-1}$, characteristic of DCD, indicates precisely the coordination by the $\text{C}\equiv\text{N}$ group.

The effect of the test substances on both phases of nitrification was studied by the potentiometric method using ion-selective electrodes. The dynamic change in the number of NH_4^+ and NO_3^- ions in the experimental samples is shown. The calculation of indicators is given: preservation of ammonium cations (ZA); accumulation of nitrate

anions (*NN*); nitrification rate (*SN*) and degree of nitrification inhibition (*SPN*). It was found that complexes with the predicted empirical formula $[E(ATC)_2(DCD)(H_2O)]SO_4$ have the highest activity. This is confirmed by the lowest rate of formation of nitrate anions in the soil at the maximum degree of inhibition of nitrification.

The relevance of the conducted research lies in the obtained groups of substances with biological activity in relation to nitrifying bacteria.

The unrestricted growth of nitrifying bacteria, such as *Nitrosomonas* and *Nitrobacter*, causes an increase in the rate of nitrification. The effect of inhibitors is aimed at inhibiting the action of these microorganisms, by directly acting to reduce the speed of biological processes. As a result, the period of availability for plants of the ammonium form of fertilizer increases. This will increase the yield of agricultural crops due to the fact that this form is fixed by the soil and is not washed out of the reach of the root system. In addition, the ecological risk of environmental pollution will decrease.

In this way, leaching of the nitrate form, which pollutes river and lake waters, will decrease and the level of its accumulation in agricultural products will decrease. The production of nitrification inhibitors with greater activity will reduce the cost of growing plants and provide the market with new, more effective drugs in the future.

The dissertation consists of: introduction; literature review; research materials, methods and tools; six experimental sections related to obtaining and researching the properties of nitrification inhibitors.

In the first chapter of the dissertation, a review of research works related to solving the problem of unproductive use of nitrogen fertilizers was carried out. Methods of their application in the agricultural sector are considered. Collected information on the effectiveness of nitrogen fertilizers and investigated the possibility of prolonging their action through the use of nitrification inhibitors. The expediency of using, as ligands, the most researched and effective commercial nitrification inhibitors, namely 4-amino-1,2,4-triazole and dicyandiamide, was revealed. It was also established that some metals have an inhibitory effect on nitrification processes. Their presence in the complex can become an additional tool for increasing productivity. The literature review revealed the need for trace elements for the most common agricultural crops.

This will make it possible to form compositions of nitrification inhibitors taking into account this need.

The work uses: thermal research; potentiometric methods of analysis; IR spectroscopy; laboratory and microfield studies of biological activity; standard statistical methods using «*Microsoft Excel, 2010*».

A full description of these methods was given in the second chapter «Materials. Methods and means of research». In this section, the method of synthesis of research substances was formed. Crystal hydrates of metal sulfates were chosen for the synthesis of the required composition of complexes: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$; $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$; $\text{MnSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$; $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, and well-known nitrification inhibitors – dicyandiamide and 4-amino-1,2,4-triazole with the content of the main substance at least 93 and 95%, respectively, were used as ligands.

Adhering to the set stoichiometric ratio of starting substances, the synthesis of nitrification inhibitors in the form of coordination compounds of metal ions: Cu^{2+} ; Zn^{2+} ; Co^{2+} ; Mn^{2+} and Fe^{2+} was carried out for the first time.

The study of thermal behavior was carried out using the Q-1500 D derivatograph of the «*F. Paulik – J. Paulik – L. Erdey*».

To determine the biological activity, the soil was analyzed by the potentiometric method for the content of NH_4^+ and NO_3^- ions using ion-selective electrodes on the nitratometer «*Nitrat-M*» and the potentiometer «*EV-74*».

Primary studies of the application of these substances in practice in field conditions have been conducted.

Chapters three through seven present the results of these studies, present the features of the synthesis of each complex compound, and examine the structure and composition of substances. The results of thermal, titrimetric, potentiometric methods of analysis and infrared spectroscopy are presented.

During the work on the research, a number of regularities were discovered:

- increase in biological activity and duration of action of synthesized complexes in comparison with original commercial drugs;

- it is shown that depending on the proportion of 4-amino-1,2,4-triazole in complex compounds, there is a different effect on all parameters of nitrification;
- the decrease in the loss of ammonium cations is proportional to the increase in the proportion of dicyandiamide.

So, we can conclude about the influence of the ratio of ligands on nitrification indicators – the complex with the ratio of ligands 1:2 (*ATC:DCD*) acts better on the first phase of nitrification, and the ratio 2:1 in the composition of the complex has a better synergy of action on both phases.

In the eighth chapter, a microfield study revealed different effects of metal ions on the growth and yield of corn variety «*DB Khotyn*». The use of zinc and copper complexes together with RKD 10-34-0 and urea provides an increase in plant growth by 8 % compared to the control. In turn, the involvement of zinc and manganese complex together with these fertilizers increases the yield of corn by 1,33-1,54 kg/m².

So, as a result of the dissertation, an important scientific and practical task was solved regarding the synthesis and application of nitrification inhibitors based on coordination compounds Cu²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺. All the obtained results allow us to state that their use has a positive effect on the inhibition of nitrification. As a result, the kinetics of nitrification, the dynamics of loss and accumulation of nitrogen-containing compounds in the soil environment change.

For the first time, we proposed a new combination in a complex of such nitrification inhibitors as 4-amino-1,2,4-triazole and dicyandiamide and experimentally proved that the synthesis of such complexes with different ratios of industrial inhibitors can expand the range of drugs available on the market.

Keywords: 4-amino-1,2,4-triazole, ammonium cation, biological activity, soil bacteria, dicyandiamide, iron, cobalt, complex compounds, manganese, copper, nitrates, nitrification, zinc.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. Малоок М.В., Матросов О.С., Рула І.В. Комплексні сполуки цинку(II) як інгібітори нітрифікації // Питання хімії та хімічної технології. – 2023. – № 6. – С. 129-139. doi.org/10.32434/0321-4095-2023-151-6-129-139.

(Здобувачем проведений синтез чотирьох дослідних речовин із різним співвідношенням лігандів (4-аміно-1,2,4-триазолу та диціандіаміду). Стандартними методами досліджено термічну поведінку та розчинність комплексів у воді та розчинах КАС-28. За допомогою ІЧ-спектрів встановлений спосіб приєднання лігандів до цинку. Досліджена біологічна активність нових інгібіторів, проведений аналіз літературних джерел, прийнята основна участь у підготовці рукопису статті);

2. Нові інгібітори нітрифікації на основі комплексних сполук міді(II) / М.В. Малоок, О.С. Матросов, С.М. Крамарьов, О.В. Штеменко // Питання хімії та хімічної технології. – 2023. – № 3. – С. 94-102. doi.org/10.32434/0321-4095-2023-148-3-94-102.

(Здобувачем отримано чотири мідні комплекси різного складу, встановлені деякі фізико-хімічні властивості – термічну поведінку та розчинність комплексів, запропонований спосіб координації лігандів до Cu^{2+} по ІЧ-спектрах, встановлено біологічну активність синтезованих комплексних сполук, прийнята основна участь у підборі літературних джерел та підготовці рукопису статті);

3. Малоок М.В., Матросов О.С., Штеменко О.В. Нові інгібітори нітрифікації на основі комплексних сполук купруму // Тези XI Міжнародної науково-практичної конференції «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології». – Київ: «НУХТ». – 2022. – С. 81-82.

(Здобувачем виконано експериментальну частину дослідження, пошук, систематизацію і огляд науково-технічної літератури за темою публікації та підготовано тези доповідей);

4. Перспектива використання інгібіторів нітрифікації для зменшення непродуктивних втрат азоту в посівах озимих зернових колосових

культур / С.М. Крамарьов, О.М. Чупіков, К.О. Хорошун, Г.О. Петрушина, М.В. Малоок, О.С. Матросов // Тези II Міжнародної наукової конференції «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2023». – Дніпро: «Середняк Т.К.». – 2023. – С. 104-107.

(Здобувачем виконано експериментальну частину дослідження, що стосувалась властивостей нових інгібіторів нітрифікації на основі комплексних сполук міді);

5. Малоок М.В, Матросов О.С. Розробка нових інгібіторів нітрифікації на основі цинкового бікомплексу з 4-аміно-1,2,4-триазолом та диціандіамідом // Тези XX Української конференції з неорганічної хімії. – Дніпро. – 2018. – С. 65.

(Здобувачем виконано експериментальну частину дослідження, пошук, систематизацію і огляд науково-технічної літератури за темою публікації та підготовлено тези доповідей);

6. Preparation and properties of cobalt-containing nitrification inhibitors / M.V. Malook, O.S. Matrosov, K. Vlasenko, O.V. Kuznetsova // Journal of Chemistry and Technologies. – 2024. – Vol. 32. – No. 2.

(Здобувачем проведений синтез чотирьох дослідних речовин із різним співвідношенням лігандів – 4-аміно-1,2,4-триазолу та диціандіаміду. Досліджено термічну поведінку та розчинність комплексів у воді та розчинах КАС-28. За допомогою ІЧ-спектрів встановлений спосіб приєднання лігандів. Досліджена біологічна активність цих інгібіторів та прийнята основна участь у підготовці рукопису статті).

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	16
ВСТУП.....	17
РОЗДІЛ 1.....	21
ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	21
1.1. Азотні добрива та проблеми їх використання	21
1.2. Інгібітори нітрифікації.....	26
1.2.1. Характеристика 4-аміно-1,2,4-триазолу (АТС)	29
1.2.2. Характеристика диціандіаміду (DCD).....	33
1.3. Характеристика металів інгібіторів нітрифікації	40
Висновки з огляду та вибір напрямку досліджень	43
РОЗДІЛ 2.....	45
МАТЕРІАЛИ. МЕТОДИ ТА ЗАСОБИ ДОСЛІДЖЕНЬ	45
2.1. Характеристика матеріалів.....	45
2.2. Характеристика методів та засобів досліджень	46
2.2.1. Синтез комплексних сполук	46
2.2.2. Визначення розчинності.....	52
2.2.3. Інфрачервона спектроскопія.....	54
2.2.4. Дослідження термічної поведінки.....	55
2.2.5. Встановлення вмісту металу в комплексах.....	56
2.2.6. Визначення біологічної активності.....	59
2.2.7. Мікропольовий дослід.....	63
РОЗДІЛ 3.....	66
КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ ЦИНКУ(II) З АТС ТА DCD	66
3.1. Синтез координаційних сполук цинку(II) з АТС та DCD	66
3.2. Розчинність координаційних сполук цинку(II) з АТС та DCD.....	68
3.3. Інфрачервона спектроскопія координаційних сполук цинку(II) з АТС та DCD.....	69
3.4. Відсотковий вміст цинку(II)	71

3.5. Термічна поведінка координаційних сполук цинку(II) з АТС та DCD	72
3.6. Біологічна активність дослідних сполук цинку(II) з АТС та DCD	76
РОЗДІЛ 4.	81
КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ МІДІ(II) З АТС ТА DCD	81
4.1. Синтез координаційних сполук міді(II) з АТС та DCD	81
4.2. Розчинність координаційних сполук міді(II) з АТС та DCD	82
4.3. Інфрачервона спектроскопія координаційних сполук міді(II) з АТС та DCD	83
4.4. Відсотковий вміст міді(II)	85
4.5. Термічна поведінка координаційних сполук міді(II) з АТС та DCD	86
4.6. Біологічна активність дослідних сполук міді(II) з АТС та DCD	89
РОЗДІЛ 5.	94
КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ КОБАЛЬТУ(II) З АТС ТА DCD	94
5.1. Синтез координаційних сполук кобальту(II) з АТС та DCD	94
5.2. Розчинність координаційних сполук кобальту(II) з АТС та DCD	95
5.3. Інфрачервона спектроскопія координаційних сполук кобальту(II) з АТС та DCD	97
5.4. Відсотковий вміст кобальту(II)	99
5.5. Термічна поведінка координаційних сполук кобальту(II) з АТС та DCD ..	100
5.6. Біологічна активність дослідних сполук кобальту(II) з АТС та DCD	103
РОЗДІЛ 6.	106
КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ МАНГАНУ(II) З АТС ТА DCD	106
6.1. Синтез координаційних сполук мангану(II) з АТС та DCD	106
6.2. Розчинність координаційних сполук мангану(II) з АТС та DCD	107
6.3. Інфрачервона спектроскопія координаційних сполук мангану(II) з АТС та DCD	109
6.4. Відсотковий вміст мангану(II)	110
6.5. Термічна поведінка координаційних сполук мангану(II) з АТС та DCD ...	112
6.6. Біологічна активність дослідних сполук мангану(II) з АТС та DCD	114
РОЗДІЛ 7.	118

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ ЗАЛІЗА(II) З АТС ТА DCD.....	118
7.1. Синтез координаційних сполук заліза(II) з АТС та DCD	118
7.2. Розчинність координаційних сполук заліза(II) з АТС та DCD	119
7.3. Відсотковий вміст заліза(II)	121
7.4. Термічна поведінка координаційних сполук заліза(II) з АТС та DCD	122
7.5. Біологічна активність дослідних сполук заліза(II) з АТС та DCD	123
РОЗДІЛ 8.	126
МІКРОПОЛЬОВИЙ ДОСЛІД.....	126
8.1. Результати мікропольового дослідження.....	126
ВИСНОВОК.....	130
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	132
ДОДАТОК А.....	144
ДОДАТОК Б	145

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

ЗА – збереження амоній-катионів

КАС – розчин карбамід-аміачної селітри

КАС-28 – розчин карбамід-аміачної селітри з вмістом азоту 28 %

НН – накопичення нітрат-аніонів

РКД – рідкі комплексні добрива

СПН – ступінь пригнічення нітрифікації

ШН – швидкість нітрифікації

АТС – 4-аміно-1,2,4-триазол

DCD – диціандіамід

NIs – інгібітори нітрифікації

ВСТУП

Актуальність теми.

В сільському господарстві активно використовуються азотні добрива, які дозволяють підвищити врожайність рослин. Щорічно у всіх розвинутих країнах зростає їх виробництво та використання.

Нажаль, ефективність азотних добрив істотно знижена через неконтрольоване протікання нітрифікації. Цей процес обумовлений життєдіяльністю ґрунтових бактерій. В результаті збільшуються втрати добрив за рахунок вимивання нітрат-аніонів з родючого шару ґрунту та утворення газоподібних сполук. Їхнє надмірне накопичення призводить до забруднення ґрунтових, річкових та озерних вод, а у рослинній продукції, в свою чергу, негативно впливає на тварин і людину. Тому, для усунення втрат добрив та зменшення негативного впливу на людину доцільно застосовувати інгібітори нітрифікації (*NIs*).

Даний напрямок актуальний у світовій практиці та з часом все більше буде розвиватись. Лідируюче місце по кількості досліджень його у світі займають такі країни, як США, Японія та Китай. Україна, як аграрна держава, ніяк не представлена у науковій роботі в цьому напрямку, що стало додатковою причиною початку цієї роботи з метою впровадження цього напрямку на нашій території.

У світі існує великий асортимент препаратів – інгібіторів нітрифікації. Майже всі вони органічні сполуки.

З літературних джерел також відомо, що деякі метали мають інгібуючу активність по відношенню до ґрунтових бактерій тому, на наш погляд, доцільно синтезувати комплексні сполуки в складі яких будуть комплексоутворювачі – іони металів (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}) та біологічно активні ліганди. У такому випадку може проявитись ефект синергізму і ефективність таких інгібіторів нітрифікації буде вища. До того ж, після деструкції комплексу, метали можуть бути використані рослиною, як мікродобриво.

Мета і завдання дослідження.

Мета дисертаційної роботи полягає в синтезі нових інгібіторів нітрифікації на основі координаційних сполук Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} та Fe^{2+} . Дослідження їх структури, властивостей та біологічної активності.

Реалізація поставленої мети передбачає вирішення наступних задач:

- провести огляд літератури для формування основного напрямку та постулатів дослідження;
- визначити основні методи дослідження, алгоритм їх проведення та необхідну кількість матеріалів для їх реалізації;
- розробити методику синтезу та отримати на її основі дослідні речовини;
- дослідити їх структуру та властивості при залученні різних фізико-хімічних методів аналізу;
- здійснити лабораторні та мікропольові дослідження біологічної активності речовин;
- визначити всі основні залежності та зробити відповідні висновки.

Об'єкт досліджень – інгібітори нітрифікації на основі координаційних сполук Cu(II) , Zn(II) , Co(II) , Mn(II) , Fe(II) .

Предмет досліджень – отримання та властивості нових інгібіторів нітрифікації.

Методи досліджень – дериватографічні, титрометричні, потенціометричні методи аналізу, ІЧ-спектроскопія, мікропольові дослідження та стандартні статистичні методи з використанням «*Microsoft Excel, 2010*».

Зв'язок роботи з науковими планами, темами.

Дисертаційна робота виконана відповідно до планів науково-дослідних робіт Українського державного університету науки і технологій Навчально-наукового інституту «Український державний хіміко-технологічний університет».

Наукова новизна:

1. Теоретично обґрунтована та експериментально підтверджена можливість отримання нових комплексних сполук Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} з 4-аміно-1,2,4-триазолом (ATC) і диціандіамідом (DCD).

2. Проведене дослідження структури, хімічного складу та фізико-хімічних властивостей отриманих комплексних сполук.
3. Встановлена можливість застосування їх, як інгібіторів нітрифікації.
4. Досліджена біологічна активність одержаних речовин в лабораторних та польових умовах.

Практичне значення одержаних результатів:

1. Розширено асортимент інгібіторів нітрифікації для застосування в сільському господарстві.
2. Розроблений алгоритм отримання нових інгібіторів нітрифікації.
3. Розроблені рекомендації, впровадження яких вплине на зниження собівартості сільськогосподарської продукції через зменшення норм внесення та можливо відмову від багаторазових внесень.
4. Поліпшення екологічного стану за рахунок зменшення газоподібних викидів, що руйнують озоновий шар.
5. Зменшення накопичення нітрат-аніонів у сільськогосподарській продукції та навколишньому середовищі.

Особистий внесок здобувача.

Наукові результати, викладені у дисертаційній роботі, одержані особисто Малооком Максимом Васильовичем, який брав участь у всіх етапах роботи:

- в аналізі науково-технічної літератури;
- плануванні експериментальних досліджень;
- обробці та узагальненню наукових результатів;
- проведенні випробувань;
- формулюванні та обґрунтуванні висновків, положень наукової новизни.

Автором виконаний комплекс експериментальних досліджень з синтезу комплексних сполук, дослідження їх структури та хімічного складу різними фізико-хімічними методами аналізу, визначення їх біологічної активності в ґрунтовому середовищі. Дослідження біологічної активності та обробка результатів досліджень, здійснено безпосередньо здобувачем. Здобувачеві належать основні ідеї опублікованих робіт.

Визначення завдань та обговорення результатів досліджень виконано спільно з науковим керівником, к.т.н., доцентом Матросовим Олександром Сергійовичем.

Апробація матеріалів дисертації.

Результати дисертаційної роботи представлені на наукових конференціях, а саме: обласному конкурсі проектів «Молоді вчені» (*Дніпро, 2021 р.*); XI міжнародній науково-практичній конференція «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології» (*Київ, 2022 р.*); II міжнародній науковій конференції «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2023» (*Дніпро, 2023 р.*).

Раніше було представлено деякі результати на XX Українській конференції з неорганічної хімії (*Дніпро, 2018 р.*) та всеукраїнському конкурсі студентських наукових робіт зі спеціальності «Біотехнологія та біоінженерія» (*Львів, 2019 р.*).

Публікації.

За результатами досліджень опубліковано 6 наукових праць, із яких: три статті у наукових журналах, що входять до наукометричної бази даних *Scopus* у другому, третьому та шостому кварталі; три тези доповідей у вітчизняних і міжнародних конференцій.

Структура та обсяг дисертації.

Дисертаційна робота складається із анотації на двох мовах, вступу, восьми розділів, висновків, списку використаних джерел (94 найменування), двох додатків на 2 сторінках, містить 84 рисунки, 47 таблиці. Загальний обсяг дисертації – 145 сторінок.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Інгібітори нітрифікації – це група речовин різних класів, які проявляють біологічну активність по відношенню до ґрунтових мікроорганізмів, що беруть участь у процесі нітрифікації.

В англomовних країнах прийнято називати цю груп речовин *nitrification inhibitors*.

Дія більшості цих інгібіторів направлена на тимчасове пригнічення життєдіяльності бактерій родів *Nitrosomonas* та *Nitrobacter* [1].

Ця їх характеристика дуже важлива для аграрного сектору.

Слід враховувати, що населення планети невпинно зростає, а так зростає і необхідність у харчових продуктах. Тому, щорічно у всіх розвинутих країнах зростає виробництво та використання азотних добрив.

Нажаль ефективність внесених азотних добрив знаходиться в межах 50-70 %, через неконтрольоване протікання нітрифікації у ґрунтовому середовищі. Тому, для отримання необхідної кількості сільськогосподарської продукції проводиться додаткове внесення добрив. Це не тільки збільшує економічні витрати на виробництво, а і спричиняє екологічні проблеми через збільшене вимивання нітрит- та нітрат-аніонних сполук в систему ґрунтових вод [2].

Рішенням цієї проблеми є отримання та застосування нових інгібіторів нітрифікації, які матимуть вищу ефективність. При цьому може бути знижена собівартість сільськогосподарської продукції через оптимізацію внесення добрив.

1.1. Азотні добрива та проблеми їх використання

Одним із найважливіших наукових відкритті 20 століття є процес «*Haber-Bosch*», який перетворює атмосферний азот на зв'язаний, що може бути використано для виробництва добрив таких, як:

- амофос ($NH_4H_2PO_4$);

- карбамід ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$);
- розчину карбамід-аміачної селітри (КАС);
- сульфату амонію ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) та нітрату кальцію ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) (рис. 1.1) [3].

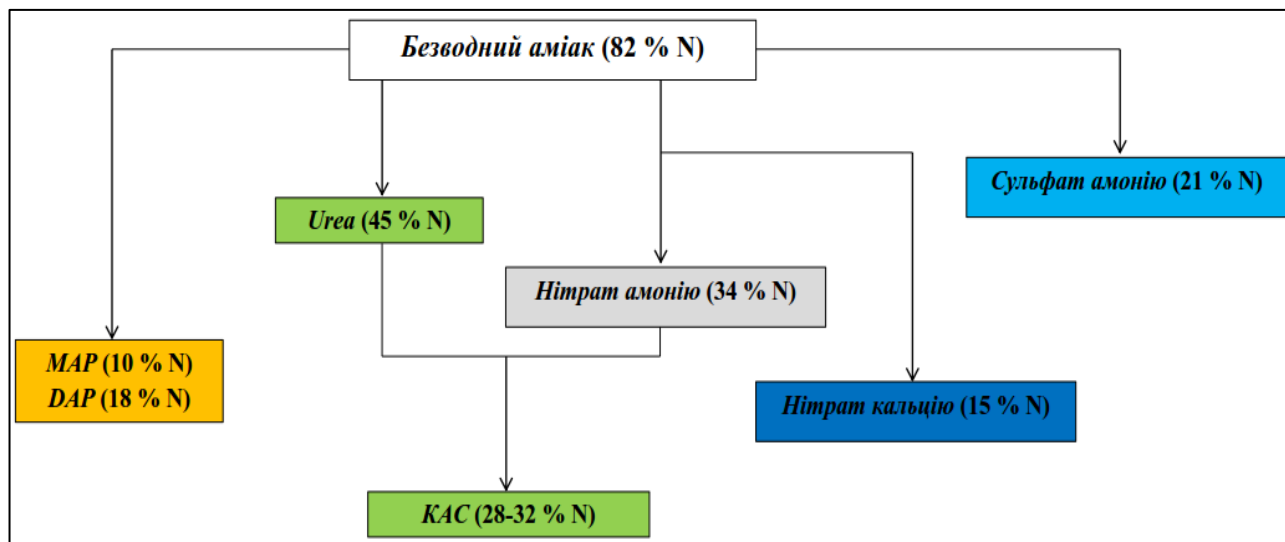


Рисунок 1.1 – Азотні добрива

Серед азотних добрив, карбамід займає лідируюче місце на ринку. Основним його обмеженням є випаровування аміаку, яке може призвести до серйозних втрат азоту. Альтернативним азотним добривом є нітрат амонію. Незважаючи на те, що різні дослідження показали його потенціал використання для росту рослин, він є дорожчим за інші добрива та може бути надзвичайно небезпечним [4, 5].

Найбільш безпечною є суміш нітрату амонію, карбаміду та води яка отримала торгову назву КАС (28-32 % азоту) – це рідке добриво, що привертає до себе увагу, через: безпечність у використанні; зручність при змішуванні з іншими препаратами; легкість застосовування. КАС теж можна модифікувати іншими препаратами, що забезпечує його більшу ефективність. На основі цих добрив проходить приготування подвійних та потрійних рідких тукоsumішей. До того ж, на сьогодні фермерські господарства мають достатню кількість обладнання для внесення рідких добрив у ґрунт [3, 6].

Система внесення азотних добрив у сільському господарстві формує баланс азоту в ґрунті, який суттєво впливає на ступінь забруднення навколишнього середовища. Надходження азоту має вирішальне значення для досягнення агрономічної продуктивності [7].

Управління внесенням азотних добрив дуже складний процес, через багато факторів, які впливають на азот у добриві після його внесення.

Найбільше занепокоєння викликає втрата азоту через випаровування аміаку, нітрифікацію та денітрифікацію. Хімічно можна описати схему втрати азоту, а також кроки управління для його збереження (рис. 1.2) [8].

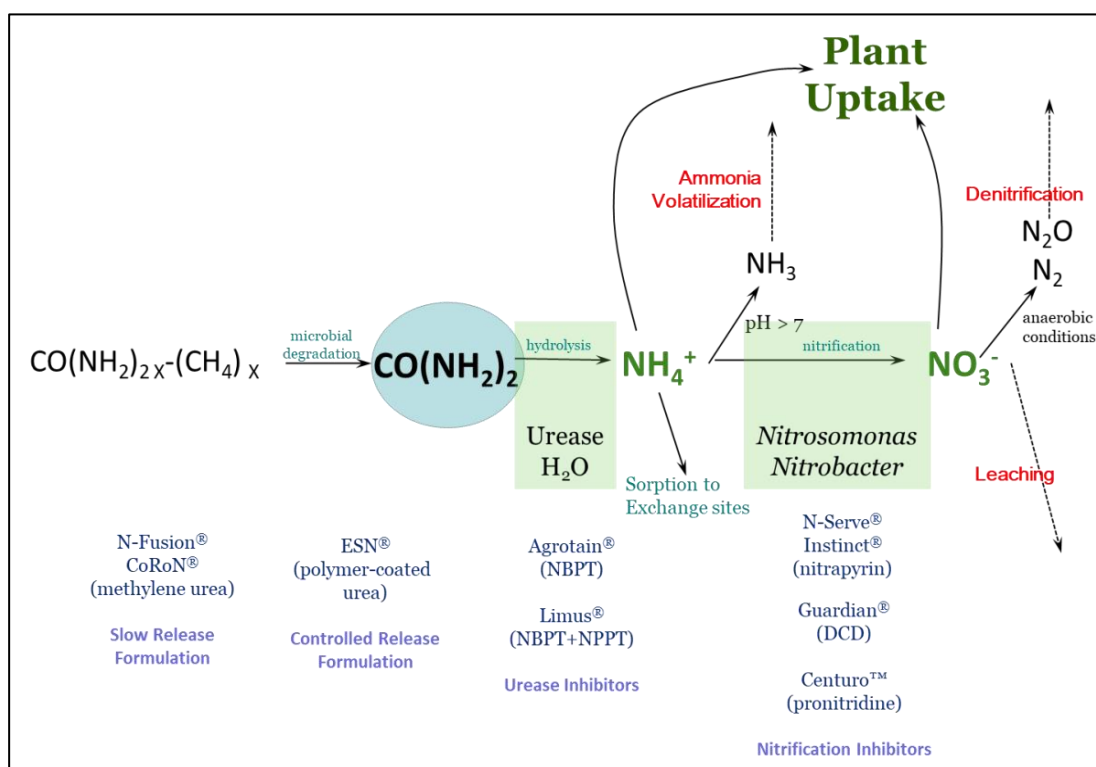


Рисунок 1.2 – Шляхи та варіанти управління для зменшення ризику втрати азоту

Добрива, в більшості, втрачають свою ефективність в навколишньому середовищі через процес нітрифікації.

Нітрифікація – це етап біогеохімічного кругообігу азоту, під час якого проходить спочатку нітрифікація (окислення амонію-катіону до нітрит-аніону), а далі нітрування (окислення нітрит-аніону до нітрат-аніону) [9].

Основа нітрифікації представлена послідовною дією мікроорганізмів. Нітрифікацію здійснюють роди бактерій *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrospira*, *Nitrosolobus*, *Nitrosovibrio*, а нітрування – *Nitrobacter*, *Nitrospira*, *Nitrococcus* (рис. 1.3) [10, 11].

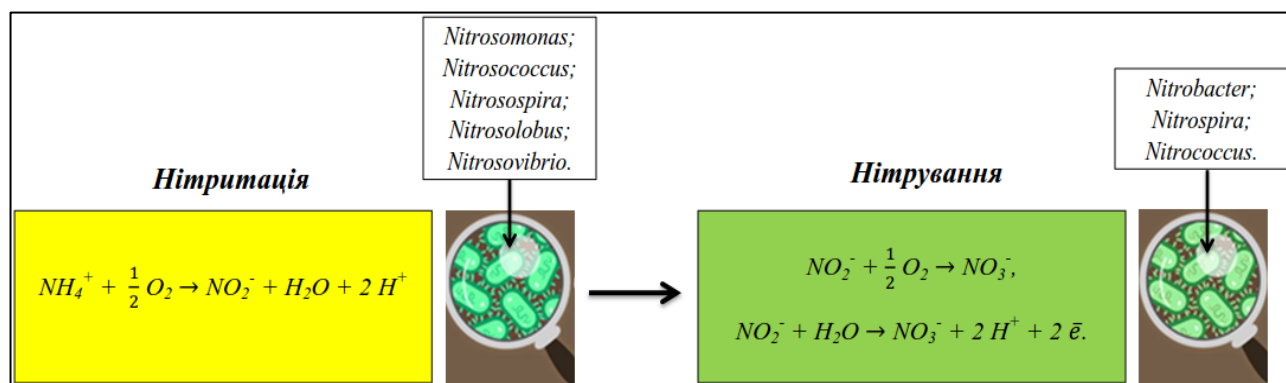


Рисунок 1.3 – Схема проходження нітрифікації

Вони здійснюють ці важливі процеси у різних екосистемах, накопичення сполук азоту в ґрунтах та утворення мінералів (табл. 1.1) [12].

Таблиця 1.1 – Характеристика мікроорганізмів, що здійснюють процес нітрифікації

Фаза нітрифікації	Рід	Характеристика	Представник
1	2	3	4
I	<i>Nitrosomonas</i>	Бактерії морської та прісної води, ґрунту, що здатні асимілювати органічні сполуки та використовувати, як джерела аміаку – $CO(NH_2)_2$.	<i>Nitrosomonas europaea</i>
	<i>Nitrosococcus</i>	Мікроорганізми морських водоем та ґрунту, що асимілюють органічні речовини у невеликій кількості.	<i>Nitrosococcus nitrosus</i>
	<i>Nitrospira</i>	Бактерії ґрунту та прісної води, які здатні використовувати $CO(NH_2)_2$.	<i>Nitrospira briensis</i>
	<i>Nitrosolobus</i>	Ґрунтові мікроорганізми, що асимілюють органічні сполуки у невеликій кількості.	<i>Nitrosolobus multiformis</i>
	<i>Nitrosovibrio</i>	Бактерії ґрунту, що використовують у якості джерела аміаку – $CO(NH_2)_2$ та асимілюють органічні сполуки у невеликих кількостях.	<i>Nitrosovibrio tenuis</i>

Продовження таблиці 1.1

1	2	3	4
II	<i>Nitrobacter</i>	Бактерії з основним джерелом енергії нітрит-аніоном. Розповсюджений в океанах.	<i>Nitrobacter winogradskyi</i>
	<i>Nitrospira</i>	Нітрит-окисляючі бактерії, що зазвичай знаходяться у прісній або морській воді.	<i>Nitrospira marina</i>
	<i>Nitrococcus</i>	Мікроорганізми, що знаходяться у морській воді.	<i>Nitrococcus mobilis</i>

При неконтрольованій нітрифікації утворюються газоподібні викиди, сполуки нітрит- та нітрат-аніонів які вимиваються із ґрунту. Це спричиняє зниження врожайності рослин та викликає різні екологічні проблеми [13].

Найбільш перспективним рішенням цієї проблеми є застосування інгібіторів нітрифікації при внесенні азотних добрив, виробництво яких з кожним роком зростає.

Динаміка застосування азотних добрив розглянута, на прикладі США, що є четвертим у світі їх виробником (рис. 1.4) [3].

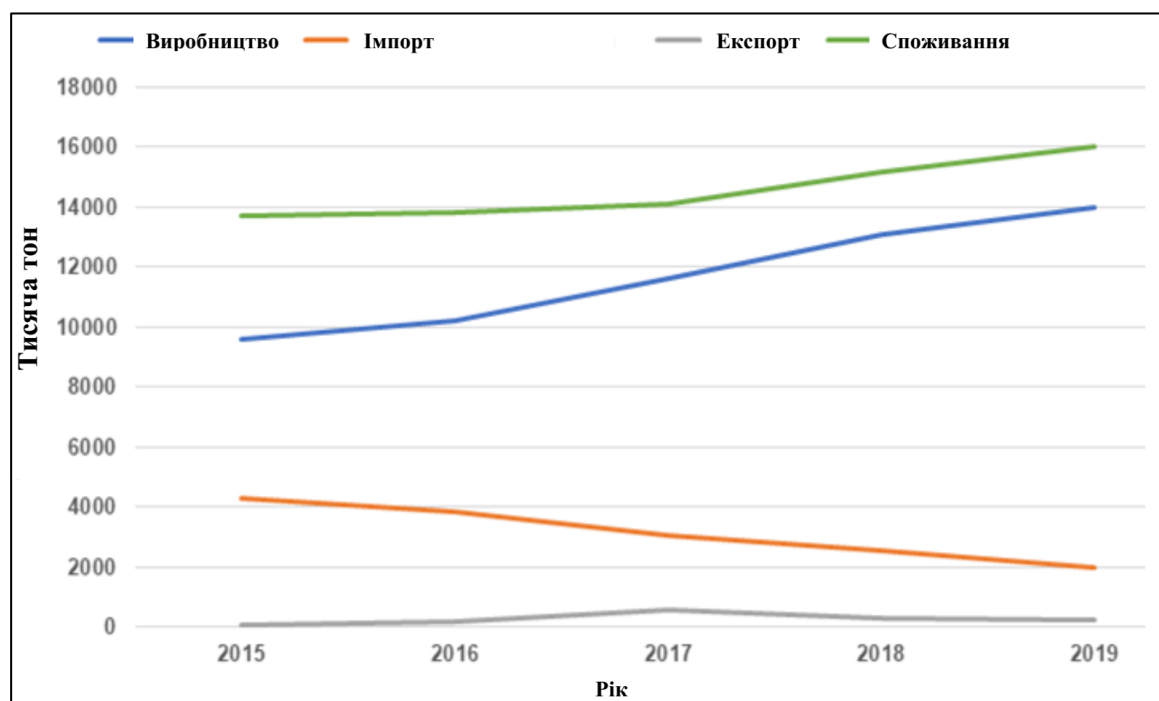


Рисунок 1.4 – Виробництво та використання аміаку в США за 2015-2019 рік

Як, видно за 2015-2019 рік виробництво тільки аміаку було збільшено, з метою виробництва азотних добрив.

Обсяг власного виробництва добрив США великий, але повністю не може задовольнити усі потреби, тому зростає виробництво та імпорту азотних добрив.

По даним за 2019 рік в Україні спостерігалось зростання виробництва азотних добрив (аміачна селітра, карбамід, КАС) на 77-87 %. Річне споживання аміачної селітри становило більше 2 млн. тон, а КАС – 900 тис. тон [14].

Попит на модифікацію добрива інгібіторами нітрифікації збільшується, тому, що застосування їх є основною стратегією підвищення ефективності засвоєння азоту в системах землеробства.

1.2. Інгібітори нітрифікації

Дія NIs направлена на пригнічення окислення NH_4^+ до NO_3^- . Одночасне використання добрив та інгібіторів нітрифікації, покращує постачання азоту для потреб рослин, підвищує ефективність його застосування і зменшує втрати.

Механізм, що лежить в основі цього можна представити схемою інгібування окиснення амоній-катіонів диціандіамідом (рис. 1.5) [15, 16].

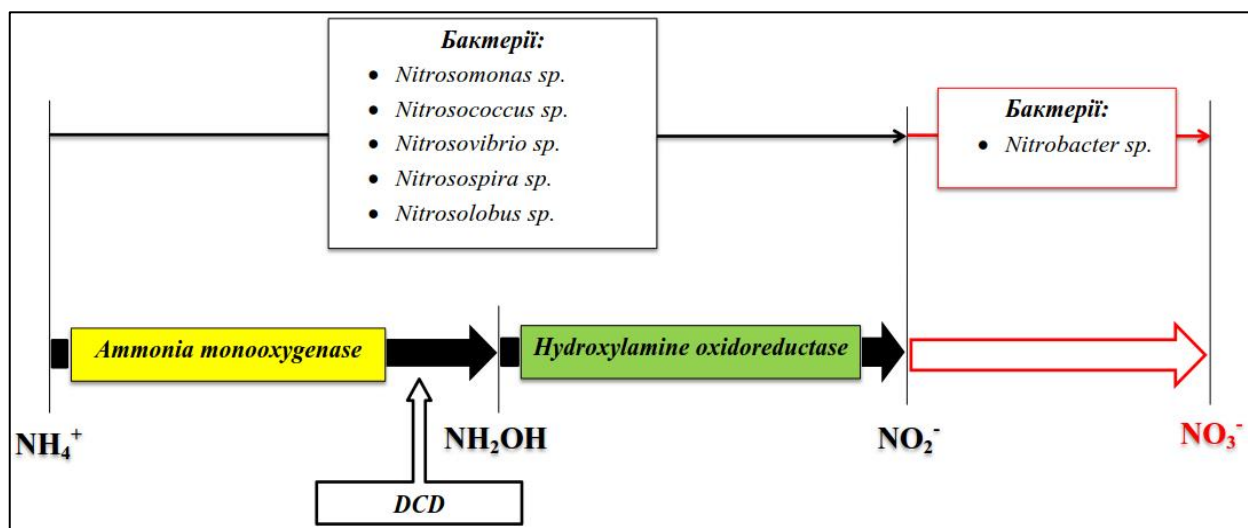


Рисунок 1.5 – Механізм дії інгібіторів нітрифікації

Ряд досліджень протягом 2005-2007 років показують, що при використанні цих речовин, можна досягти зменшення вилугування NO_3^- до 60 %, зменшення викидів N_2O до 70 % та збільшення врожайності пасовищ до 20 % [17].

При цьому коефіцієнт використання азоту добрив рослинами зростає у 1,5-2 рази. Враховуючи це очікується, що ринок інгібіторів нітрифікації разом з інгібіторами уреазы досягне 1855,5 мільйонів доларів США до 2027 року при наявному розподілі доходів від виробництва та залучення NIs (рис. 1.6) [18].

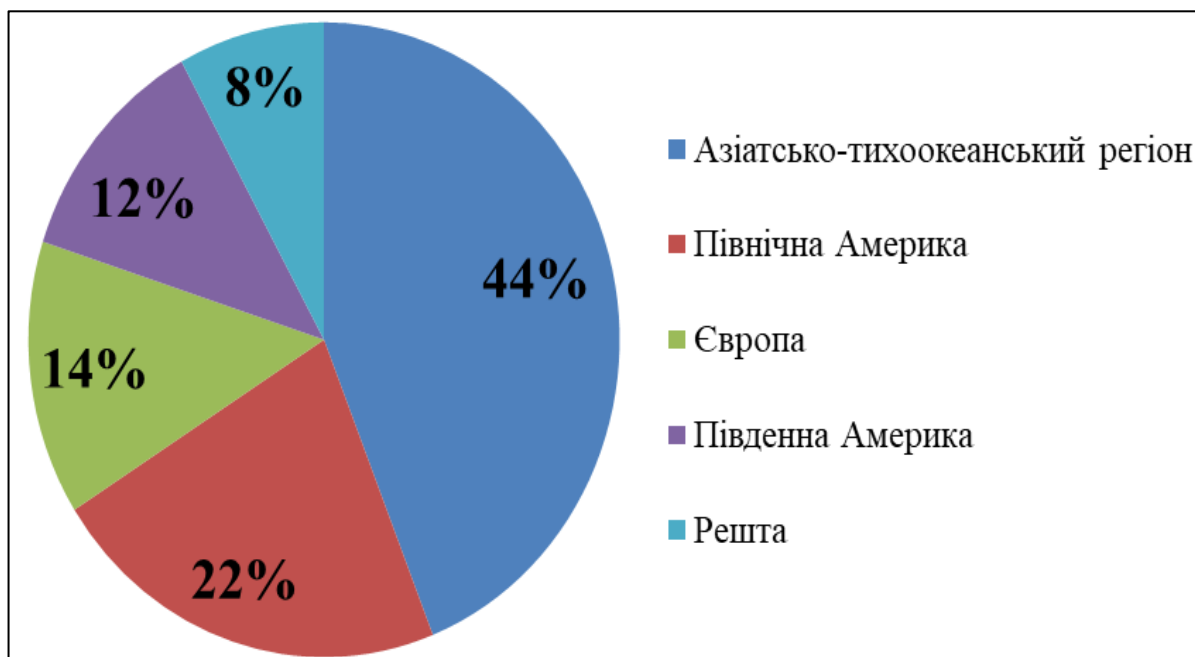


Рисунок 1.6 – Відсоток доходу від інгібіторів нітрифікації

Саме здатність NIs пригнічувати нітрифікацію та запобігати наступній денітрифікації підвищує їх попит у сільськогосподарському секторі. Зростаюче використання нових технологій позитивно вплинуло на розвиток інгібіторів нітрифікації.

Згідно зі звітом Продовольчої та сільськогосподарської організації за 2021 рік виробництво первинних фруктів зросло до 53 %, а овочів до 65 % [18].

Отже, збільшення виробництва сприятиме зростанню та розширенню ринку NIs. Аналізуючи оцінку сукупного темпу росту за 2022-2027 рік можна прогнозувати збільшення доходу від виробництва інгібіторів нітрифікації на 3 %/рік.

Світовий ринок та потреби сільського господарства стимулюють наукову роботу із пошуку нових інгібіторів нітрифікації. Розподіл наукових робіт, що

були апробовані у різних джерелах по цій тематиці за 1996-2022 роки наведені на рисунку 1.7 [19].

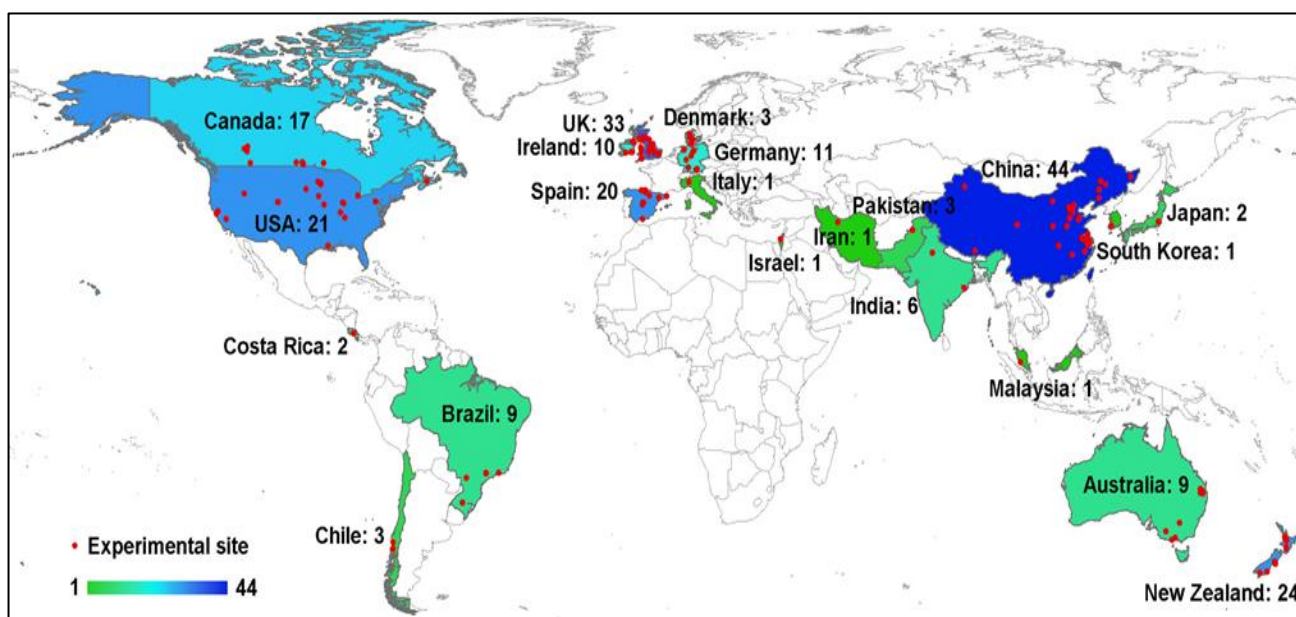


Рисунок 1.7 – Наукові публікації за темою інгібіторів нітрифікації

В цій схемі були враховані дослідження, як польові (*орні землі або пасовища*), так і лабораторні (*оранжереї або інкубаційні*).

За представлений період були зроблені більше 182 публікації з 21 країни. Ці роботи висвітлювали питання, які стосувались інгібіторів нітрифікації, їх комбінації та впливу на випаровування NH_3 , викиди N_2O та врожайність.

Отже, можна стверджувати, що даний напрямок актуальний та з часом все більше буде розвиватись. Можна простежити, що нашій регіон мало залучений у роботі над цією темою.

Міжнародна науково-дослідницька сільськогосподарська компанія «Corteva Agriscience» пропонує українському ринку використовувати NIs для оптимізації ефективного живлення рослин, покращення якості та кількості врожайності сільськогосподарських культур [20].

Все, це разом стало додатковою причиною початку цієї роботи. Одним із завдань було отримання інгібіторів нітрифікації українського виробництва.

На сьогодні найпопулярніші товарні марки інгібіторів нітрифікації, що виробляє США та Японія зображені на рисунку 1.8.

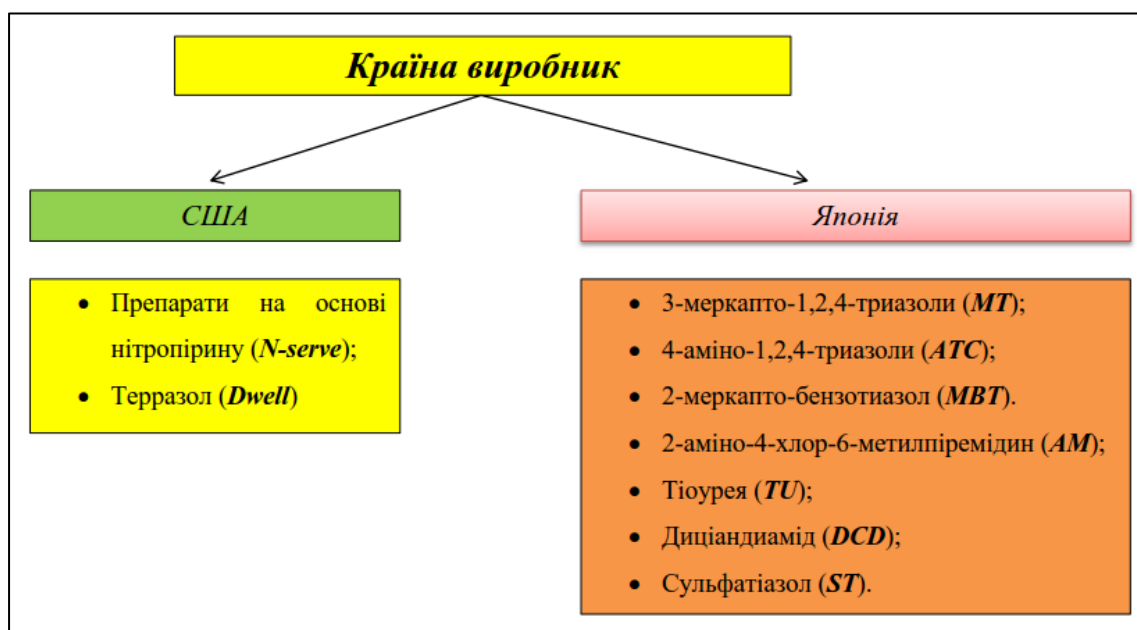


Рисунок 1.8 – Товарні марки інгібіторів нітрифікації

Серед них найбільшу популярність, особливо при додаванні до різних азотних добрив має 4-аміно-1,2,4-триазол та диціандіамід.

Підтверджено для них успішне гальмування нітрифікації, що було показано в численних закордонних дослідженнях із впливом інгібіторів на перетворення азоту в ґрунті.

1.2.1. Характеристика 4-аміно-1,2,4-триазолу (АТС)

4-аміно-1,2,4-триазол або АТС – це кристалічна речовина рожевого кольору, що немає запаху. Добре розчинна у воді (6 г/100 г) та слабо в низькомолекулярних спиртах і ацетоні. Нерозчинна в бензині, ксилолі та ефірі. Молекулярна маса – 84,00 г/моль, містить 66,7 % азоту [21].

Стійка в розчинах карбаміду, тому може бути ведена у нього або його суміші з аміачною селітрою на будь-якій стадії виробництва.

Емпірична формула – $C_2H_4N_4$. Структура та конформація АТС представлена на рисунку 1.9 [22].

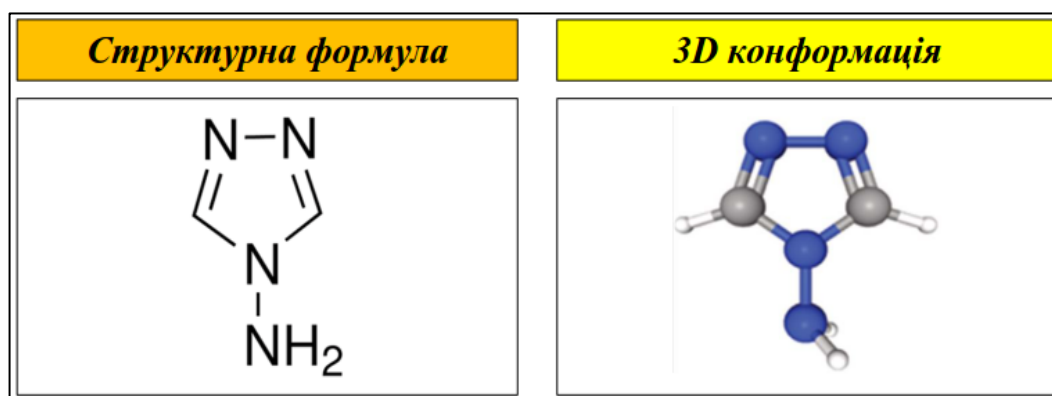


Рисунок 1.9 – Структура 4-аміно-1,2,4-триазолу

Для розшифровки спектрів була використана інформація з літературних джерел, що описують схожі комплексні сполуки.

Інфрачервоний спектр АТС у порівнянні з його комплексною сполукою $\{[Cu(C_2H_4N_4)_3](ClO_4)_2\}_2$ зображений на рисунку 1.10 [23].

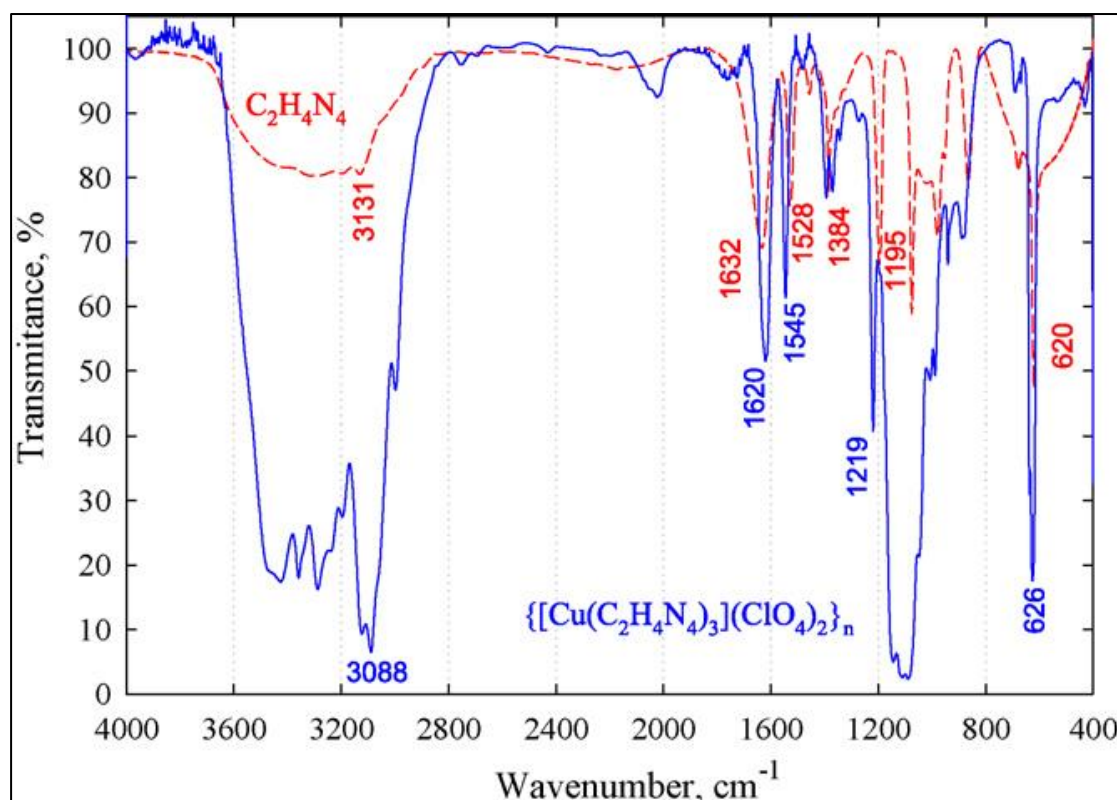


Рисунок 1.10 – ІЧ-спектри 4-аміно-1,2,4-триазолу та $\{[Cu(C_2H_4N_4)_3](ClO_4)_2\}_2$

В комплексі іони міді з'єднані між собою трьома триазольними лігандами (N_1, N_2 містковий режим), а ланцюг Cu^{2+} з потрійним містком оточений у зовнішній зоні аніонами хлорату(VII), тобто реалізується для координаційних сполук – 1,2-координація АТС [23].

Порівняння обох спектрів також допомогло встановити чітку відповідність смуг коливань на спектрі до структурних хімічних груп АТС (табл. 1.2) [23, 24].

Таблиця 1.2 – Коливальні частоти смуг 4-аміно-1,2,4-триазолу

Коливальна частота, cm^{-1}	Структурний елемент
3353-3230	NH_2
3140-3117	C-H
1630	NH_2
1204-1185	N– NH_2
1069	C-H
926-922	NH_2
890-885	C-H
853	NH_2

Відомо з літературних джерел, що початкова температура розкладання вільного 4-аміно-1,2,4-триазолу знаходиться в діапазоні 189-220 °С, а повна втрата маси припадає на діапазон 400-450 °С при різній швидкості нагрівання, що видно на рисунку 1.11 [25].

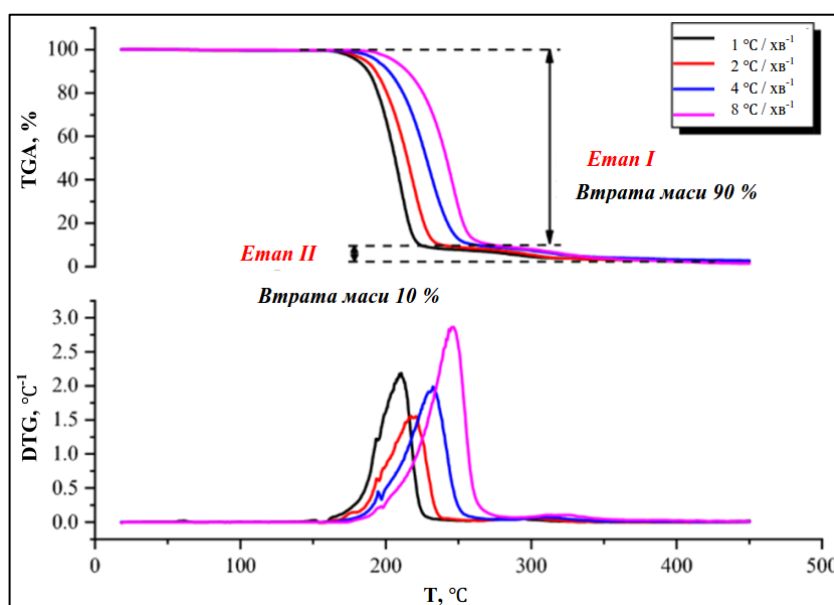


Рисунок 1.11 – Дериватограма розкладання АТС

4-аміно-1,2,4-триазол розкладеться на 10 % протягом 1 доби, якщо температура перевищує 150 °С, а протягом 10 годин при температурі вище 162 °С.

Дериватограма розкладання комплексів АТС істотно відрізняється від дериватограми самого АТС, наприклад у $^{1\infty}[\text{Co}(\mu\text{-L})(\mu\text{-Cl})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, що має певну структуру (рис. 1.12) [26].

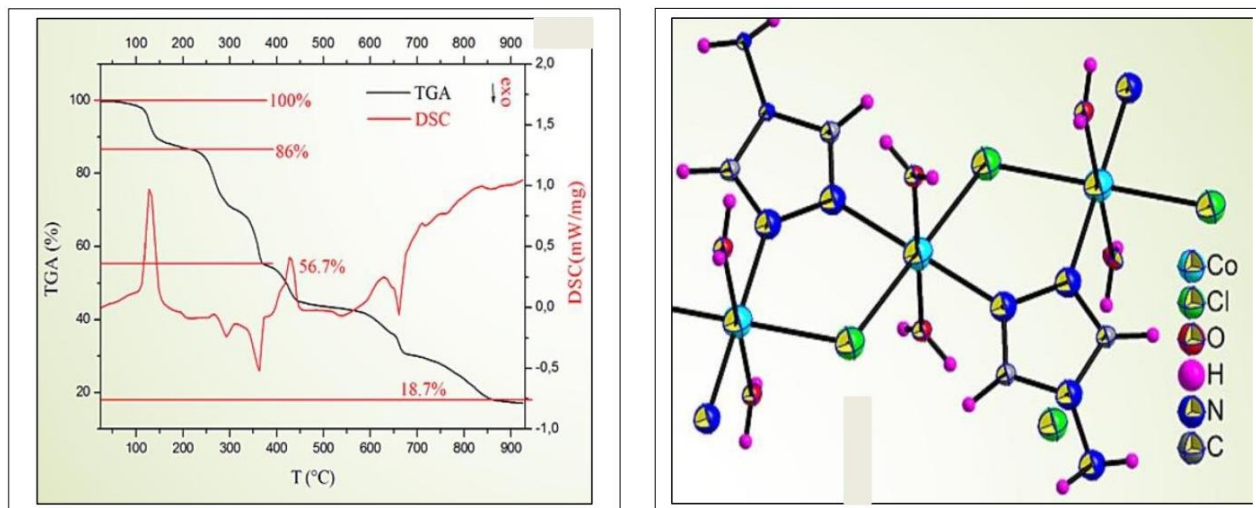


Рисунок 1.12 – Дериватограма розкладання та структура $^{1\infty}[\text{Co}(\mu\text{-L})(\mu\text{-Cl})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$

У даному випадку початок розкладання органічного ліганду – 4-аміно-1,2,4-триазолу проходить при 385 °С і підтверджує різну стійкість речовини від виду комплексу.

Норма застосування АТС для пролонгації дії азотних добрив становить 2 % від кількості азоту. При його застосуванні на 87 % зростає засвоєння азотних форм, до 5 % зменшується вміст нітрат-аніонів у ґрунті, при цьому на 4 % зменшується швидкість нітрифікації.

Його ефективність збільшується при тривалій інкубації. Так, в терміні 20 діб тільки 16 % амоній-катіонів втрачається при використанні 4-аміно-1,2,4-триазолу. Відомо також, що АТС може бути однаково ефективним для культур, які піддаються впливу, як високих (до 35 °С) так, і помірних температур (до 25 °С) ґрунту [27, 28].

1.2.2. Характеристика диціандіаміду (DCD)

Диціандіамід, ціангуанідин або DCD – це кристалічний порошок білого кольору, негігроскопічний та нелеткий, він немає запаху, але йому притаманний специфічний гіркий присмак [29].

Емпірична формула, молекулярна маса та вміст азоту близькі АТС, але інша структурна формула і 3D конформацією (рис. 1.13) [30].

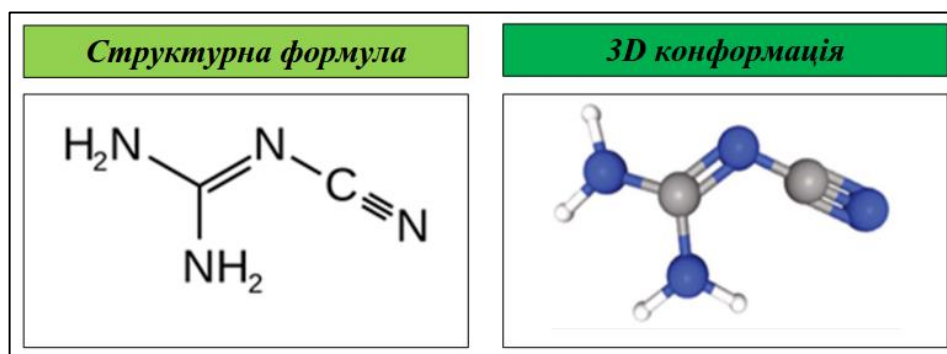


Рисунок 1.13 – Структура DCD

Отримують його з ціанаміду кальцію, який в 25-40 % водному розчині при 80-90 °C та pH = 8-9 утворює ціанамід, що при високій концентрації піддається димеризації. Водорозчинний (4,13 г/100 г), хімічно та термічно стабільний інгібітор, що водиться у склад рідких і твердих добрив. Має певну схему гідролізу (рис. 1.14).

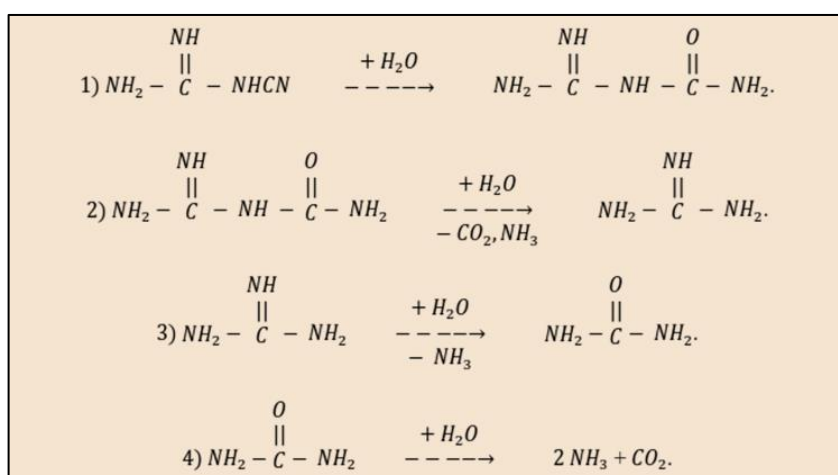


Рисунок 1.14 – Гідроліз диціандіаміду в ґрунті

ІЧ-спектр DCD містить смуг коливань груп NH_2 , NH , $\text{C}\equiv\text{N}$ та $\text{C}=\text{N}$, що характеризують його структуру (рис. 1.15) [31].

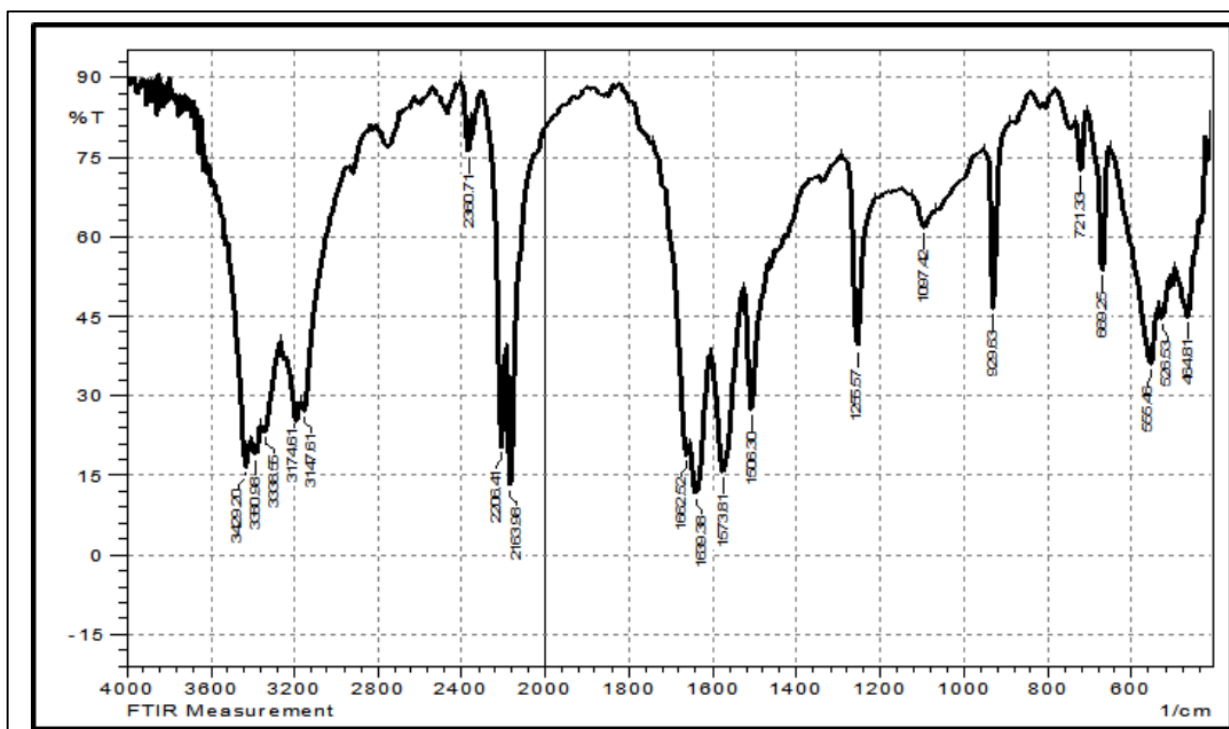


Рисунок 1.15 – ІЧ-спектр диціандіаміду

Відповідність цих груп частотам коливань у чистому DCD та його комплексам, зображена в таблиці 1.3 [31, 32].

Таблиця 1.3 – Смути коливань груп диціандіаміду

Найменування речовини	NH_2	NH	$\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{C}=\text{N}$
DCD	3386-3340 cm^{-1}	3425 cm^{-1}	2214-2163 cm^{-1}	1641-1650 cm^{-1}
$[\text{Ni}(\text{DCD})_2\text{Cl}_2]$	---	3450 cm^{-1}	2187-2227 cm^{-1}	1683 cm^{-1}
$[\text{Ni}(\text{DCD})_2(\text{PPh}_3)_4]\text{Cl}_2$	---	3330 cm^{-1}	2136-2181 cm^{-1}	1640 cm^{-1}
$[\text{Ni}(\text{DCD})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$	---	3319 cm^{-1}	2192-2237 cm^{-1}	1660 cm^{-1}
$[\text{Ni}(\text{DCD})_2(\text{dppm})\text{Cl}_2]$	---	3342 cm^{-1}	2190-2240 cm^{-1}	1677 cm^{-1}
$[\text{Ni}(\text{DCD})_2(\text{dppe})\text{Cl}_2]$	---	3344 cm^{-1}	2196-2243 cm^{-1}	1689 cm^{-1}
$[\text{Ni}(\text{DCD})_2(\text{dppb})\text{Cl}_2]$	---	3330 cm^{-1}	2190-2233 cm^{-1}	1643 cm^{-1}

Представлена інформація дає уявлення про спосіб приєднання цієї речовини до металу через групу $\text{C}\equiv\text{N}$ по наявному зміщенні її смуги від 2163-2206 cm^{-1} до 2187-2227 cm^{-1} [31].

Диціандіамід починає розкладатись при температурі 200-250 °C (рис. 1.16) [33, 34].

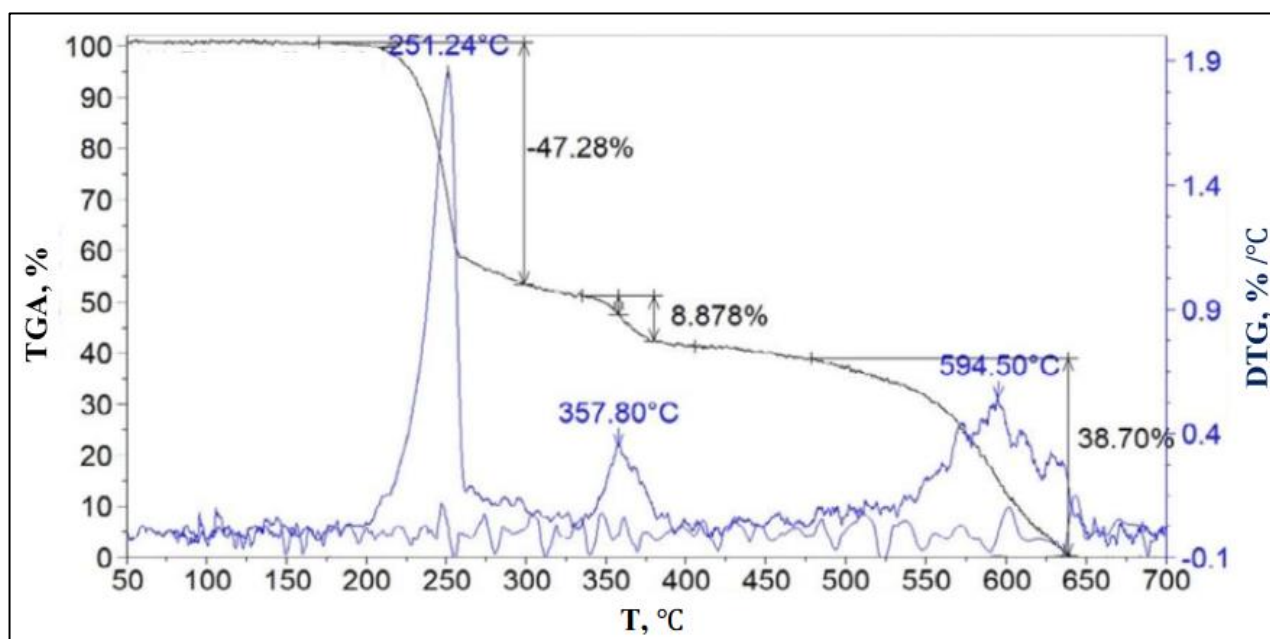


Рисунок 1.16 – Дериватограма розкладання диціандіаміду

Згідно літературних даних при термічному розкладанні деяких комплексних сполук диціандіаміду, початок розкладання припадає на 300 °C (рис. 1.17) [35].

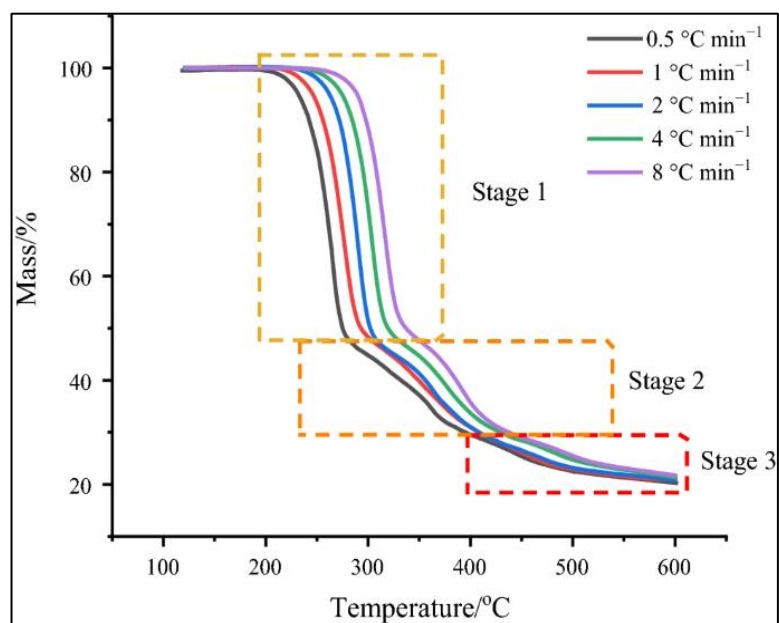


Рисунок 1.17 – Дериватограма розкладання *1-n-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide*

Цей інгібітор нітрифікації не такий ефективний, як 4-аміно-1,2,4-триазол. При його застосуванні засвоюється до 77 % азоту. Кількість нітрат-аніонів падає до 8 % при зниженні швидкості нітрифікації до 6 %. Тому, його норма внесення становить 10 % від кількості азоту або 10-30 кг/га.

Враховуючи його гідролітичне розкладання в ґрунтах DCD може стати додатковим добривом. Наприклад, застосування диціандіаміду з КАС мало значний вплив на врожайність зерна, яка зросла на 20,1 % у 2017 році та 22,4% у 2018 році. При цьому застосування інших препаратів або їх сумішей давало менш сильний ефект (рис. 1.18) [36].

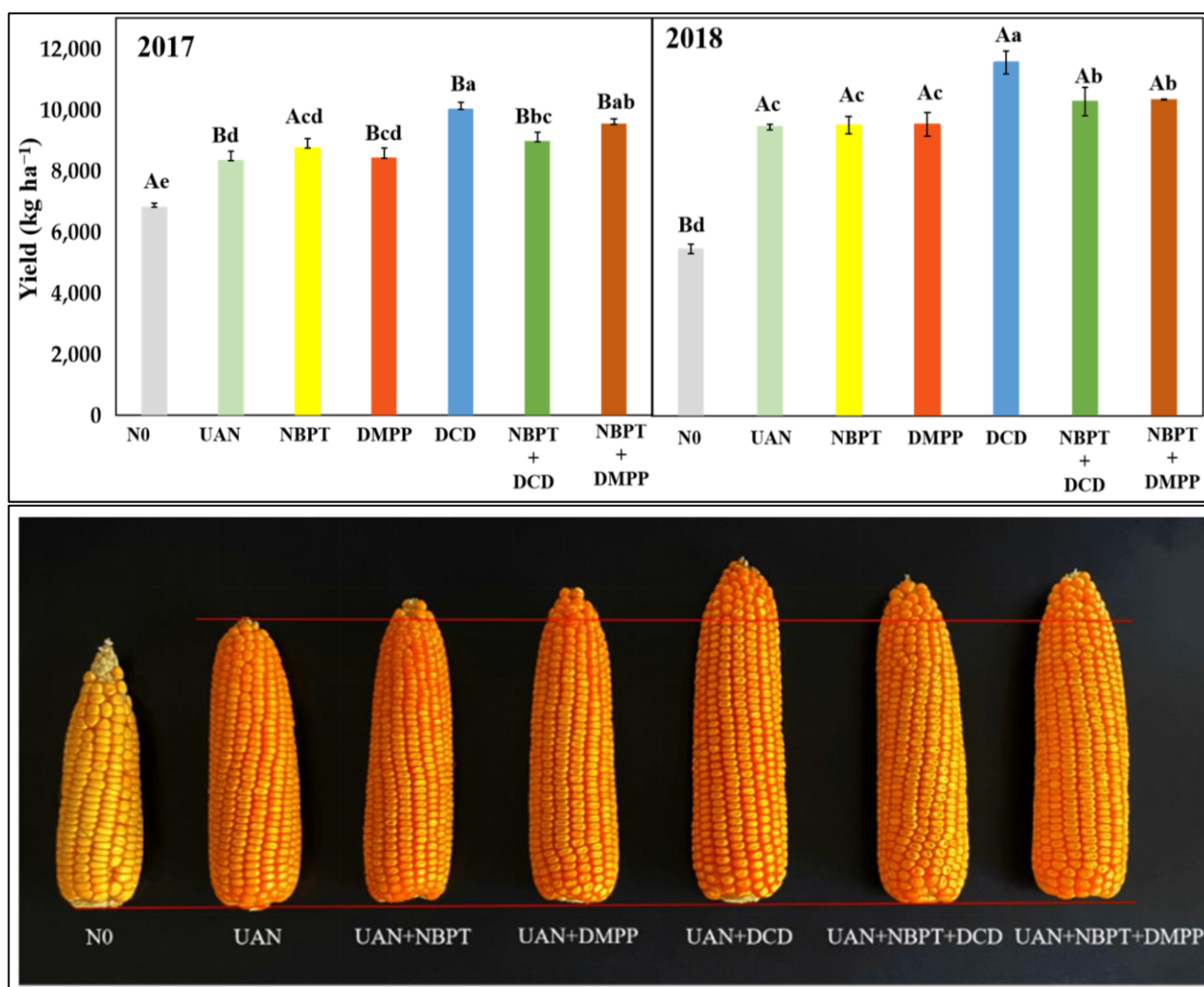


Рисунок 1.18 – Урожайність та морфологічний вплив КАС і інгібіторів нітрифікації на колос кукурудзи.

Застосування диціандіаміду зменшує кількість генів аміак-монооксигенази, транскрипту бактерій, що окислюють аміак та генів нітритредуктази (*nirS*, *nirK*). При цьому зменшується активність нітрифікуючого і денітрифікуючого ферменту, що призводить до загального скорочення викидів N_2O до 64 % [37].

Загальна схема опису даного ефекту зображена на рисунку 1.19.

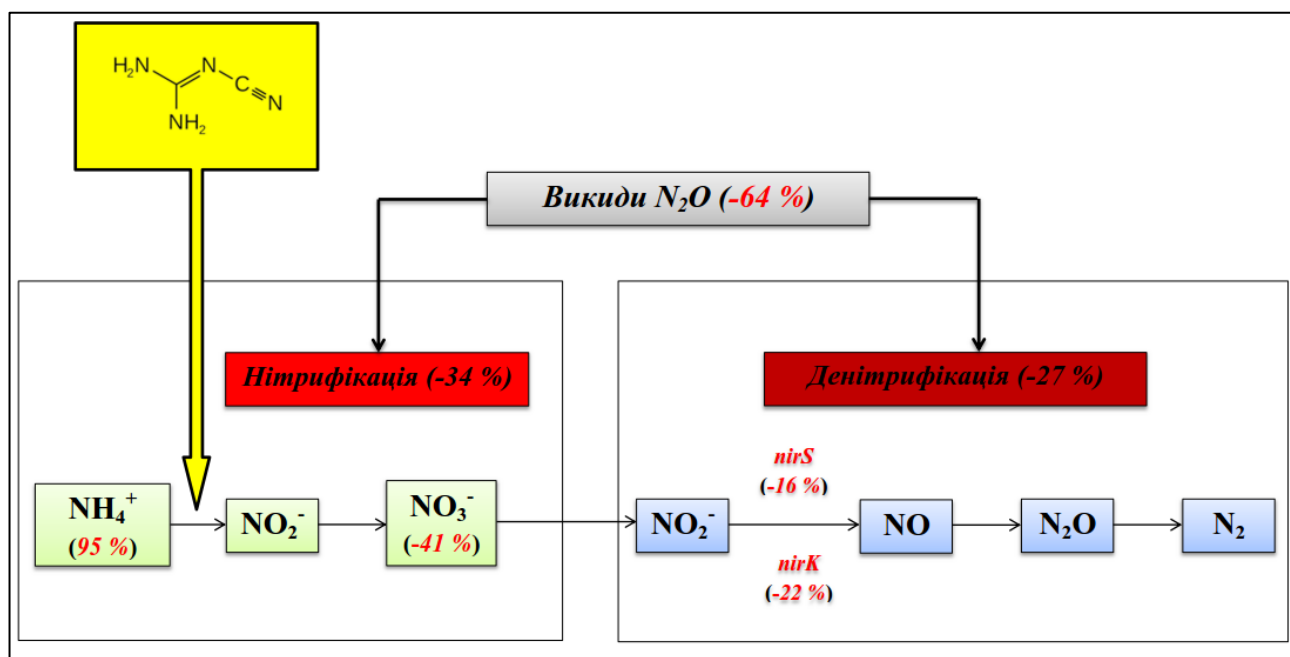


Рисунок 1.19 – Схема дії диціандіаміду

Відомо, з літературних джерел [7], що додавання 10 кг/га DCD зменшує негативний ефект, який викликаний карбамідом, на загальну кількість мікробних груп та приносить користь грибам, бактеріям і актиноміцетам.

Окрім екологічних переваг, використання диціандіаміду збільшує виробництво травостою більш ніж на 30 % (15 тис. га/рік). Залучення DCD дає можливість зробити молочне скотарство більш екологічно стійким за рахунок зменшення вилуговування NO_3^- та викидів N_2O [38].

Диціандіамід значно інгібує активність різних штамів аміак-окислювальних бактерій у концентрації 250-500 μM , при цьому повне інгібування проходить при 500 μM . Штами аміак-окислювальних архей істотно пригнічується при його концентрації 0,5-1 μM . Постійне інгібування спостерігається при 1-2,5 μM .

Окислення нітрит-аніонів *Nitrobacter* суттєво пригнічується DCD лише при концентрації 100 μM (рис. 1.20) [39].

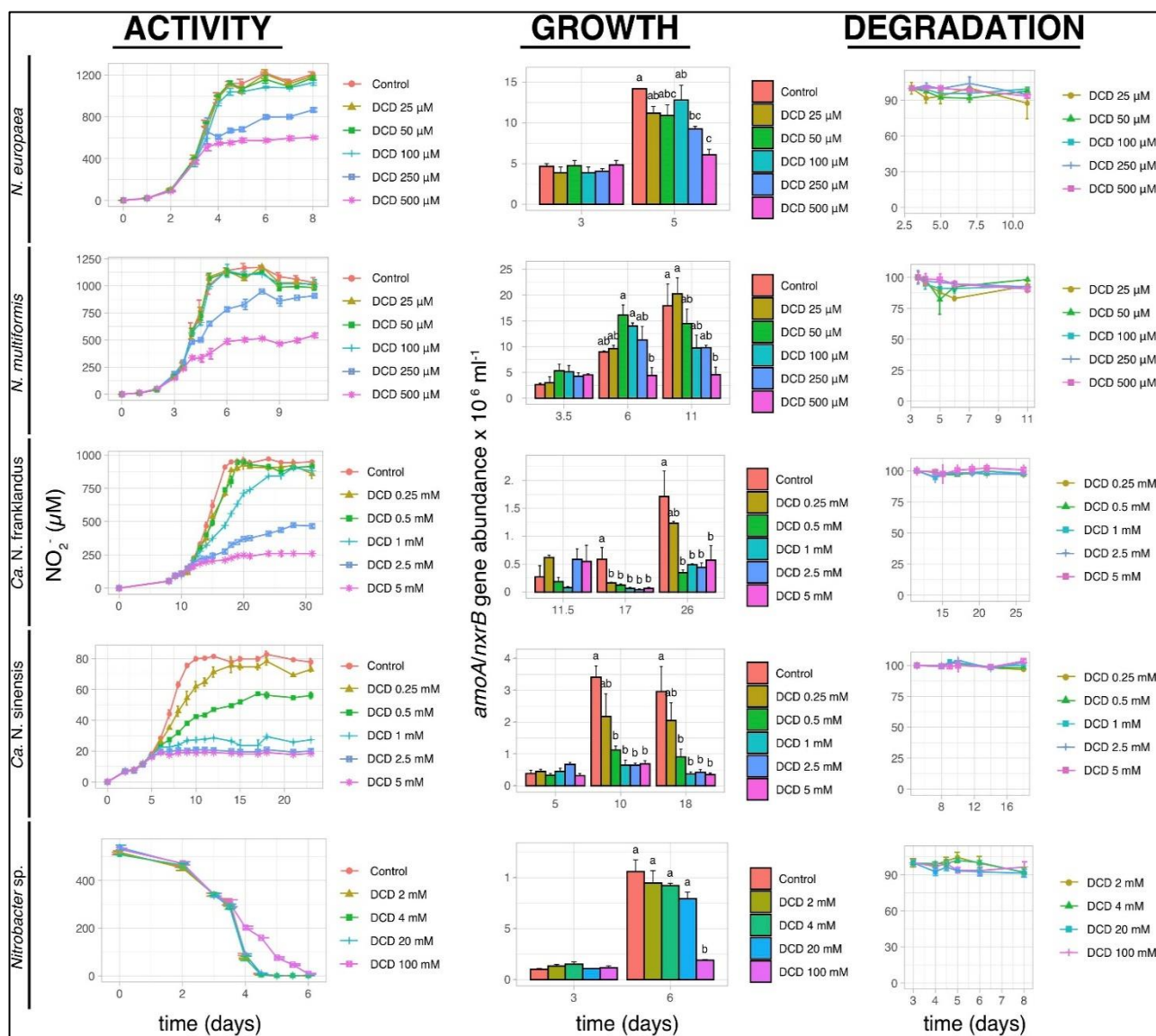


Рисунок 1.20 – Вплив різних концентрацій DCD на активність та ріст *N. europaea*, *N. multiformis*, *Ca. N. franklandus*, *Ca. N. sinensis* в 100 мл і схема деградації диціандіаміду

Диціандіамід у порівнянні з іншими інгібіторами нітрифікації зменшує свою ефективність при сорбції в лужну ґрунтову матрицю (глина та органічні речовини) та навпаки збільшує в кислому луговому ґрунті з низькою катіон-обмінною здатністю і вмістом глини. При цьому реалізується вибіркового впливу на

аміак-окислювальні бактерії та аміак-окислювальні археї, що видно на рисунку 1.21 [40].

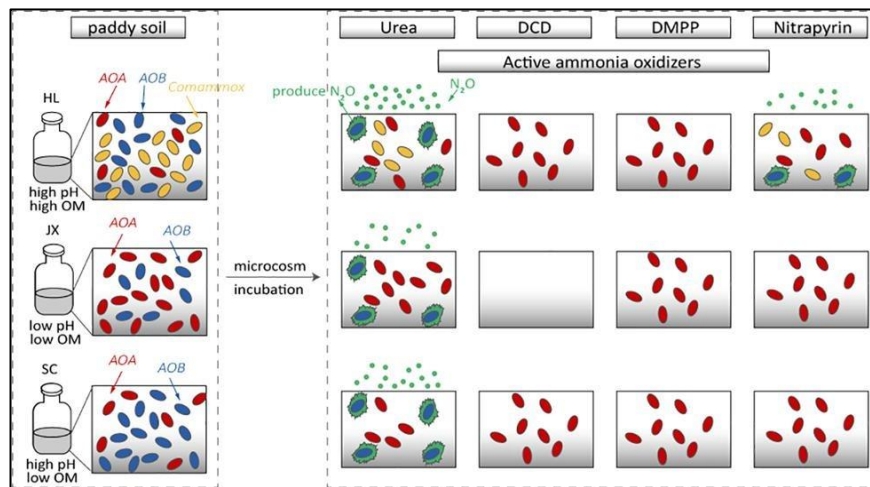


Рисунок 1.21 – Вплив широко використовуваних інгібіторів нітрифікації – диціандіаміду (DCD), 3,4-диметилпіразолфосфату (DMPP) та нітрапірину на нітрифікатори

В фінансовому еквіваленті загальна вигода для навколишнього середовища може складати до 18 доларів США на 1 га. При середньому доході ферми в розмірі 1820 доларів/га застосування DCD призведе до зростання цієї суми на 6 % (109,2 долара).

Місця дослідження інгібітору нітрифікації диціандіаміду в порівнянні з 3,4-диметилпіразолфосфатом зображені на рисунку 1.22 [41].

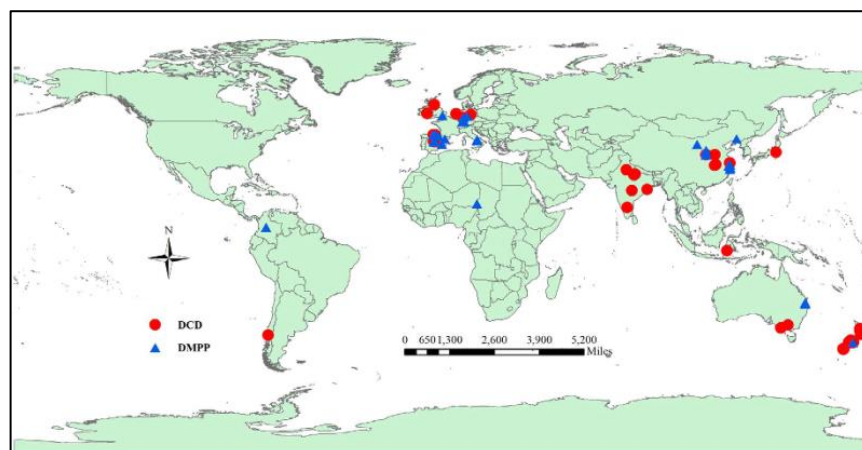


Рисунок 1.22 – Світові сайти дослідження DCD та DMPP

Отже, диціандіамід має перевагу у використанні та залученні більш чистої грошової вигоди порівняно з 3,4-диметилпіразолфосфатом, що підтверджується кількістю робіт на його основі.

Взагалі, посилити ефективність комерційних інгібіторів нітрифікації можна за рахунок отримання комплексних сполук з металами, які приймають участь в метаболічних процесах рослин.

1.3. Характеристика металів інгібіторів нітрифікації

Метали приймають активну участь у біологічних процесах та надзвичайно важливі для рослин. Крім того, було показано, що вони інгібують низку мікробних процесів, пов'язаних з різними біогеохімічними циклами. Їх інгібуюча дія на нітрифікацію добре задокументована.

Порогове значення інгібування для багатьох металів, включаючи кадмій, хром, мідь, свинець, нікель та цинк приведені в таблиці 1.4 [42].

Таблиця 1.4 – Порівняння значень інгібування нітрифікації металами із застосуванням різних типів біомаси

Метал	Тип біомаси	Тип аналізу	Концентрація, що викликає 50 % інгібування (мг/л)
Cu	Нітрифікуюче збагачення	Коефіцієнт використання кисню (<i>OUR</i>)	61-173
	Активний мул	Коефіцієнт використання аміаку (<i>AUR</i>)	10-61
Cd	Нітрифікуюче збагачення	OUR	3,7-23
	Активний мул		12-30
Ni	Нітрифікуюче збагачення	OUR	0,2-13
	Активний мул	AUR	1-14
Zn	Нітрифікуюче збагачення	OUR	58,6
	Активний мул	AUR	2,5-5
Cr	Нітрифікуюче збагачення	OUR	33
	Активний мул	OUR	2-3
Hg	Нітрифікуюче збагачення	OUR	0,13-10
	Активний мул	OUR	0,15-0,5
Ag	Нітрифікуюче збагачення	OUR	Cr(III) 37,38-75,43 Cr(VI)
	Активний мул	AUR	38,97-83,61
		OUR	Cr(III) 300
		OUR	8,62-10,82
		OUR	0,33-0,44

Інгібіторну активність, також виявляє кобальт, залізо та манган це також враховувалось при виборі координаційного центру. Тому, для отримання комплексних сполук, як інгібіторів нітрифікації було обрано метали, що утворюють стабільні комплекси з органічними молекулами. До них відносяться Cu, Zn, Co, Mn та Fe [43].

Іони цих металів у ступені окиснення II пригнічують проходження нітрифікації. Розподіл їх ефективності можна зобразити таким рядом на рисунку 1.23.

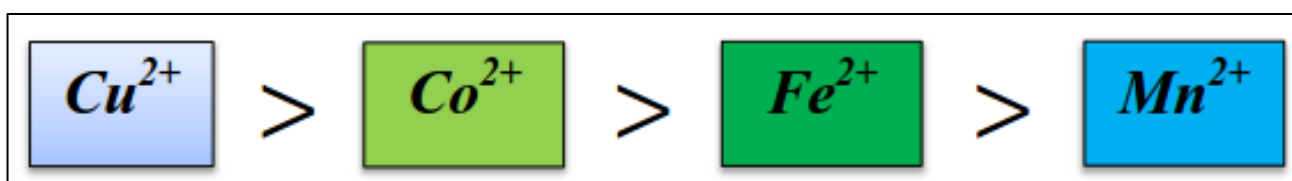


Рисунок 1.23 – Ряд ефективності пригнічення нітрифікації

Іони міді стимулюють початкові стадії засвоєння амоній-катионів рослинами та відіграють важливу роль в їх обміні. Дефіцит Cu^{2+} в ґрунті викликає пришвидшення руйнації хлоропластів. Мідь починає пригнічувати нітрифікацію при концентрації 25 мг/л [44, 45].

Цинк належить до числа найважливіших металів, а його іони входять до складу декількох десятків ферментів. Саме він пригнічує активність анамоксу (*аеробне окиснення амоній-катионів*). При концентрації 1 мг/л приблизно після 5-10 годинного впливу спостерігається незначне пригнічення нітрифікації. Значне інгібування проявляється при зростанні концентрації до 10 мг/л, що позитивно впливає на окиснення амоній-катионів [46, 47].

Іони кобальту можуть здійснювати вплив на каталітичну активність ферментів та необхідні для нормального розвитку сільгоспкультур. Вони сповільнюють процеси денітрифікації. Інгібуючий вплив Co^{2+} на біоремедіацію азоту більший у порівнянні з іншими металами. В свою чергу, гетеротрофна нітрифікація менш чутлива до інгібуючих ефектів Co(II) порівняно з аеробною

денітрифікацією, тобто процес проходження нітрифікації буде менш послаблений дією кобальту чим процес денітрифікації [48, 49].

Іон Mn^{2+} входить в склад фосфотрансферази та аргінази. Крім того, він може заміщати в інших ферментах магній і підвищує активність деяких оксидаз. Він не має помітного інгібуючого впливу на біоремедіацію амоній-катионів. Біоремедіація нітрит- та нітрат-аніонів значно покращується при концентрації іонів Mn^{2+} – 0,5 мг/л, а потім різко падає разом зі збільшенням кількості. Це говорить про те, що тільки певна концентрація металу здійснює інгібуючу дію. В свою чергу, іони Mn^{2+} проявляє схожий ефект на денітрифікацію, як і іони кобальту [48].

Залізо необхідне рослинам для виконання найважливіших життєвих функцій. Воно поліпшує процес перетворення надлишкової кількості іонів NH_4^+ підчас нітрифікації та денітрифікації без їх пригнічення [50].

Середня концентрація цих металів в сухій речовині пагонів, необхідна для нормального росту представлена в таблиці 1.5 [51].

Таблиця 1.5 – Середня концентрація металів необхідна для росту рослин

Метал	Форма, що засвоює рослина	Концентрація в сухій речовині		
		ppm	%	Відносно атомів
Мідь	Cu^+, Cu^{2+}	6,0	0,0006	100
Цинк	Zn^{2+}	20,0	0,002	300
Манган	Mn^{2+}	50	0,005	1000
Залізо	Fe^{3+}, Fe^{2+}	100	0,01	2000

Ці показники середні для найпоширеніших сільськогосподарських культур, але на наш погляд слід розраховувати дозу мікроелементів для кожної культури окремо.

Отже, важко недооцінити роль Cu, Zn, Co, Mn та Fe у життєдіяльності різних організмів, тривалий дефіцит хоча б одного з них може спровокувати розвиток каскаду небажаних наслідків.

Посилення ефекту дії на нітрифікацію кожного із металів можна досягти комплексоутворенням. При цьому в якості лігандів доцільно взяти органічні

речовини із доведеною інгібіторною ефективністю — диціандіамід та 4-аміно-1,2,4-триазол.

Висновки з огляду та вибір напрямку досліджень

Провівши огляд літературних даних було виявлено актуальність синтезу нових інгібіторів нітрифікації.

Напрямок із пошуку NIs, їх дослідження та застосування невинно зростає у всіх розвинутих країнах.

Нажаль нашій регіон відстає по числу наукових досліджень та апробації отриманих даних. Це стимулює дану роботу для займання лідируючих позиції у нашому регіоні та підтримці конкуренції між світовими партнерами з метою розширення даної тематики.

Було досліджено ринок інгібіторів нітрифікації з вибором найкращих представників цього класу та шляху покращення їх ефективності через отримання координаційних сполук.

Нові інгібітори нітрифікації планується використовувати у аграрному секторі з метою покращення врожайності сільськогосподарських культур через збільшення залучення азоту. Дані речовини можна застосовувати, як на полі так, і у тепличних умовах. Також, рекомендовано їх залучення при висіванні різних газонів та інших декоративних рослин, ріст яких підживлюється азотними формами.

Отже, була сформована така мета роботи: синтезувати інгібітори нітрифікації на основі координаційних сполук Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II), Fe(II). Дослідити їх структуру, властивості та біологічну активність.

Для досягнення поставленої мети визначені такі напрямки досліджень:

1. Вибір та дослідження основних комерційних інгібіторів нітрифікації, як лігандів майбутніх комплексних сполук.
2. Провести синтез нових NIs із залученням у якості комплексоутворювача Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} та Fe^{2+} .

3. Дослідити їх структуру та властивості при залученні різних фізико-хімічних методів аналізу.
4. Здійснити лабораторні дослідження біологічної активності речовин.
5. Визначити всі основні залежності та зробити відповідні висновки.

РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ. МЕТОДИ ТА ЗАСОБИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Характеристика матеріалів

На швидкість нітрифікації, впливає наявність того чи іншого іону металу (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}) [44].

При проведенні синтезу комплексних сполук було взято сульфати металів у формі кристалогідратів – $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Всі вони мали кваліфікацію Ч.

Вибір двох видів лігандів був обумовлений тим, що 4-аміно-1,2,4-триазол має велику біологічну активність але високу вартість, а диціандіамід не такий ефективний але доволі дешевий. Саме тому, цікаво прослідити прояву ефекту синергізму при їх поєднанні та утворити комплексну сполуку із більшою ефективністю.

З цією метою, було взято диціандіамід промислового виробництва із чистотою не менше 93 %, отриманий за показниками на разі не дійсного ГОСТ 6688-73. Разом з ним був використаний 4-аміно-1,2,4-триазол з вмістом основної речовини не менше 95 %, отриманий за методикою [52] та патентом US6504033B1.

4-Аміно-1,2,4-триазол ($\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$) синтезують реакцією мурашиної кислоти (HCOOH) з гідразингідратом ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) за формулою 2.1.



На практиці цю реакцію проводять з різними пропорціями мурашиної кислоти та гідразину. У нашому випадку було взято надлишок мурашиної кислоти (324,7 г) для усунення 5 % дефіциту в її 95 % розчині.

2 моль мурашиної кислоти, поступово вводились протягом одної години в 2 моль гідразингідрату (300 г) 100 % розчину при охолодженні. На піщаній бані

реакційну суміш нагрівали протягом 4-6 годин, одночасно відганяючи воду до 130-135 °С. Далі витримували протягом 2 годин до досягнення температури 150-160 °С. По завершенні цього процесу АТС кристалізувався протягом доби [53].

Весь цей процес можна зобразити для більшої наочності схемою синтезу на рисунку 2.1.

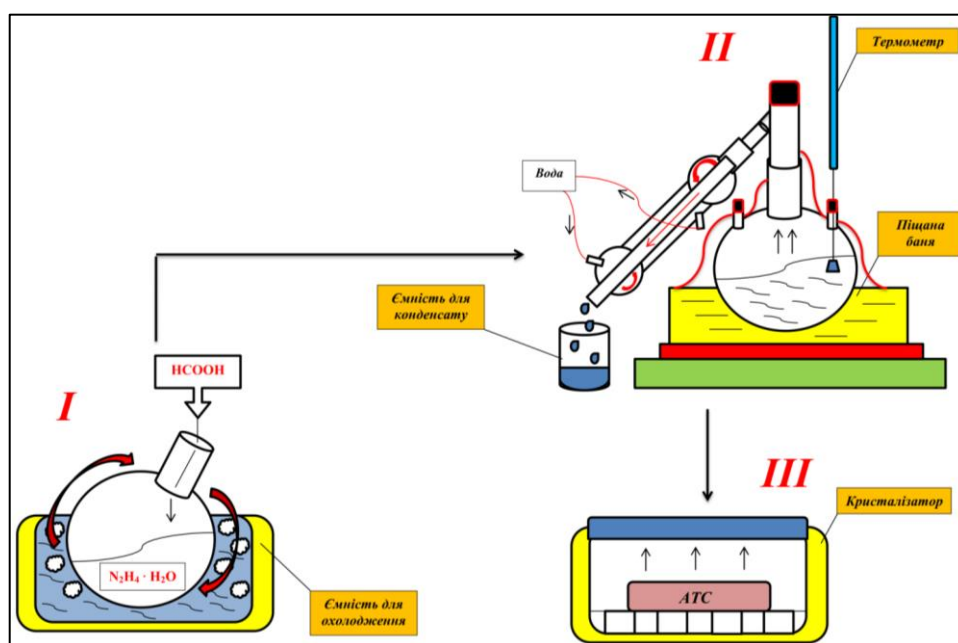


Рисунок 2.1 – Схема отримання АТС

Отже, було отримано 252 г сухого 4-аміно-1,2,4-триазолу для дослідних потреб.

2.2. Характеристика методів та засобів досліджень

2.2.1. Синтез комплексних сполук

В основі дослідного синтезу комплексів лежить донорно-акцепторний механізм (2.2).



де А – донор електронів, АТС та DCD;

В – акцептор електронів, Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} та Fe^{2+} .

4-аміно-1,2,4-триазол вважається кінцевим *N*-донорним лігандом за атомом N_1 . Комплекси АТС з металами, наприклад Ag, отримують шляхом змішування етанольного його розчину з водним розчином AgNO_3 . При їх співвідношенні 1:1 утворюється комплекс типу – $[\text{Ag}_2(\text{ATC})_2(\text{NO}_3)]_n(\text{NO}_3)_n$, що представлений на рисунку 2.2 [54, 55].

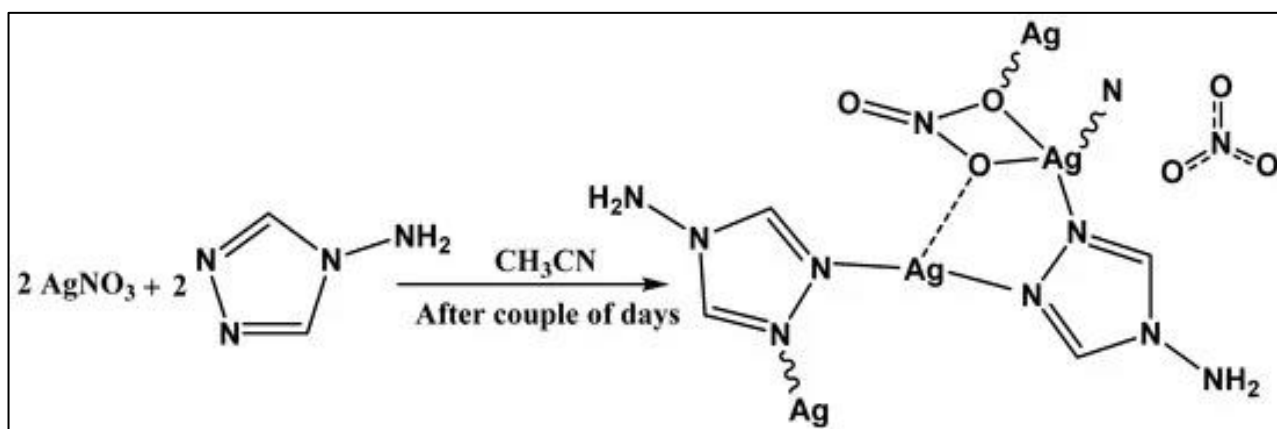


Рисунок 2.2 – Синтез $[\text{Ag}_2(\text{ATC})_2(\text{NO}_3)]_n(\text{NO}_3)_n$

При залученні металів із ступенем окиснення +2, наприклад Cu, утворюється комплекс – $\{[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)_3](\text{ClO}_4)_2\}_2$ (рис. 2.3) [23].

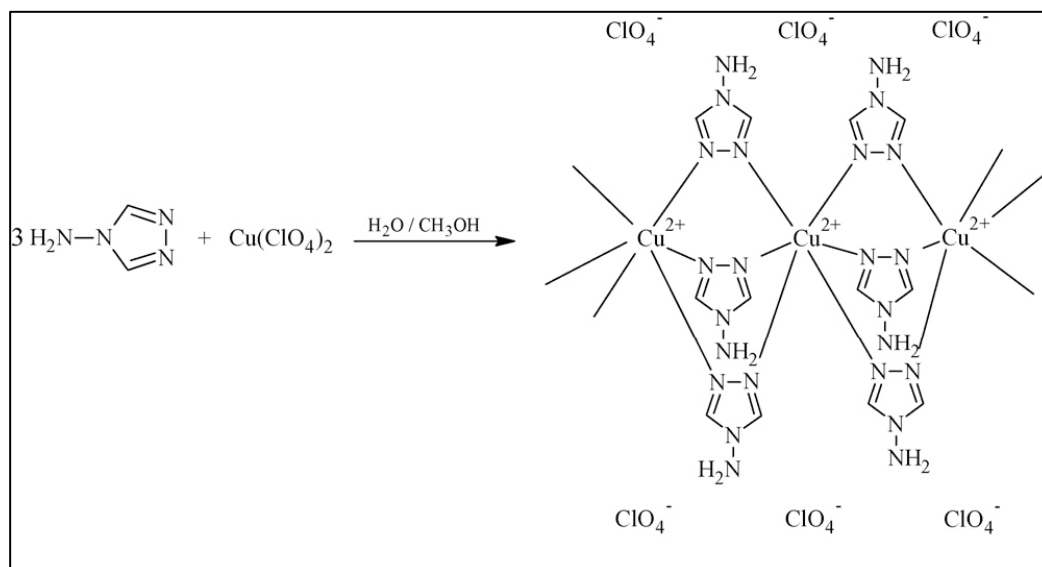


Рисунок 2.3 – Синтез $\{[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)_3](\text{ClO}_4)_2\}_2$

У обох представлених випадках 4-аміно-1,2,4-триазол приєднується до металів по 1,2-координації через атоми N₁ та N₂ триазольного кільця зумовлюючи не більше 4-6 молекул АТС у внутрішній сфері будь-якого комплексу.

З раніше приведеної інформації для отримання ефективних інгібіторів нітрифікації було залучено до комплексоутворення Cu²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ та Fe²⁺ у якості центрального атому. У якості зовнішньої сфери взяли аніони SO₄²⁻ тому, що сульфати: по-перше найбільш поширені та дешевші; по-друге зручніші у роботі (*низька гігроскопічність*); по-третя необхідні рослинам, як мікродобриво.

У біологічних системах саме координаційне число 4 цих металів буде більш вірогідним. Наявність аніонів SO₄²⁻ при координація зменшить вірогідність утворення вищих координаційних чисел [56].

При синтезі окрім 4-аміно-1,2,4-триазолу був залучений, ще диціандіамід. Він аналогічно утворює різного плану комплекси при змішуванні водних розчинів вихідних компонентів із координацією по групі C≡N (рис. 2.4) [57].

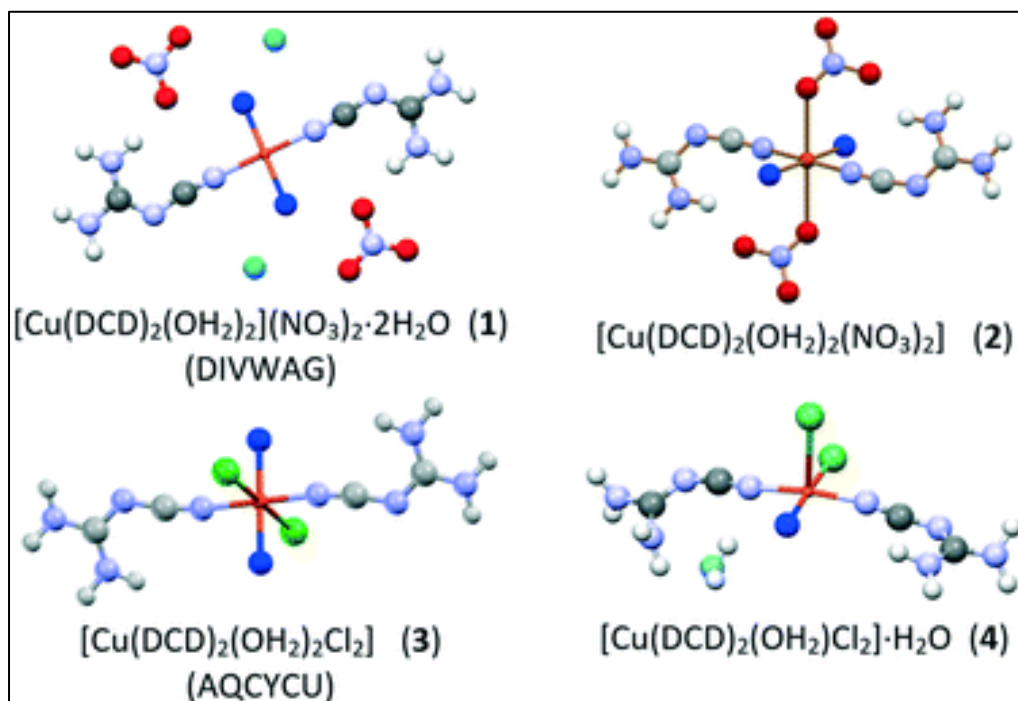


Рисунок 2.4 – Різні комплекси DCD

Отже, обидві речовини відносно великі ліганди з певним типом координації. Це завадить утворенню великих комплексів. Тому, прийнято рішення для синтезу

збалансованої, стійкої речовини забезпечити кількість лігандів не більше чотирьох та їх співвідношення – 1:1, 2:1, 1:2, 2:2.

Рівняння синтезу цих дослідних речовин зображене на рисунку 2.5.

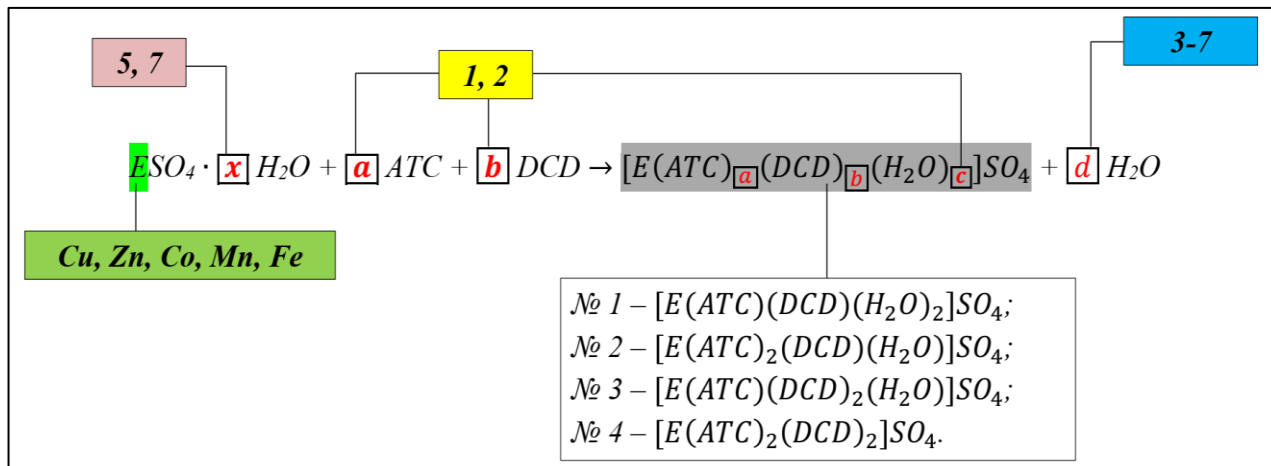
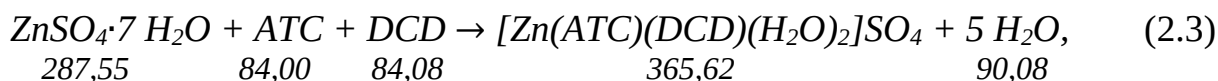


Рисунок 2.5 – Схема синтезу дослідних речовин

Емпіричні формули були розраховані з урахуванням координаційного числа 4 та різного співвідношенню лігандів ATC:DCD (1:1, 2:1, 1:2, 2:2) при синтезі.

Стехіометричний розрахунок утворення $[Zn(ATC)(DCD)(H_2O)_2]SO_4$, як приклад, представлений нижче (2.3-2.7):



$$m_{ZnSO_4 \cdot 7H_2O} = \frac{m_{ATC} \cdot Mr_{ZnSO_4 \cdot 7H_2O}}{Mr_{ATC}} = \frac{5 \cdot 287,55}{84,00} = 17,11 \text{ г}, \quad (2.4)$$

$$m_{DCD} = \frac{m_{ATC} \cdot Mr_{DCD}}{Mr_{ATC}} = \frac{5 \cdot 84,08}{84,00} = 5,00 \text{ г}, \quad (2.5)$$

$$m_{[Zn(ATC)(DCD)(H_2O)_2]SO_4} = \frac{m_{ATC} \cdot Mr_{[Zn(ATC)(DCD)(H_2O)_2]SO_4}}{Mr_{ATC}} = \frac{5 \cdot 365,62}{84,00} = 21,76 \text{ г}, \quad (2.6)$$

$$m_{5 H_2O} = \frac{m_{ATC} \cdot Mr_{5 H_2O}}{Mr_{ATC}} = \frac{5 \cdot 90,08}{84,00} = 5,35 \text{ г}. \quad (2.7)$$

Аналогічно проводився розрахунок для всіх наступних речовин у цій дисертаційній роботі.

Результати розрахунку мас вихідних речовин та продуктів реакції представлені у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Маса вихідних речовин та продуктів реакції

№ п/п	Маса вихідних речовин, г			Маса продуктів реакції, г	
	ESO ₄ · x H ₂ O	ATC	DCD	NIs	H ₂ O
1. Комплексні сполуки цинку (ZnSO ₄ · 7 H ₂ O)					
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	25,70	6,42
4	8,55		5,0	14,81	3,74
2. Комплексні сполуки міді (CuSO ₄ · 5 H ₂ O)					
1	14,86	5,0	5,0	21,76	3,21
2	7,43		2,5	12,79	2,14
3	14,86		10,0	25,58	4,29
4	17,43		5,0	15,29	2,68
3. Комплексні сполуки кобальту (CoSO ₄ · 7 H ₂ O)					
1	33,46	10,0	10,0	42,75	10,72
2	16,73		5,0	25,30	6,43
3	33,46		20,0	50,61	12,86
4	16,73		10,0	29,23	7,50
4. Комплексні сполуки марганцю (MnSO ₄ · 5 H ₂ O)					
1	28,70	10,0	10,0	42,27	6,44
2	14,35		5,0	25,06	4,30
3	28,70		20,0	50,14	8,60
4	14,35		10,0	28,99	5,36
5. Комплексні сполуки заліза (FeSO ₄ · 7 H ₂ O)					
1	33,10	10,0	10,0	42,38	10,72
2	16,55		5,0	25,12	6,43
3	33,10		20,0	50,25	12,87
4	16,55		10,0	29,05	7,51

Проводилось зважування вихідних речовин з точністю до 10^{-3} г на аналітичних вагах. Наважки речовин розчиняли окремо у мінімальній кількості води при температурі 60 °С з метою отримання максимального виходу продукту.

Для одержання комплексів заданого складу були використані декілька важливих прийомів.

По-перше, додавання лігандів повинно бути не послідовним, а одночасним. Це дало можливість приєднуватись лігандам одночасно в заданому співвідношенні. Для цього розчини лігандів при перемішуванні додавались до розчину сульфату металу.

По-друге, порядок додавання (розчин лігандів до розчину солі металу) теж є важливим.

Відомо, що кожна наступна константа стійкості в комплексних сполуках менша попередньої, тому логічно припустити, що найміцніший зв'язок буде з першим приєднаним лігандом [58].

Нажаль не було знайдено констант стійкості комплексів з 4-аміно-1,2,4-триазолом та диціандіамідом або хоча-б схожих комплексів, тому рівноцінність приєднання цих лігандів є припущення.

Заплановано проводити синтез так, щоб іон металу на початку змішування був в надлишку. Це унеможливило ситуацію, коли частка іонів приєднує максимальну кількість лігандів, частка іонів приєднує безсистемно, а решта залишається без органічних лігандів.

Так, було досягнене заплановане співвідношення лігандів в координаційних сполуках.

На наш погляд, такий порядок додавання розчину лігандів до сульфату металу обов'язковий для отримання комплексів заданого складу та проводився аналогічно для всіх варіантів.

Отримання комплексів у лабораторних умовах (*I-II етап*) та наступне виділення чистого продукту (*III-VII етап*) можна зобразити схемою на рисунку 2.6.

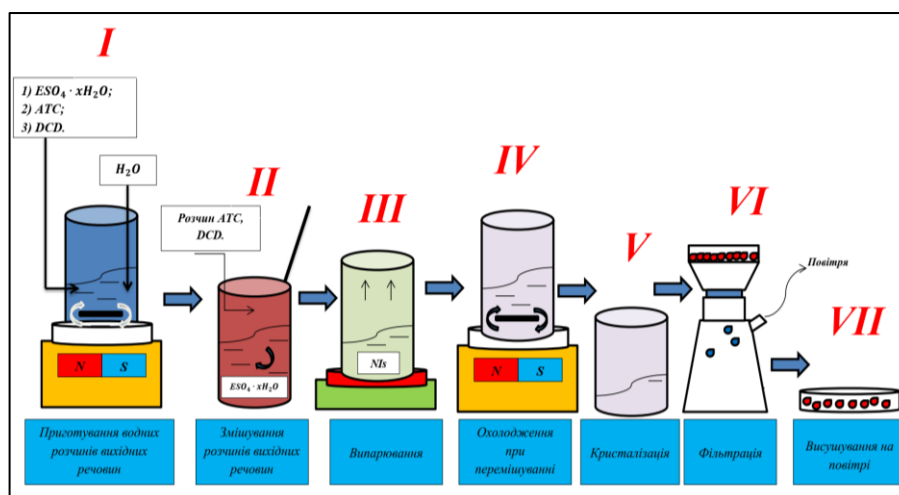


Рисунок 2.6 – Лабораторне отримання дослідних речовин

Таким чином, був сформований загальний алгоритм синтезу та виділення координаційних сполук Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} та Fe^{2+} .

2.2.2. Визначення розчинності

На даний час достатньо широко в сільському господарстві використовують рідкі комплексні добрива (РКД), наприклад КАС-28.

Доцільно розчиняти інгібітори нітрифікації в РКД та разом вносити у ґрунт. При внесенні у ґрунт до КАС-28 додається рівна кількість води [59].

Тому, доцільно встановити розчинність комплексів у воді, добриві КАС-28 та суміші вода:КАС-28 у співвідношенні 1:1.

Для порівняння було встановлено розчинність самих комерційних інгібіторів нітрифікації АТС та DCD.

Встановлення розчинності здійснювалось шляхом додавання фіксованих порцій розчинника до наважки дослідної речовини при постійному перемішуванні (рис 2.7) [60].

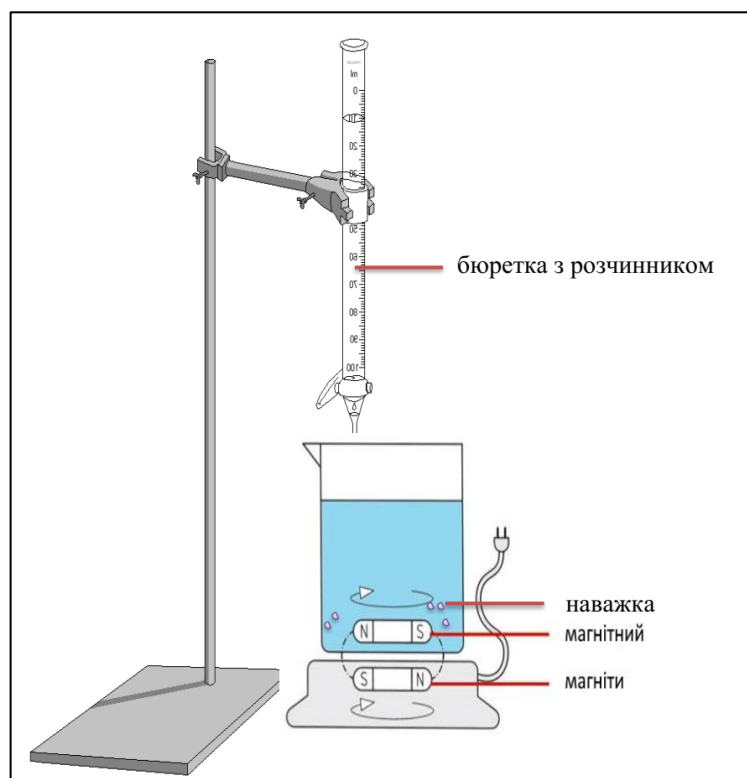
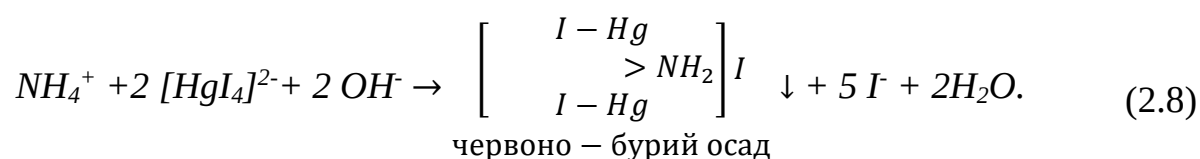


Рисунок 2.7 – Схема визначення розчинності дослідних речовин

Всі розчини зберігались протягом 5-10 місяців з метою попередньої оцінки стійкості.

Дослідні речовини містять ліганди з аміногрупами, які на кінцевій стадії гідролізу утворюють амоній-катиони. Це призводить до збільшення рН, що є одною із ознак нестійкості комплексів.

Утворення амоній-катионів в водних розчинах комплексів перевірялось якісною реакцією при взаємодії з реактивом Несслера ($K_2[HgI_4] \cdot 2 H_2O$) за рівняння реакції 2.8 [61].



Стабільність рН та відсутність якісної реакції на амоній-катион є доведенням того, що комплекси достатньо стійкі у водних розчинах.

Дані по розчинності необхідні для встановлення можливості доставки інгібіторів нітрифікації у представлених варіантах систем, у кількості, що необхідна для пригнічення бактеріальної мікрофлори.

КАС містить нітрат амонію та карбамід тобто присутня амонійна, амідна та нітратна форма азоту, завдяки чому добриво діє пролонговано, а рослини протягом вегетації забезпечені необхідними поживними речовинами. Суміш містить 50 % – амідної, 25 % – аміачної та 25 % – нітратної форми азоту [62].

Так, як інгібітори нітрифікації, переважно, забезпечують збереження амонійної та частково амідної форм азоту, розрахунок норм внесення проводиться за їх кількістю.

4-аміно-1,2,4-триазол вноситься у ґрунт з добривом у кількості 2 % (n_{ATC}) від вмісту амонійного та амідного азоту, а диціандіамід – 10 %. Тому, для порівняння ефективності інгібіторів була обрана двовідсоткова кількість внесення з метою порівняння з більш активним лігандом (n_{NIS}).

У якості добрива використовувався КАС-28 з вмістом азоту 28 % (a_N). За формулами 2.9-2.11 проводився розрахунок необхідної кількості NIs на амідну ($n_{амід.}$) та амонійну форми ($n_{амон.}$).

$$n_{NIs} = \frac{a_N \cdot n_{ATC}}{100} = \frac{28 \text{ г} \cdot 2 \%}{100 \%} = 0,56 \text{ г}, \quad (2.9)$$

$$n_{амон.} = \frac{n_{NIs} \cdot b_N}{100} = \frac{0,56 \text{ г} \cdot 50 \%}{100 \%} = 0,28 \text{ г}, \quad (2.10)$$

$$n_{амід.} = \frac{n_{NIs} \cdot b_N}{100} = \frac{0,56 \text{ г} \cdot 25 \%}{100 \%} = 0,14 \text{ г}. \quad (2.11)$$

2.2.3. Інфрачервона спектроскопія

Визначення структури отриманих речовин проводилось за допомогою інфрачервоної спектроскопії.

Встановлювались коливальні частоти груп, зв'язків у цих групах та способи приєднання до координаційного центру обох лігандів.

ІЧ-спектри всіх синтезованих речовин аналізувались на зміну параметрів спектру (*зсув смуг, зміна їх ширини, форми, величини*) у порівнянні з відомими спектрами вихідних речовин, що використовувались для їх отримання.

Проведений так, аналіз дозволяє судити про величину та характер міжмолекулярних взаємодій та підтверджує утворення комплексів [63, 64].

При аналізі результатів інфрачервоної спектроскопії були зроблені наступні висновки:

- монодентантна координації АТС проходить із порушенням локальної симетрії триазольного кільця, що збільшує ІЧ-активність торсіоних коливань при 690 см^{-1} ;
- підчас 1,2-координації АТС зберігається локальна симетрії триазольного кільця із відсутністю активності коливання при 690 см^{-1} ;
- вірогідність приєднання DCD майже однакова через групу $\text{C}=\text{NH}$ або $\text{C}-\text{N}$;

- координація металу по групі $C\equiv N$ проходить із зміщенням від 2163-2206 cm^{-1} до 2187-2227 cm^{-1} [31, 65].

2.2.4. Дослідження термічної поведінки

Первинне визначення термічної поведінки проводилось через встановлення температур плавлення. Але було виявлено, що всі речовини розкладаються або плавляться з розкладанням.

За методикою дослідною речовиною заповнювався капіляр довжиною 3 см та діаметром 1 мм.

Наповнений капіляр прикріплювали до термометру, який вставлявся у дослідну установку. Нагрівання проводилось із швидкістю 1 $^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ (рис. 2.8).

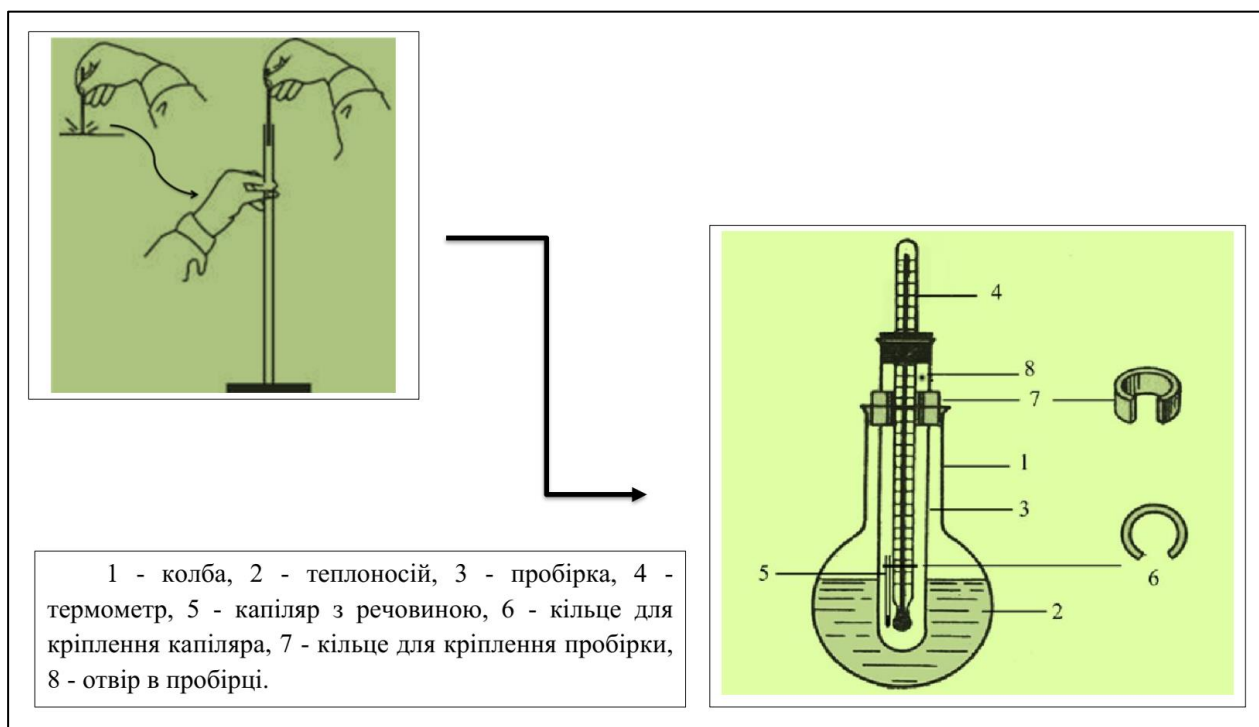


Рисунок 2.8 – Схема капілярного визначення температури розкладання

Для наступної оцінки термохімічних змін, що відбуваються в дослідних зразках було застосовано термогравіметричний (TG), диференційно-термогравіметричний (DTG) і диференційно-термічний (DTA) метод аналізу.

Дослідження проводили в динамічному режимі роботи зі швидкістю нагрівання $10\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$ в атмосфері повітря на дериватографі Q-1500 D системи «F. Paulik – J. Paulik – L. Erdey» (рис. 2.9) [66].

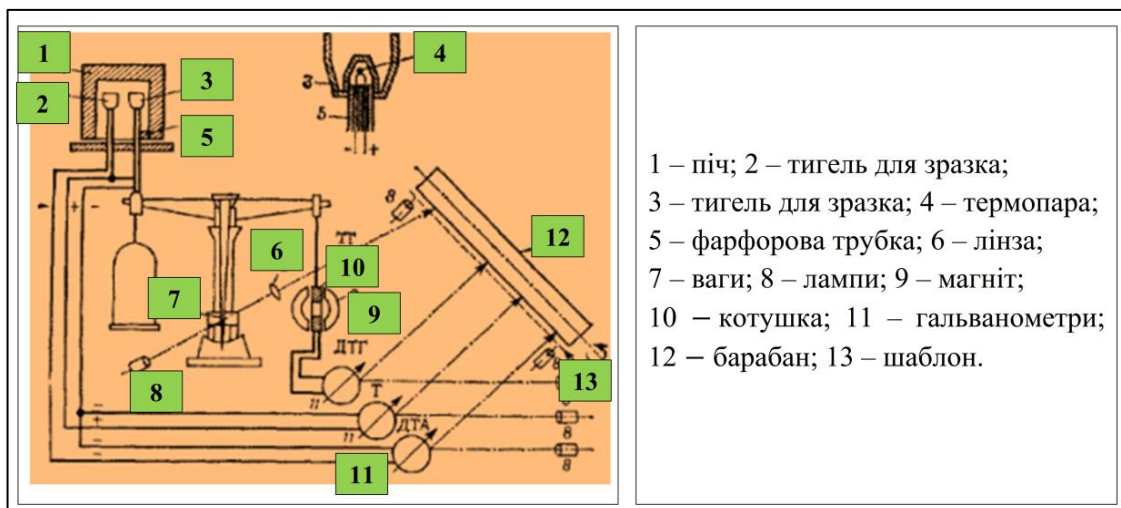


Рисунок 2.9 – Принципова схема дериватографа системи «F. Paulik – J. Paulik – L. Erdey»

Чутливістю гальванометрів для TG та DTG становила 500 мкВ, а для DTA 1 мВ. Маса всіх зразків становила 100 ± 2 мг. В якості еталонного зразок використовувався Al_2O_3 .

2.2.5. Встановлення вмісту металу в комплексах

Дослідження вмісту металів у комплексах було ускладнене відносно великою стійкістю речовин. Для розкладання комплексних сполук міді проводилось спалювання наважки у муфельній печі при температурі $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Залишок розчинявся у 5-6 мл 40 % сульфатної кислоти та переносився в мірну колбу на 100 мл. До мітки доливалась дистильована вода. Отриманий розчин використовувався для титрування.

Для решти комплексних сполук проводилось розкладання шляхом нагрівання в хлорній кислоті. Наважка комплексу, зважена з точністю до 10^{-4} г переносилась в фарфорову чашку, додавалось 5 мл концентрованої хлорної

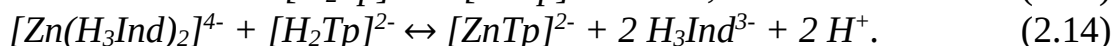
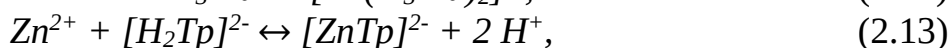
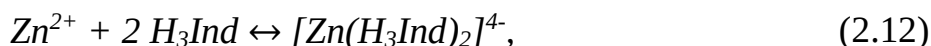
кислоти та нагрівалась до утворення білої пари. Після розчинення наважки розчин переносився в мірну колбу на 100 мл та доливалась до мітки дистильована вода. Розчин використовувався для аналізу на вміст металу.

Визначення кількості металу у складі комплексних сполук проводилось титриметричними методами аналізу:

1. Метод визначення вмісту цинку(II).

Дослідження кількості Zn^{2+} в комплексах проводилось за даними ДСТУ Б В.2.7-131:2007. Воно полягало у титруванні трилоном-Б водного розчину синтезованих речовин в присутності ацетатного буфера з $pH = 5,5$.

Основою методу є послідовність ряду реакцій (2.12-2.14).



Спочатку до розчинів речовин додавався ацетатний буфер (20 мл) та 1-2 кристалики індикатору кленового-оранжевого. Розчин набував червоного забарвлення. Надлишок 0,05 N трилону-Б титрували до переходу забарвлення до світло-жовтого [67, 68].

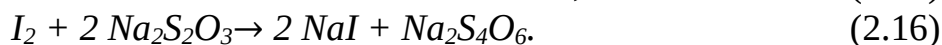
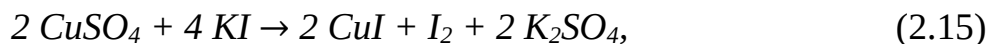
2. Метод визначення вмісту кобальту(II).

Відсотковий вміст кобальту досліджували із використанням трилону-Б.

До 20 мл дослідного розчину додавався аміачний буфер (10 мл, $pH = 10$). Титрували 0,05 N трилоном-Б у присутності мурексиду. Точка еквівалентності фіксувалась переходом забарвлення з оранжевого у яскраво-малинове [69].

3. Метод визначення вмісту міді(II).

Вмісту Cu^{2+} в комплексних сполуках встановлювався за допомогою іодометричного метода визначення окиснювачів. Титрування здійснювалось натрій тіосульфатом, як індикатор був використаний розчин крохмалю (2.15-2.16):



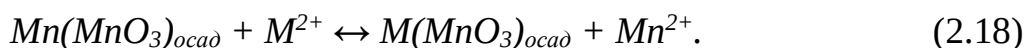
В колбу для титрування додавався 10 % розчин КІ (10 мл) та аліквота розчину міді(II). Закрита колба зберігалась у темному місці протягом 5-6 хв до завершення реакції. Суміш титрувалась розчином тіосульфату натрію до солом'яно-жовтого кольору. Потім додавали 1-2 мл крохмалю (*вміст колби набував синього кольору*) і продовжували обережно титрувати до знебарвлення розчину [70].

4. Метод визначення вмісту мангану(II).

Визначення було ґрунтоване на тому, що Mn^{2+} окислюються розчином $KMnO_4$ у нейтральному або слабко лужному середовищі до MnO_2 . При цьому також $KMnO_4$ відновлюється до MnO_2 (2.17).



Оксид мангану(IV) при титруванні виділяється у вигляді бурого осаду, що затрудняє визначення точки еквівалентності. Для того, щоб вивести з осаду і перевести в розчин іони Mn^{2+} , необхідно ввести в розчин інший катіон, який би витіснив іони Mn^{2+} (2.18).



Для цього відбирали аліквоту 10-20 мл із створення у ній концентрації азотної кислоти 10-15 %. Потім нагрівався розчин на піщаній бані та додавалось 0,5 г $NaBiO_3$ до окислення мангану(II) у (VII). Потім розчин, забарвлений у рожевий колір, охолоджувався до 17-20 °С. Далі проводилась фільтрація із промиванням осаду вісмутату — розведеною азотною кислотою (2-3 %). Фільтрат титрували 0,25 N розчином солі Мора до зникнення рожевого забарвлення [69, 71].

5. Метод визначення вмісту заліза(II).

В свою чергу, Fe^{2+} визначали титруванням $KMnO_4$ за даними наразі не дійсного ГОСТ 14250.1-90. У 100 мл колбі до наважки доливалось

50 мл дистильованої води та 3 мл 2 N H_2SO_4 . Якщо розчин каламутний, доливались ще 2-3 краплини концентрованої H_2SO_4 та доводили до 100 мл дистильованою водою.

До 20 мл приготованого розчину доливалось 18-20 мл 2 N H_2SO_4 та на холоду титрували робочим розчином $KMnO_4$ до появи блідо-рожевого забарвлення, що не зникає при перемішуванні через 1-2 хв [69].

Розрахунок кількості всіх металів, проходив за формулою 2.19-2.20:

$$MO = \frac{N_T \cdot V_T \cdot E_{MO} \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100 \%}{1000 \cdot m_{\text{речовини}} \cdot V_{\text{проби}}}, \quad (2.19)$$

$$M = \frac{Mr_M \cdot MO \%}{Mr_{MO}}, \quad (2.20)$$

де M , MO – відсотковий всім металу(II) та його оксиду, %;

N_T – нормальність розчину титранту, г-екв/л;

V_T – об'єм розчину титранту витраченого на титрування, мл;

E_{MO} – еквівалентна маса оксиду металу(II), г/г-екв;

$V_{\text{колби}}$, $V_{\text{проби}}$ – об'єм мірної колби та взятої аліквоти, мл;

$m_{\text{речовини}}$ – наважка дослідної сполуки, г;

Mr_M , Mr_{MO} – молярна маса металу(II) та його оксиду, моль/г.

Всі аналізи проводились в трикратній повторності [69].

2.2.6. Визначення біологічної активності

Визначення біологічної активності інгібіторів нітрифікації здійснювалось потенціометричним методом за допомогою іон-селективних електродів. Була встановлена динаміка зміни вмісту NH_4^+ та NO_3^- в ґрунті за методикою ДСТУ 4725:2007.

Для досліду було сформовано п'ять дослідних груп. Кожна група складалась з сімох контейнерів з ґрунтом в які було внесено розчини дослідних речовин та добриво – сульфат амонію $((NH_4)_2SO_4)$:

Варіант 1. Дослідна речовина № 1 + сульфат амонію ($ENIs-1 + N$);

Варіант 2. Дослідна речовина № 2 + сульфат амонію ($ENIs-2 + N$);

Варіант 3. Дослідна речовина № 3 + сульфат амонію ($ENIs-3 + N$);

Варіант 4. Дослідна речовина № 4 + сульфат амонію ($ENIs-4 + N$);

Варіант 5. 4-аміно-1,2,4-триазол + сульфат амонію ($ATC + N$);

Варіант 6. Диціандіамід + сульфат амонію ($DCD + N$);

Варіант 7. Сульфат амонію (N).

Норма внесення дослідних сполук, АТС та DCD становила 10 мг, а сульфату амонію 1,5 г на кілограм ґрунту [72].

Всі речовини були розчинені у дистильованій воді при нагріванні ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$) та перемішані з ґрунтом.

Ґрунт, що використовується в експерименті – чорнозем степової зони, висушений на повітрі та просіяний через сито з діаметром отворів 2 мм у відповідності із ДСТУ ISO 11464-2001. Для попереднього підживлення бактеріальної мікрофлори було внесено 1 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ на кілограм ґрунту. Вологість ґрунту підтримувалась на рівні 25 %. Контроль вологості ґрунтової суміші дослідних зразків був реалізований гравіметричним методом на основі ДСТУ ISO/TR 11465-2001 [73].

Визначення кількості іонів проводилось застосування нітратоміру «*Nitrat-M*» та потенціометру «*ЭВ-74*».

Електроди для визначення NH_4^+ та NO_3^- представляли собою пару із іон-селективного та хлор-срібного електроду (*електрод порівняння*).

Іон-селективний електрод для визначення нітрат-аніонів «*ЭЛИС-121NO₃*» виготовлений у відповідності наразі не дійсного ГОСТ 22261-94 та пройшов такого роду підготовку:

- був промитий дистильованою водою та просушений фільтрувальним папером;
- був заповнений 1,5 мл розчину KNO_3 із концентрацією 0,01 моль/дм³ та 1,5 мл розчином KCl , який мав концентрацію 0,01 М.

- після заповнення був витриманий добу в розчині KNO_3 із концентрацією $0,01 \text{ моль/дм}^3$.
- зберігався весь час проведення експерименту в розчині KNO_3 із концентрацією $0,01 \text{ моль/дм}^3$ для підтримки відповідного рівня активності.

Іон-селективний електрод для визначення амоній-катіонів «*ЭЛИС-121NH₄*» виготовлений у відповідності з наразі не дійсним ГОСТ 22261-94 пройшов схожу підготовку тільки був застосований розчин NH_4Cl із концентрацією $0,1 \text{ моль/дм}^3$.

Електрод порівняння «*ЭВЛ-1МЗ*» був наповнений 3 мл насиченого розчину KCl .

Калібрування «*Нитрат-М*» проводилось із застосуванням трьох розчинів KNO_3 , які мали концентрація: $0,1$; $0,01$ та $0,001 \text{ моль/дм}^3$. В свою чергу, налаштування потенціометру «*ЭВ-74*» проходило із використанням розчинів KCl концентрації: $0,1$; $0,01$; $0,001$ та $0,0001 \text{ моль/дм}^3$.

Дослідження динаміки зміни кількості іонів проходило 140 діб в лабораторних умовах у термостаті при температурі інкубації 25°C .

Кожні 7 діб відбиралась наважка ґрунту із контейнерів у плоскодонну колбу об'ємом 150 мл. Потім вливалось 50 мл робочого 1 % розчину алюмокалієвого галуну ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$) та струшували 30 хв для максимальної екстракції іонів із ґрунту (рис. 2.10).

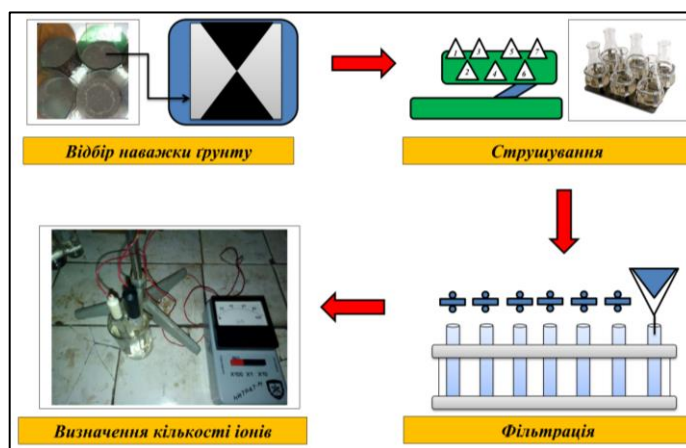


Рисунок 2.10 – Схема проведення визначення кількості NH_4^+ та NO_3^-

Отриману витяжку фільтрували через паперовий фільтр «біла-смужка». У фільтраті при кімнатній температурі приладами встановлювалось кількість амоній-катионів та нітрат-аніонів.

Для більш змістовної характеристики процесів перетворення азоту в ґрунті водиться термін «збереження амоній-катионів» (ЗА). Це відношення різниці кількості NH_4^+ у зразку, який оброблений NIs та контролі до початкової кількості NH_4^+ (2.21) [74]:

$$ЗА, (\%) = 100 \cdot \left(\frac{A_{NIs} - A_N}{Nu} \right), \quad (2.21)$$

де A_{NIs} , A_N – середньо арифметичний вміст амоній-катионів у контейнерах, які містили NIs та контролі (N), мг/кг;

Nu – початковий вміст амоній-катионів, мг/кг.

Також, водиться термін «накопичення нітрат-аніонів» (НН). Це відношення кількості NO_3^- у зразку, який оброблений NIs до контролю (2.22):

$$НН, (\%) = \frac{B_{NIs} \cdot 100 \%}{B_N}, \quad (2.22)$$

де B_{NIs} , B_N – середньо арифметичний вміст нітрат-аніонів у контейнерах, які містили NIs та контролі (N), мг/кг.

Швидкість нітрифікації (ШН) та ступінь пригнічення нітрифікації (СПН) розраховувались за прикладом, що був представлений у роботі J. Ning, S. Ai та L. Cui [75] (2.23-2.24):

$$ШН, (\%) = \frac{B_{NIs} \cdot 100 \%}{A_{NIs} + B_{NIs}}, \quad (2.23)$$

$$СПН, (\%) = \frac{(B_N - B_{NIs}) \cdot 100 \%}{B_N}. \quad (2.24)$$

Основаючи́сь на регламент дослідження проводилось по три повторення проведеного експерименту з метою виключення випадкових помилок та отримання достовірних результатів.

2.2.7. Мікропольовий дослід

Мікропольовий дослід є одним із методів вивчення біологічних, екологічних особливостей росту, продуктивності і якості рослинної продукції.

В рамках цього дослідження основним завданням є встановлення відмінностей між варіантами, що містили дослідні речовини та контролем. Також кількісно оцінити дію інгібіторів нітрифікації на урожайність кукурудзи.

Проводилось спостереження за зростанням пагонів кукурудзи сорту «ДБ Хотин» на протязі червня-вересня (112 діб). Дослід проводився у трикратній повторності на ділянці площею 150 м² у Дніпропетровській області України. Ґрунт ділянки – чорнозем з середнім вмістом гумусу [76].

Відведена ділянка була розбита на квадрати площею – 1 м². Було засіяно 24 квадрати між ними була санітарна зона площею 8 м². В середині квадрату було рівномірно розміщено два ряди кукурудзи, які містили загальну кількість насіння 16 шт. Полив проводився два рази на тиждень (рис. 2.11) [77].



Рисунок 2.11 – Схема розміщення рослин в дослідній повторності

Перед засівом відведені ділянки були оброблені водними розчинами NIs та добривом. У якості добрива використовувався РКД (РКД 10-34-0) із вмістом азоту – 10 % і фосфору – 34 % та карбамід ($CO(NH_2)_2$) для забезпечення вирівняної кількості азоту та фосфору на рівень 60 кг/га.

Необхідна кількість РКД 10-34-0 (n_a) та карбаміду (n_b) для внесення на 1 м² була розрахована за формулою 2.25-2.26:

$$n_a, (г) = \frac{N_{P_2O_5} \cdot 100 \text{ г}}{n_P} = 17,7 \text{ г}, \quad (2.25)$$

$$n_b, (г) = \frac{N_{CO(NH_2)_2} \cdot 60 \text{ г}}{n_N} = 9,1 \text{ г}, \quad (2.26)$$

де, $N_{P_2O_5}$ – необхідна кількість фосфору в перерахунку на 100 г P_2O_5 для отримання розчину для оброблення, 6 г;

n_P – кількість в РКД 10-34-0 фосфору, 34 г;

$N_{CO(NH_2)_2}$ – необхідна кількість азоту в перерахунку на 60 г $CO(NH_2)_2$ для отримання розчину для оброблення, 4,23 г;

n_N – кількість в $CO(NH_2)_2$ азоту, 28 г.

Основаючись на тому, що 4-аміно-1,2,4-триазол у аграрній діяльності застосовується при нормі 2 % від кількості азоту був проведений розрахунок необхідної кількості інгібіторів нітрифікації (N_{NI}) в мікропольовому досліді на 1 м² (2.27).

$$N_{NI} = \frac{(N_{CO(NH_2)_2} + 1,77) \cdot 2 \%}{100 \%} = \frac{(4,23 \text{ г} + 1,77 \text{ г}) \cdot 2 \%}{100 \%} = 0,12 \text{ г}. \quad (2.27)$$

Виходячи із попередніх досліджень комплексні речовини ENIs-2 показали кращу ефективність у лабораторних умовах. З метою підтвердження цієї залежності у динамічних умовах та порівнянні їх дії були вибрані саме ці речовини.

Сформовані варіанти внесення інгібіторів нітрифікації та добрива приведені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Варіант оброблення

Варіант	Речовини	Кодова назва
1	Цинковий комплекс № 2 + добриво	ZnNIs-2 + N
2	Мідний комплекс № 2 + добриво	CuNIs-2 + N
3	Кобальтовий комплекс № 2 + добриво	CoNIs-2 + N
4	Мангановий комплекс № 2 + добриво	MnNIs-2 + N
5	Залізний комплекс № 2 + добриво	FeNIs-2 + N
6	Диціандіамід + добриво	DCD + N
7	4-аміно-1,2,4-триазол + добриво	ATC + N
8	Добриво	N

Схема розміщення експериментальних ділянок представлена на рисунку 2.12.

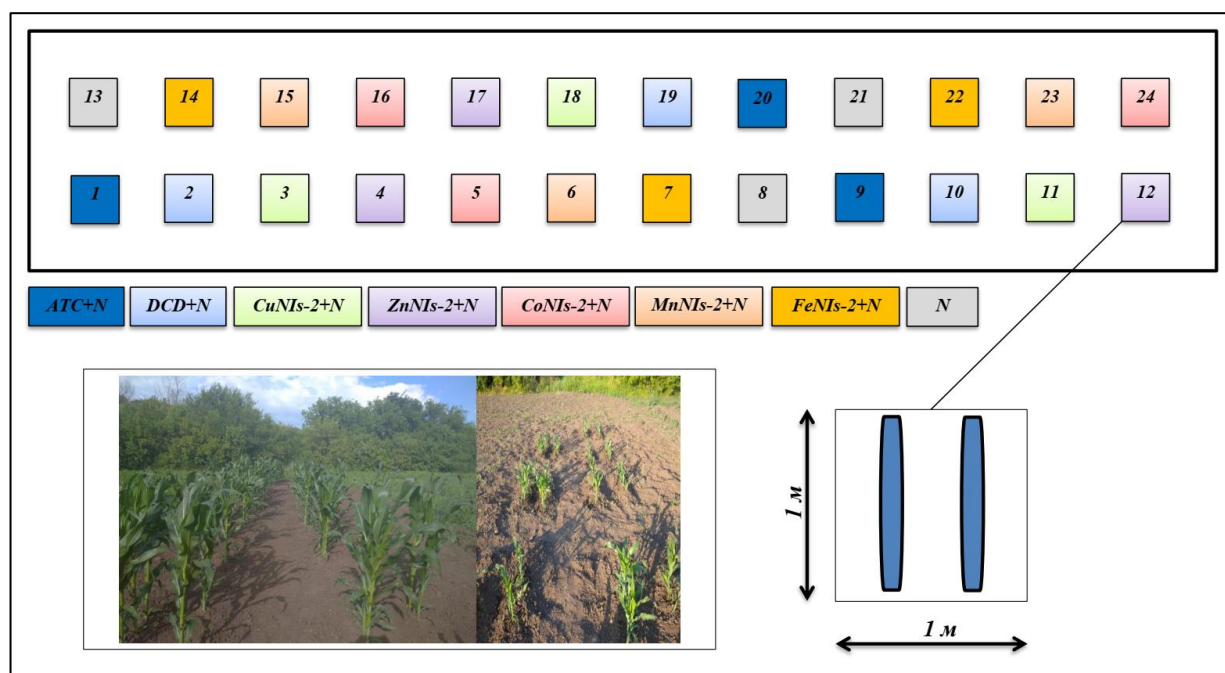


Рисунок 2.12 – Схема розміщення ділянок

Кожен тиждень із моменту появи перших сходів кукурудзи був передбачений замір довжини рослин. Наприкінці терміну зростання все зерно збиралось зважувалось для встановлення врожайності ваговим методом.

РОЗДІЛ 3. КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ ЦИНКУ(II) З АТС ТА DCD

3.1. Синтез координаційних сполук цинку(II) з АТС та DCD

Дотримуючись мети роботи був проведений лабораторний синтез чотирьох речовин із різним співвідношенням лігандів.

Для отримання першої речовини (*ZnNIs-1*), окремо розчиняли АТС (5 г, 45 мл води), DCD (5 г, 75 мл води) та $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (17,11 г, 85 мл води). Розчинення проходило при нагріванні до 60 °С. Отримані розчини лігандів змішувались. Потім при постійному перемішуванні розчин лігандів додавався до розчину сульфату цинку. При цьому випадіння осаду не відбувалось, а розчин був прозорий та безбарвний.

Процес розчинення та змішування для решти комплексів проходив аналогічно при дотриманні стехіометричного співвідношення вихідних речовин.

Для виділення продуктів реакції необхідно було випарити до 80 % води через велику розчинність речовини у воді. При невеликій кількості залишкової води утворювалась смолоподібна маса. Щоб уникнути цього, виділення осаду проводилось чергуванням випарювання та кристалізації.

Насичений розчин обов'язково витримувався при температурі 20 °С протягом тижня. Після фільтрації та висушування при температурі 25 °С було отримано кристалічні речовини — *білого кольору* (рис. 3.1) [73].



Рисунок 3.1 – Кристалічний осад комплексів цинку(II)

При отриманні *ZnNIs-1* через часткове утворення смолоподібної маси після випарювання потрібне було додаткове охолодження до 0 °С. Після цього було кристалізовано більшість речовини (14,46 г).

Більша кількість (10,14 г) другої речовини (*ZnNIs-2*) випала в осад під час випарювання-кристалізації.

Третю (*ZnNIs-3*) отримували у два етапи. Спочатку після кристалізації було отримано 60 % (12,02 г). Решта речовини при малій залишковій воді утворила смолоподібну масу. Після додавання невеликого об'єму води та чергуванням випарювання та кристалізації вдалось отримати кристалічний осад.

Четверта (*ZnNIs-4*) речовина була виділена без особливих труднощів та застосування додаткових операцій.

В таблиці 3.1 приведений вихід продуктів реакції відносно теоретично розрахованого.

Таблиця 3.1 – Характеристика результатів синтезу

Найменування показника	Дослідна речовинна			
	<i>ZnNIs-1</i>	<i>ZnNIs-2</i>	<i>ZnNIs-3</i>	<i>ZnNIs-4</i>
Теоретична маса, г	21,76	12,84	25,7	14,81
Вихід речовини при синтезі, г	18,17	12,81	22,90	10,33
Втрата при синтезі, г	3,59	0,03	2,80	11,84
Відсотковий вихід, %	83,50	99,77	89,10	79,94
Залишок речовини в маточному розчині, %	16,50	0,23	10,9	20,06

У випадку *ZnNIs-1* та *ZnNIs-4*, попередньо можна судити про утворення комплексної сполуки іншого складу.

У випадку *ZnNIs-2* утворилась комплексна сполука передбаченого складу ($[Zn(ATC)_2(DCD)(H_2O)]SO_4$).

Для *ZnNIs-3* не можна повністю підтвердити утворення того чи іншого комплексу.

3.2. Розчинність координаційних сполук цинку(II) з АТС та DCD

Одною із важливіших для промислового виробництва фізичних характеристик інгібіторів нітрифікації є їх розчинність у рідкому добриві КАС та воді.

Розчинність дослідних речовин у воді, КАС-28 та суміші вода : КАС-28 (1:1) істотно відрізняється. Найгірше вони розчині у воді. При збільшенні частки КАС зростає їх розчинність (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 – Розчинність дослідних речовин у порівнянні з АТС та DCD

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

Таке, значення розчинності координаційних сполук в КАС-28 та вода : КАС-28 достатнє для забезпечення необхідної кількості внесення інгібіторів.

Отриманні розчини комплексів в КАС-28 та вода : КАС-28 протягом 10 місяців зберігали свій початковий колір, відсутній осад, характерний запах аміаку та збільшення рівня рН, що свідчить про стійкість розчину в часі (рис. 3.2).

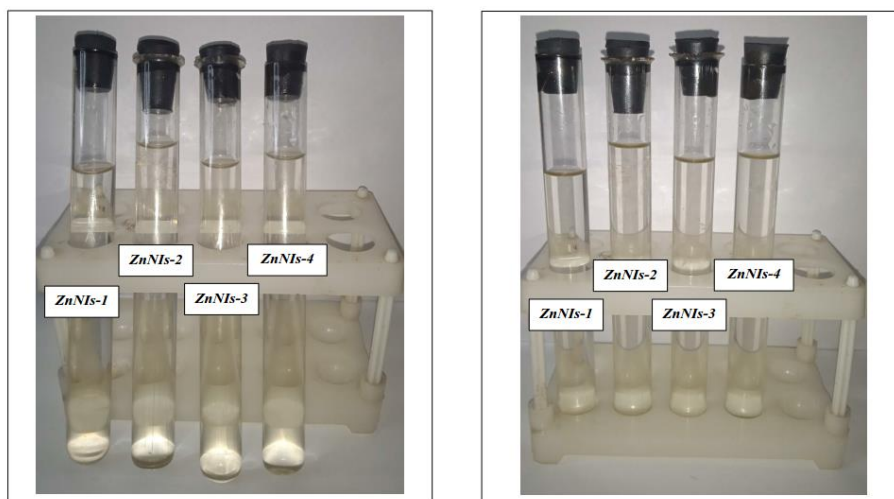


Рисунок 3.2 – Розчини цинкових комплексів

Водні розчини також не містили наведених змін та мали початкове значення рН. Додавання реактиву Несслера показало відсутність амоній-катиону.

3.3. Інфрачервона спектроскопія координаційних сполук цинку(II) з АТС та DCD

Використовуючи літературні дані [23, 31], на отриманих ІЧ-спектрах комплексів було визначено коливання структурних елементів лігандів АТС та DCD. Враховуючи, що ці ІЧ-спектри тотожні, можна представити на розгляд тільки спектр *ZnNIs-2* (рис. 3.3).

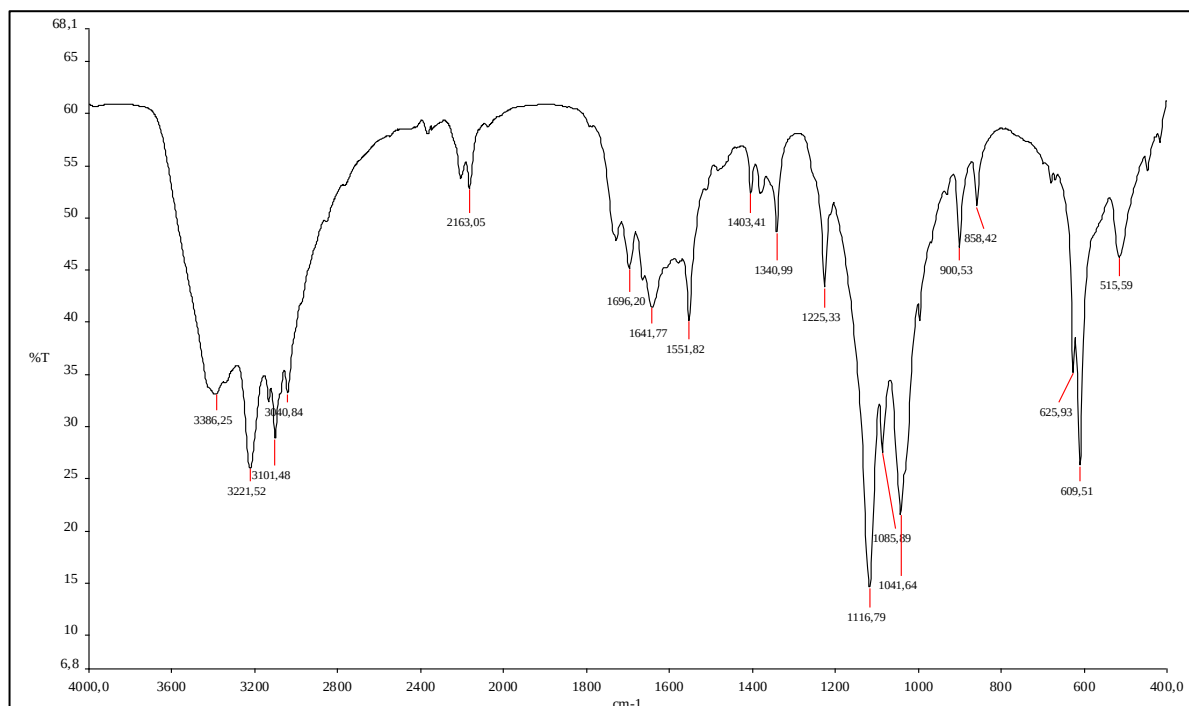


Рисунок 3.3 – Інфрачервоний спектр *ZnNIs-2*

Фрагмент спектру в діапазоні 2200-3600 cm^{-1} містить смуги коливання груп NH_2 обох лігандів з невеликим зміщенням. Коливання NH_2 при 3386,25 cm^{-1} належить диціандіаміду, а при 3221 cm^{-1} – 4-аміно-1,2,4-триазолу.

Невелике зміщення смуги коливання групи NH_2 при утворенні комплексів характерне АТС, та говорить про те, що дана група не бере участь в утворенні комплексної сполуки.

На спектрі міститься два максимуму при 3101,48 та 3040,84 см^{-1} , які належать валентному коливанню С-Н. Це додатково підтверджує наявність в складі комплексу 4-аміно-1,2,4-триазолу.

Всі результати аналізу представленого спектру із встановлення коливання структурних елементів зображені в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 – Коливальні частоти ІЧ-спектру *ZnNIs-2*

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

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

Приєднання 4-аміно-1,2,4-триазолу в кристалічній структурі комплексу реалізовано бідентантно через атом N_1 і N_2 (1,2-координація). Було виявлено збереження локальної симетрії триазольного кільця із відсутністю активності коливання на спектрі при 690 см^{-1} [64].

Зміщення смуг при 1551,82 і 1403,41 см^{-1} на спектрі дослідної речовини належить валентному коливанню радикалів АТС (R_1 - R_3). Вони наявні на спектрі

4-аміно-1,2,4-триазолу при 1520 та 1378 см^{-1} , а їх зміщення у комплексі говорити про координацію Zn^{2+} по циклу азолу [78].

Про наявність диціадіаміду говорить коливання $\text{C}\equiv\text{N}$ при 2163,05 см^{-1} . Приєднання DCD може бути реалізовано з однаковою імовірністю через $\text{C}=\text{NH}$ або $\text{C}\equiv\text{N}$. На ІЧ-спектрі не було виявлено коливань угруповання $\text{C}=\text{NH}$, а тільки коливання зв'язку $\text{C}=\text{N}$ при 1641,77 см^{-1} , що може говорити про саме такий спосіб приєднання [79].

3.4. Відсотковий вміст цинку(II)

За вмістом комплексоутворювача можна судити про утворення комплексу певного типу. З цією метою було проведене титрометричне визначення вмісту цинку в дослідних речовинах.

Дослідні комплекси більш стійкі чим комплекси Zn^{2+} з трилоном-Б, що унеможливило пряме титрування.

Вирішенням цієї проблеми стала, хімічна деструкція органічної складової хлорною кислотою при нагріванні до кипіння. Цей метод забезпечив повний перехід метал-іонів у розчин для титрування.

Всі параметри титрування координаційних сполук Zn(II) приведенні в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 – Дані титрометричного визначення Zn(II)

Речовина	Маса наважки, г	Еквівалентна маса ZnO , г/г-екв	Об'єм розчину тирилону-Б витраченого на титрування, мл	Нормальність розчину тирилону-Б, г-екв/л	Об'єм мірної колби, мл	Об'єм аліквоти, мл
ZnNIs-1	0,2031	40,71	1,7	0,05	100	10
ZnNIs-2	0,2331		2,1			
ZnNIs-3	0,1844		1,5			
ZnNIs-4	0,2762		2,9			

Розрахунок вмісту цинку проходив аналогічно для всіх речовини, а як приклад розглянемо розрахунок для *ZnNIs-1* (3.1-3.2).

$$ZnO = \frac{0,05 \cdot 1,7 \cdot 40,71 \cdot 100 \cdot 100 \%}{1000 \cdot 0,2031 \cdot 10} = 17,03 \%, \quad (3.1)$$

$$Zn = \frac{Mr_{Zn} \cdot 17,03 \%}{Mr_{ZnO}} = \frac{65,39 \text{ моль/г} \cdot 17,03 \%}{81,38 \text{ моль/г}} = 13,68 \%. \quad (3.2)$$

Встановлений відсотковий вміст цинку в складі речовин та проведене порівняння з теоретично розрахованим (табл. 3.5) [73].

Таблиця 3.5 – Відсотковий вміст цинку(II)

Найменування параметру	Найменування речовини			
	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
Різниця, %	4,2	0,43	1,86	3,2

Отже, можна зроби висновок за вмістом Zn(II), що тільки у випадку *ZnNIs-2* отримано теоретично передбачену форму речовини – $[Zn(ATC)_2(DCD)(H_2O)]SO_4$.

Для *ZnNIs-3* невелику різницю мас можна пояснити утворенням передбаченої формули комплексу при встановленій 1,2-координації АТС із залученням меншої кількості металу для координації або утворенням іншої формули речовини.

Відмінність для решти можна пояснити утворенням іншого типу комплексних сполук.

3.5. Термічна поведінка координаційних сполук цинку(II) з АТС та DCD

На початку дослідження капілярним методом було встановлено, що температура плавлення 4-аміно-1,2,4-триазолу та диціандіаміду нижча за температуру розкладання комплексів. Це додатково свідчить про те, що були отримані нові речовини.

При нагріванні більше температури 215 °С проходило плавлення з розкладанням цих речовин. Найбільша температура 250 °С була визначена для першого комплексу.

Температура розкладення решти дослідних речовин зменшувалась та наближалась до температури плавлення DCD (табл. 3.6).

Таблиця 3.6 – Термічна поведінка комплексів цинку

Найменування речовини	Температура, °С
ZnNIs-1	250
ZnNIs-2	240
ZnNIs-3	225
ZnNIs-4	215
DCD	203
ATC	150

Отримані дериватограми координаційних сполук цинку (рис. 3.4).

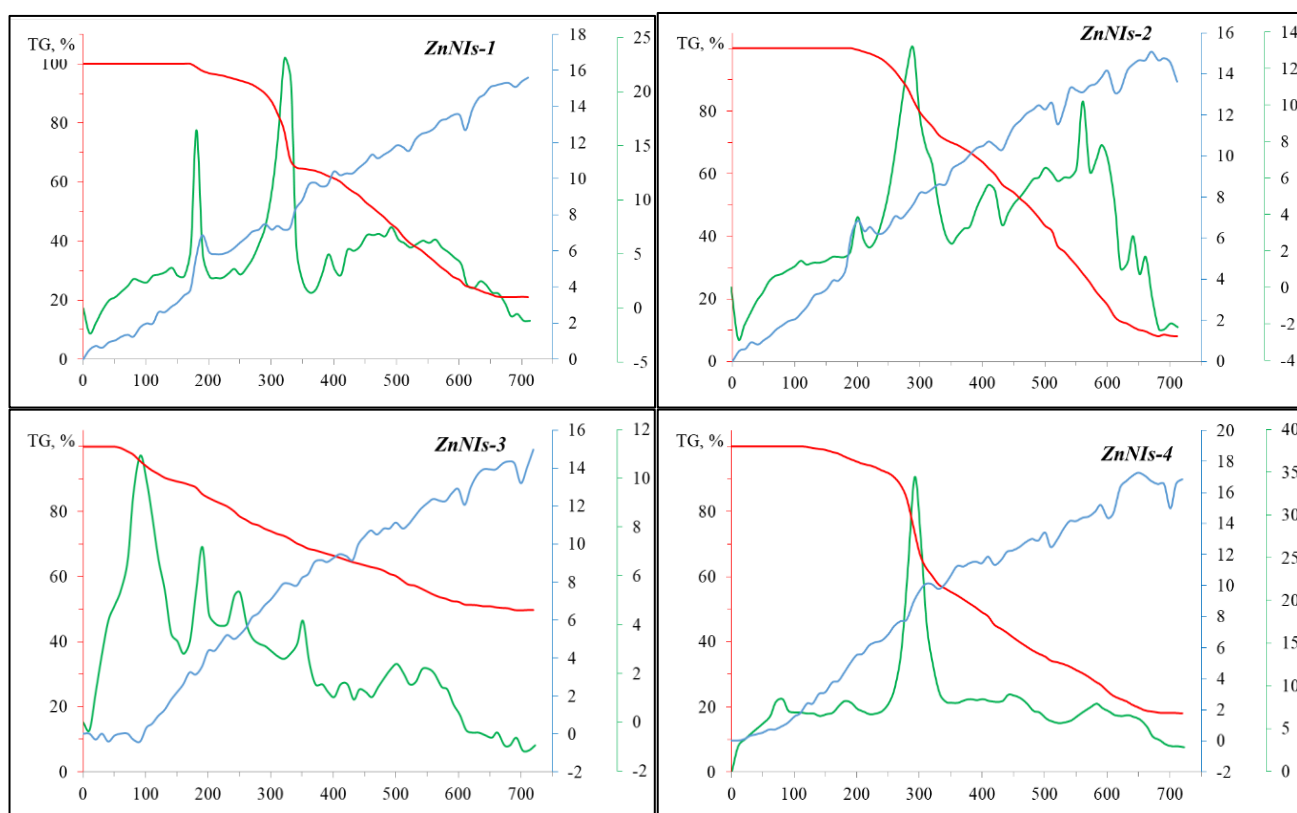


Рисунок 3.4 – Дериватограми координаційних сполук Zn(II)

Крива TG *ZnNIs-1* показує першу втрату ваги в діапазоні 170-220 °С, який пов'язаний з інтенсивним піком на кривій DTG, що говорить про можливу втрату двох координованих молекул води.

Літературні дані, стверджують, що початок температури розкладання вільного 4-аміно-1,2,4-триазолу перебуває в діапазоні 189-220 °С [25].

На кривих DTG інших комплексів цей пік присутній але не такий інтенсивний, що може показувати залежність від видалення саме води, а не АТС.

При отриманні дериватограм лігандів виявлено невелику інтенсивність ендотермічного піку на кривій DTG для 4-аміно-1,2,4-триазолу при 200-230 °С та відсутність активності для диціандіаміду. Тому, це зменшення маси можна пов'язати з присутністю координаційно зв'язаної води у випадку *ZnNIs-1* (рис. 3.5).

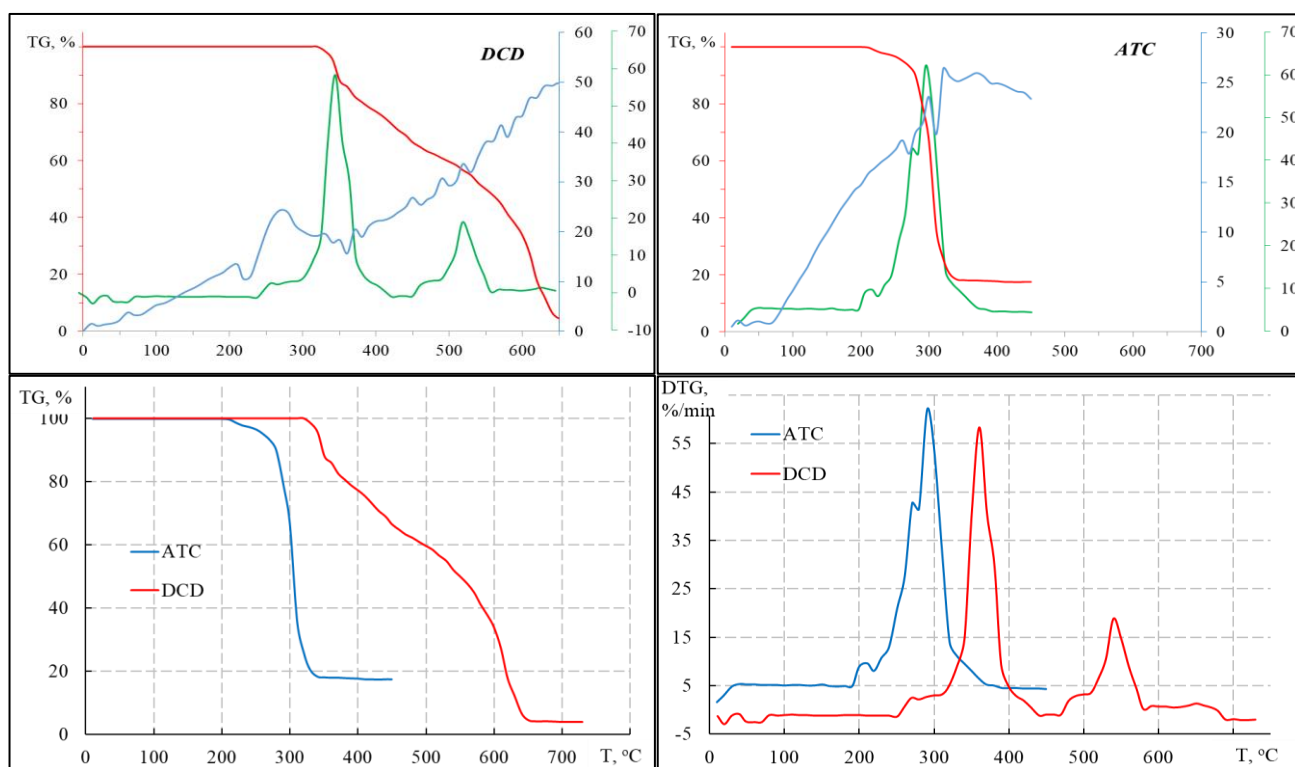


Рисунок 3.5 – Дериватограми розкладання АТС і DCD

Найбільша інтенсивність реакцій розкладання лігандів припадає на діапазон температур 220-350 °С для *ZnNIs-1*, *ZnNIs-2* та *ZnNIs-4*, що тотожно з отриманими даними про розкладання 4-аміно-1,2,4-триазолу та диціандіаміду.

Для *ZnNIs-2* виходячи з отриманих результатів, що стосувались хаотичних піків вкінці дериватограми виявлено втрату цинку, який був підтверджений титрометричним аналізом. Той же процес бачимо на кривій DTG при 500-600 °C.

У *ZnNIs-4* була найбільша активність на кривій DTG та відповідна її втрата маси на кривій TG, що може характеризувати більший компонентний склад. Виходячи, що для отримання *ZnNIs-4* було взято максимальне співвідношення лігандів 2:2, вочевидь це відповідає передбаченим результатам.

При порівнянні динаміки втрати маси речовин у випадку *ZnNIs-3* виявлено значну відмінність (рис. 3.6).

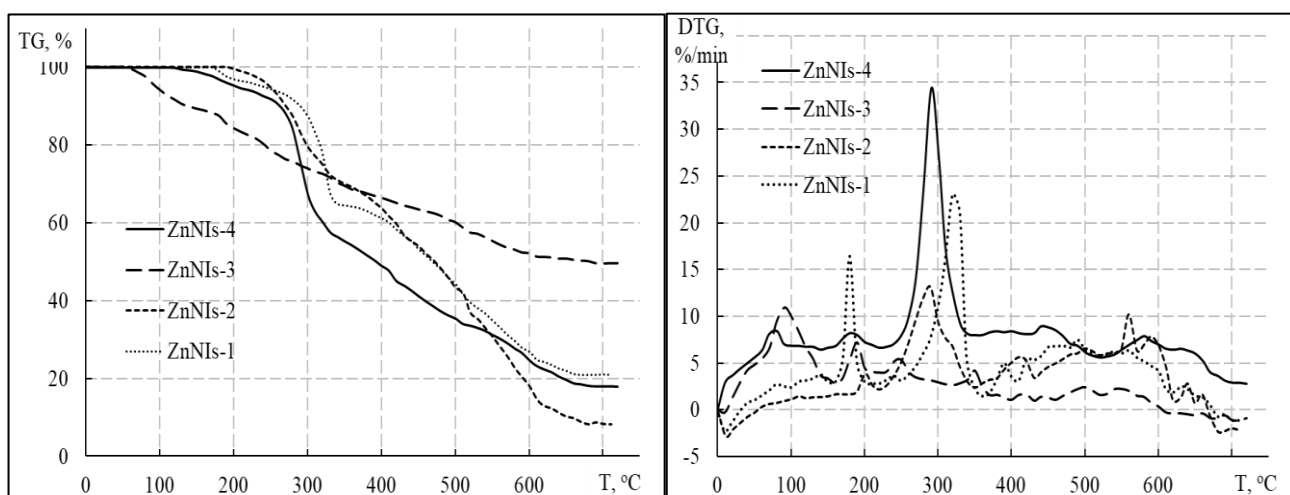


Рисунок 3.6 – Порівняння кривих TG та DTG координаційних сполук Zn(II) в термічному аналізі

Відомо, що у вільному стані при постійному збільшенні температури до 550 °C із швидкістю 15 °C/хв проходить утворення $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (*graphitic carbon nitride*) [34, 80].

Тому, така аномально велика маса в кінці аналізу є наслідком утворення оксиду цинку та $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Велика початкова інтенсивність на кривій DTG *ZnNIs-3* може говорити про початок розкладання оригінальних лігандів при 100 °C, що і привело до утворення *graphitic carbon nitride*.

Аналіз дериватограм показав, що по кінцевій масі зразку важко встановити вміст металу, оскільки утворюється $g-C_3N_4$. Також, при випаровуванні летких речовин може втрачатись частина металу [26].

Для виявлення кінцевої речовини проводилась ізотермічна витримка всіх комплексів при температурі 700 °С. При прокалюванні утворилась речовина – *біло-жовтого кольору*. Спостерігалось газоутворення з формування твердої піни (рис. 3.7).



Рисунок 3.7 – Стан дослідних речовин до та після ізотермічної витримки

При розчиненні залишку в 40 % розчині H_2SO_4 з'явився різкий запах H_2S . Отже, залишком комплексів у тиглі є ZnS і це узгоджене з літературними даними [81].

3.6. Біологічна активність дослідних сполук цинку(II) з АТС та DCD

Протягом 140 діб визначалась зміна кількості іонів NH_4^+ та NO_3^- в дослідному ґрунті. Встановлено середня арифметична кількість іонів, їх втрату та накопичення, що характеризує процес нітрифікації.

Динаміку втрати амоній-катіонів та накопичення нітрат-аніонів за 140 добовий дослід можна розглянути на рисунку 3.8.

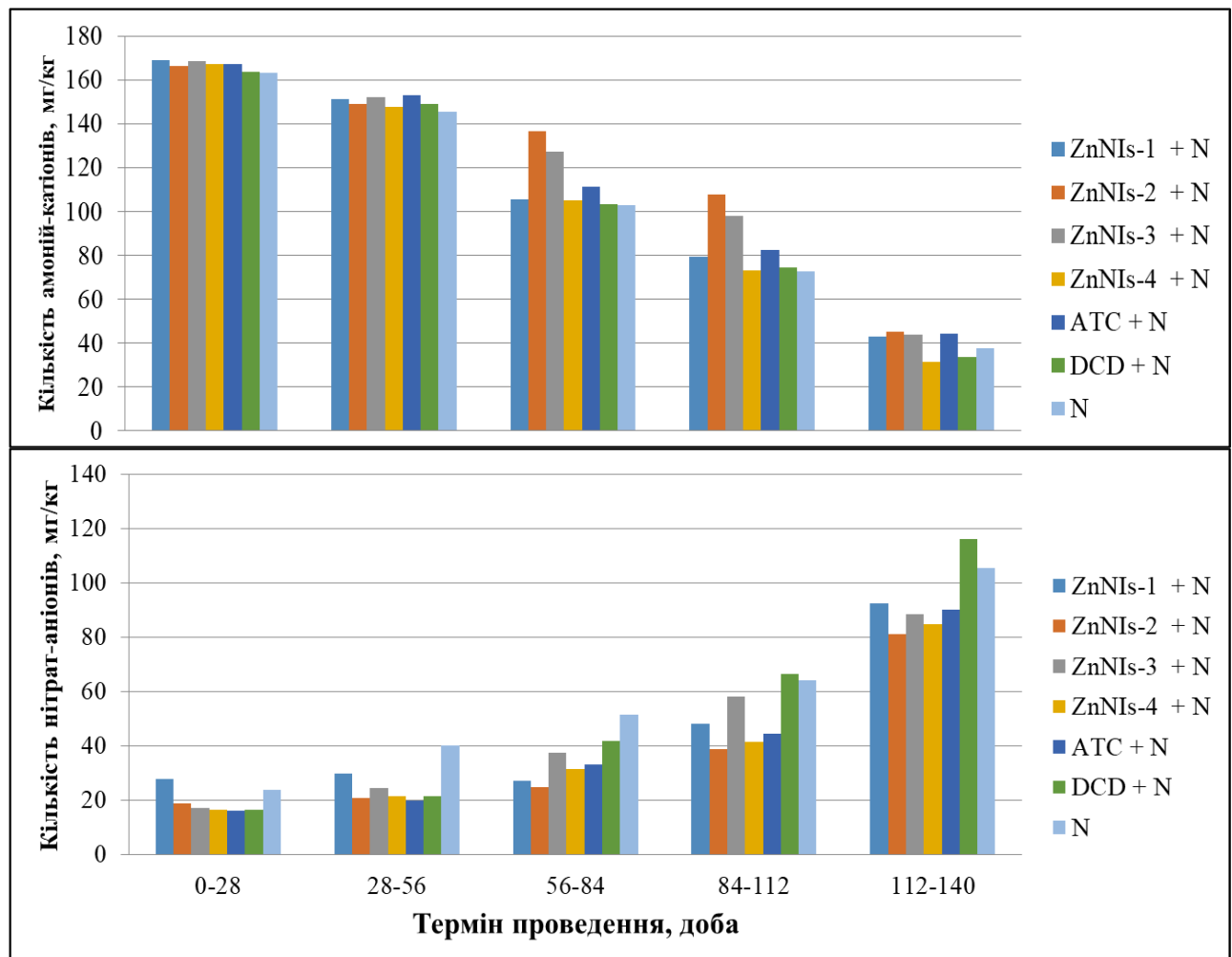


Рисунок 3.8 – Кількість NH_4^+ та NO_3^- , мг/кг ґрунту

Розрахунок показників ЗА та НН в цьому та подальших розділах проводився аналогічно.

Розрахунок для *ZnNIs-1 + N* наводимо, як приклад (3.3-3.4):

$$\text{ЗА}_{\text{ZnNIs-1} + \text{N}} = 100 \cdot \left(\frac{109 - 104,03}{180} \right) = 2,76 \%, \quad (3.3)$$

$$\text{НН}_{\text{ZnNIs-1} + \text{N}} = \frac{45,97 \cdot 100}{56,98} = 80,68 \%. \quad (3.4)$$

Всі дані та результати, які стосувались цього розрахунку приведенні в таблиці 3.7.

Таблиця 3.7 – Зміна кількості іонів NH_4^+ та NO_3^-

Контейнер	NH_4^+			NO_3^-	
	Середня арифметична кількість, мг	Втрата, %	ЗА, %	Середня арифметична кількість, мг	НН, %
ZnNIs-1 + N	109,00	39,44	2,76	45,97	80,68
ZnNIs-2 + N	119,66	33,52	8,68	38,28	67,18
ZnNIs-3 + N	117,13	34,92	7,27	45,49	79,83
ZnNIs-4 + N	104,40	41,99	0,20	40,74	71,61
ATC + N	111,07	38,29	3,91	41,95	73,62
DCD + N	104,30	42,05	0,14	53,20	93,37
N	104,03	42,20	0	56,98	100

Найбільший вплив на процес нітрифікації був виявлений у контейнері ZnNIs-2 + N.

У цьому варіанті спостерігалась найменша втрата амоній-катионів та найменше утворення нітрат-аніонів. 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 до 112 доби швидкість нітрифікації у контролі (N) була найвищою серед всіх варіантів (рис. 3.9).

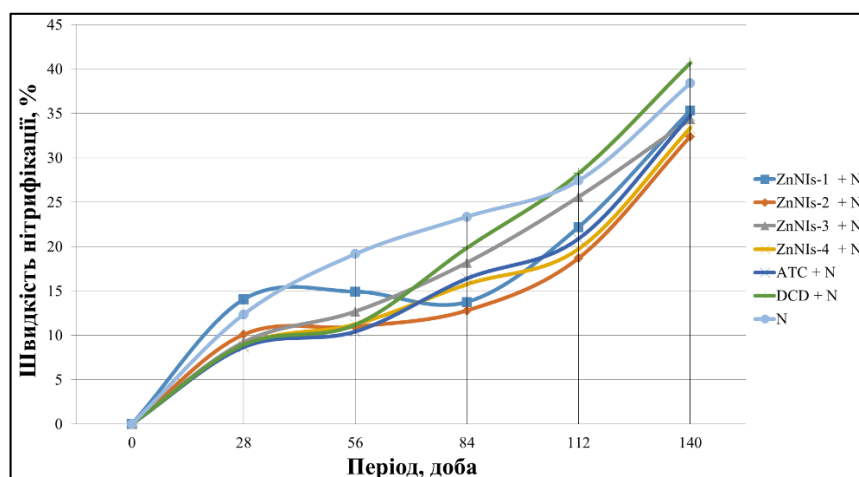


Рисунок 3.9 – Швидкість нітрифікації амонійного азоту

Наприкінці швидкість нітрифікації *DCD* + *N* була вищою ніж у контролі, що може говорити про втрату ефективності диціандіаміду. Це викликано його гідролітичним розкладання в ґрунтовому середовищі до аміаку, який підживив нітрифікуючи бактерії.

Найменша швидкість нітрифікації на 56 добу була у трьох варіантах, що містили такі речовини: *ZnNIs-2*; *ATC* та *DCD*. Далі ефективність комерційних інгібіторів послаблювалась, а ефективність *ZnNIs-2* була стабільною.

Ступінь пригнічення нітрифікації та швидкість нітрифікації в повній мірі характеризують ефективність дії речовин.

Аналогічно їх розраховували для всіх речовин (3.5-3.6).

$$ШН_{ZnNIs-1 + N} = \frac{45,97 \cdot 100}{(109 + 45,97)} = 29,66 \%, \quad (3.5)$$

$$СПН_{ZnNIs-1 + N} = \frac{(56,98 - 45,97) \cdot 100 \%}{56,98} = 19,32 \%. \quad (3.6)$$

Результати всього розрахунку цих основних параметрів пригнічення нітрифікації наведенні нижче у таблиці 3.8.

Таблиця 3.8 – Швидкість нітрифікації та ступінь пригнічення нітрифікації

Варіант контейнеру	ШН, %	СПН, %
ZnNIs-1 + N	29,66	19,32
ZnNIs-2 + N	24,23	32,82
ZnNIs-3 + N	27,97	20,17
ZnNIs-4 + N	28,07	28,49
ATC + N	27,41	26,38
DCD + N	33,78	6,63
N	35,33	---

Дослідні сполуки мали більший СПН ніж диціандіамід. В порівнянні з 4-аміно-1,2,4-триазолом ця закономірність була тільки для *ZnNIs-2* та *ZnNIs-4*.

Для наочності був здійснений такий перерахунок. Максимальний виявлений ступінь пригнічення нітрифікації взятий за 100 відсотків. В цих межах

ефективність найбільш активних речовин порівнювалась з комерційними інгібіторами нітрифікації (*ATC* та *DCD*) (рис. 3.10).

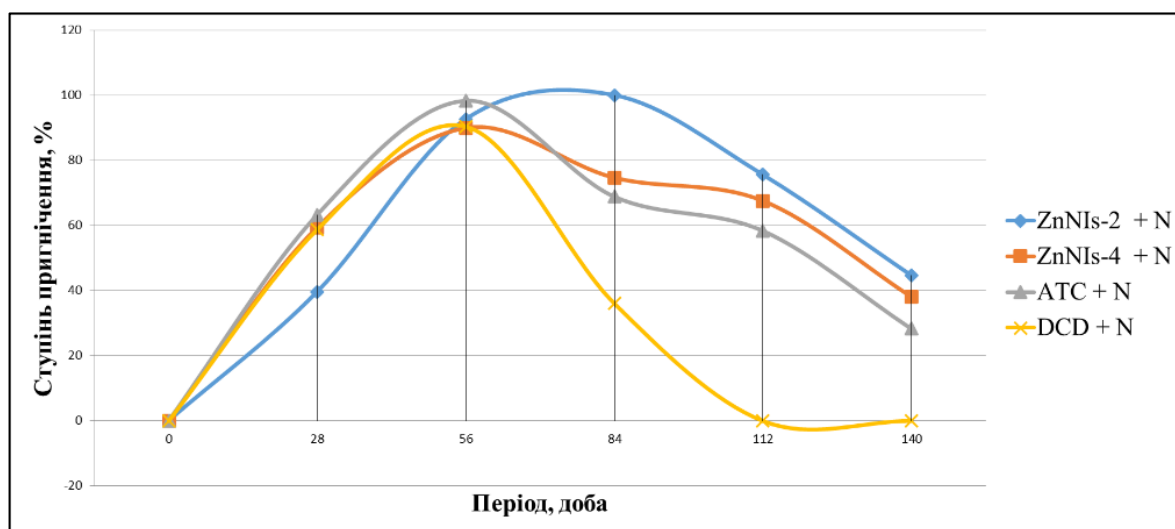


Рисунок 3.10 – Зміна ступеня пригнічення нітрифікації

Аналогічно до 56 доби спостерігається поступове зростання активності усіх речовин. Далі *ZnNIs-4* та *ATC* поступово втрачають свою ефективність. Також, виявлено стрімке падіння СПН для *DCD* протягом 56-112 доби. Речовина *ZnNIs-2* тільки на 56-84 добу досягає свого максимуму, що говорить про більшу пролонгованість дії добрив при її залученні.

РОЗДІЛ 4.

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ МІДІ(II) З АТС ТА DCD

4.1. Синтез координаційних сполук міді(II) з АТС та DCD

Координаційні сполуки міді так, само отримували шляхом змішування водних розчинів. Цей процес був однаковий для всіх речовин, наприклад, для отримання другої речовини (*CuNIs-2*) брали АТС (5 г, 45 мл води), DCD (2,5 г, 65 мл води) та $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (7,43 г, 75 мл води).

При цьому одразу випадав осад синього кольору речовин: *CuNIs-1*, *CuNIs-2*, *CuNIs-3* та *CuNIs-4* (рис. 4.1).

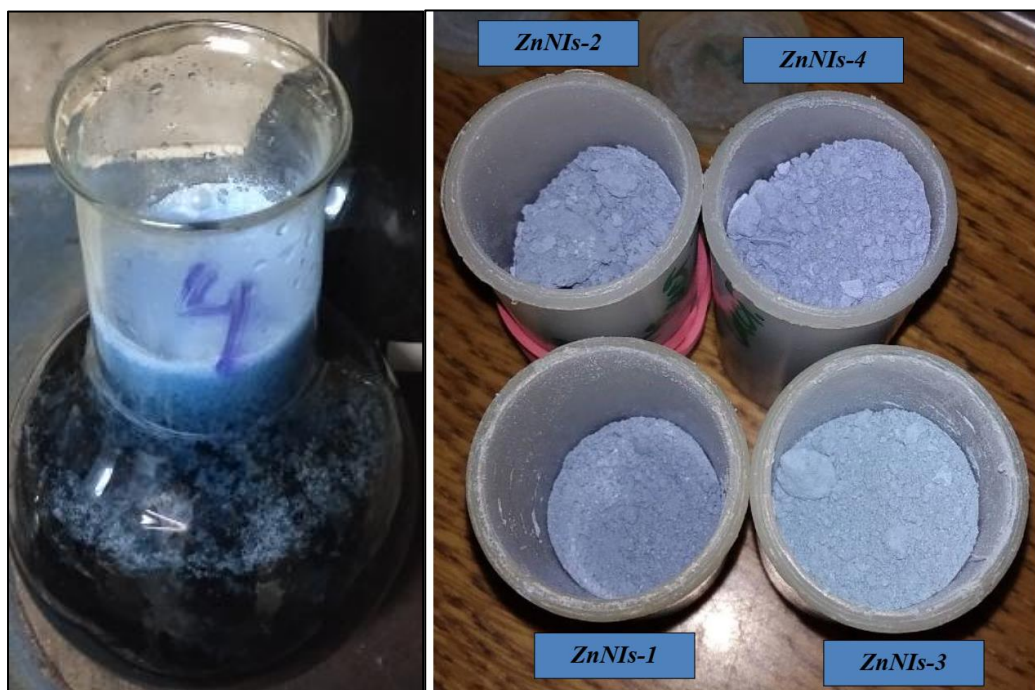


Рисунок 4.1 – Кристалічний осад мідних комплексів

Речовини майже повністю випадали в осад після первинного охолодження реакційної маси, але для збільшення виходу продукту маточні розчини ще випарювались на третину.

Після чого витримувались при кімнатній температурі протягом 7 діб для того, щоб пройшло старіння осаду та утворились кристали більшого розміру.

Повітряно-сухі речовини зважувались та фасувались у контейнери із пластика для подальших досліджень (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 – Вихід речовин

Найменування показнику	Дослідна речовина			
	CuNIs-1	CuNIs-2	CuNIs-3	CuNIs-4
Теоретична маса, г	21,76	12,79	25,58	15,29
Вихід речовини при синтезі, г	21,07	11,39	25,42	7,82
Втрата при синтезі, г	0,69	1,50	0,16	7,47
Відсотковий вихід, %	96,82	89,05	99,38	51,15
Залишок речовини в маточному розчині, %	3,17	10,95	0,62	48,85

За масою речовини можна підтвердити утворення комплексів передбачуваного складу для *CuNIs-1* та *CuNIs-3*.

Відмінність для решти можна пояснити утворенням комплексної сполуки іншого складу.

4.2. Розчинність координаційних сполук міді(II) з АТС та DCD

Нами проведено дослідження розчинності комплексних сполук у розчині КАС-28, оскільки це добриво достатньо розповсюджене та має великий вміст амонійного і амідного азоту (табл. 4.2).

Таблиця 4.2 – Розчинність дослідних речовин у порівнянні з АТС та DCD

Розчинність, г/100 г	Речовина					
	CuNIs-1	CuNIs-2	CuNIs-3	CuNIs-4	АТС	DCD
КАС-28	0,21	0,78	0,48	0,68	5,00	3,33
Вода : КАС-28	0,07	0,09	0,06	0,07	4,31	6,00
Вода	0,02	0,1	0,05	0,06	6,00	4,13

Згідно раніше приведених розрахунків при такій розчинності, ймовірно, тільки кількість *CuNIs-2* та *CuNIs-4* в насиченому розчині КАС-28 буде достатня для пригнічення активності ґрунтових бактерій.

Використання решти речовин для гармонійного розвитку рослин рекомендується в суміші з іншими інгібіторами, які містять метали, наприклад цинк.

Протягом 10 місяців у всіх розчинах не було виявлено наочних змін. Відсутній осад та збільшення рівня рН, що свідчить про стійкість розчину в часі (рис. 4.2).

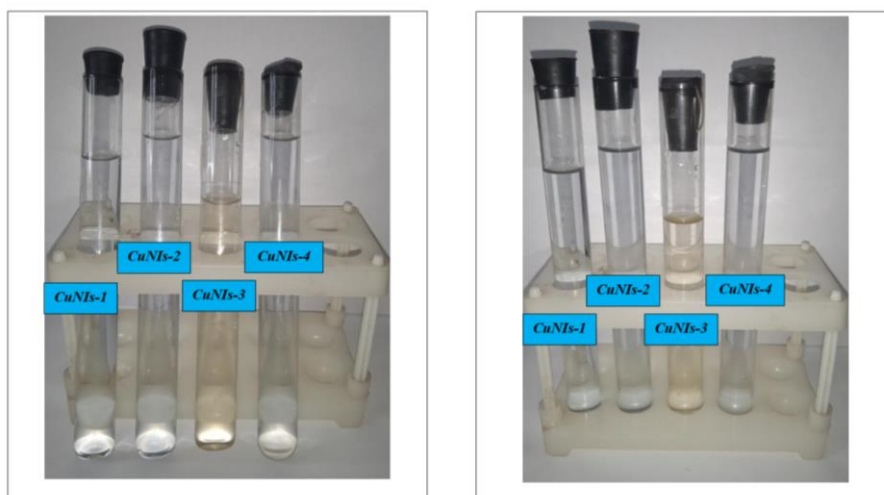


Рисунок 4.2 – Розчини мідних комплексів

Додавання реактиву Несслера показало відсутність амоній-катиону у водних розчинах комплексів.

Отже, за отриманими результатами ці координаційні сполуки стійкі у розчинах рідкого добрива КАС-28. Розчинність мідних комплексів дуже низька в порівнянні з іншими інгібіторами, але мідь в меншій кількості потрібна рослинам. Комбінації комплексів міді з іншими інгібіторами, що мають більшу розчинність зможуть забезпечити необхідну кількість діючої речовини.

4.3. Інфрачервона спектроскопія координаційних сполук міді(II) з АТС та DCD

ІЧ-спектри усіх речовин дуже схожі, оскільки у їх складі однакові хімічні складові. Тому, наявність хімічних груп кожного ліганду можна розглянути, на

прикладі спектру речовини *CuNIs-4*. На цьому ІЧ-спектрі в області 2800-3600 cm^{-1} містяться смуги коливання групи NH_2 обох лігандів (рис. 4.3).

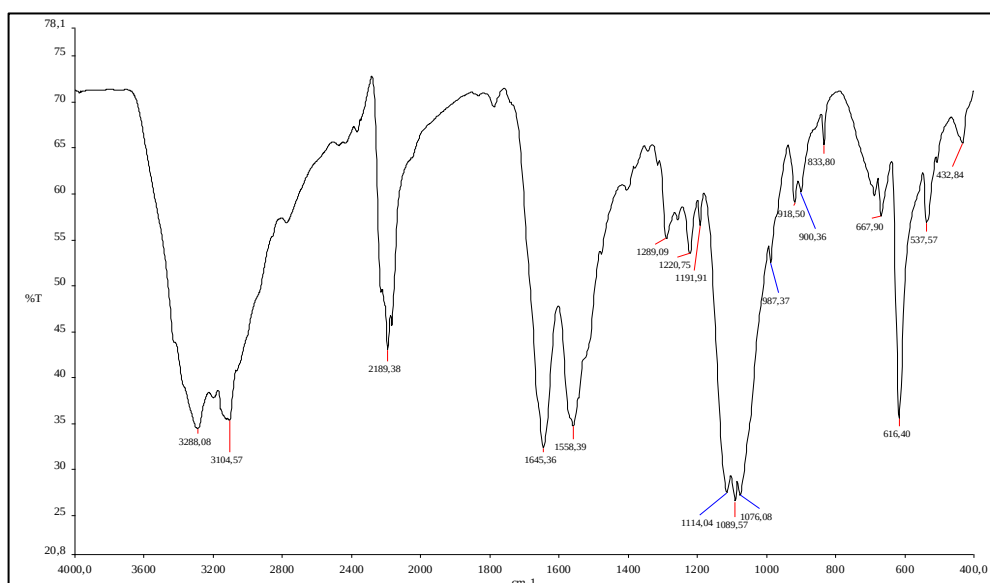


Рисунок 4.3 – Інфрачервоний спектр *CuNIs-4*

Найбільший максимум коливання притаманний смузі симетричного валентного коливання групи NH_2 при 3288,08 cm^{-1} . Інший максимум в цієї області при 3104,57 cm^{-1} – це валентне коливання зв'язку C-H. Обидва максимуми належать 4-аміно-1,2,4-триазолу. В свою чергу, смуга при 2189,38 cm^{-1} говорить про коливання зв'язку $\text{C}\equiv\text{N}$, що притаманно DCD [31].

Основаючись на даних розшифровки спектру можна говорити про наявність у складі речовини обох видів лігандів (табл. 4.3) [82].

Таблиця 4.3 – Коливальні частоти спектру

Коливальна частота, cm^{-1}	Приналежність	Ліганд
1	2	3
3288,08	NH_2	ATC
3104,57	C-H	
2189,38	$\text{C}\equiv\text{N}$	DCD
1645,36	C=N	
1558,39	R_1	ATC
1289,09	---	DCD
1220,75	N-NH_2	ATC
1191,91		
1114,04	R_6	

Продовження таблиці 4.3

1	2	3
1089,57	C-H	ATC
1076,08		
987,37	R ₇	
918,50	NH ₂	
900,36	C-H	
833,80	C-H	
667,90	R ₈	
616,4	R ₉	
537,57	---	DCD
432,84	---	ATC

Оскільки група NH₂ не бере участь в утворенні комплексу, вочевидь, приєднання 4-аміно-1,2,4-триазолу здійснюється через атом N₁ або N₂ триазольного кільця. Через малу активність точний спосіб приєднання в області при 700-600 см⁻¹ важко встановити.

Наявне зміщення R₁ при 1558,39 см⁻¹ АТС у високочастотну область підтверджує координацію металу по гетероциклу, що наряду з малою активністю при 690 см⁻¹ схиляє нашу думку до 1,2-координації.

Приєднання DCD реалізовано, ймовірно, через групу C=NH або C≡N бо вірогідність приєднання майже однакова [79, 82].

Виявлено зміщення смуги групи C≡N від 2163 см⁻¹ до 2189 см⁻¹, що дає уявлення про координацію диціандіаміду через цю групу.

4.4. Відсотковий вміст міді(II)

Спалювання речовин проходило виключно в муфельній печі. Встановлення вмісту міді у сполуках проходило однаково без труднощів.

Розглянемо, як приклад розрахунок для CuNIs-2 (4.1-4.2):

$$CuO = \frac{0,1 \cdot 0,6 \cdot 39,87 \cdot 100 \cdot 100 \%}{1000 \cdot 0,2309 \cdot 10} = 10,36 \%, \quad (4.1)$$

$$Cu = \frac{Mr_{Cu} \cdot 10,36 \%}{Mr_{CuO}} = \frac{63,55 \text{ моль/г} \cdot 10,36 \%}{79,54 \text{ моль/г}} = 8,3 \%. \quad (4.2)$$

Дані з титрування координаційних сполук Cu(II), які були використані для цього та інших розрахунків приведені в таблиці 4.4

Таблиця 4.4 – Дані титрометричного визначення Cu(II)

Речовина	Маса наважки, г	Еквівалентна маса CuO, г/г-екв	Об'єм розчину Na ₂ S ₂ O ₃ витраченого на титрування, мл	Нормальність розчину Na ₂ S ₂ O ₃ , г-екв/л	Об'єм мірної колби, мл	Об'єм аліквоти, мл
CuNIs-1	0,2655	39,87	0,8	0,1	100	10
CuNIs-2	0,2309		0,6			
CuNIs-3	0,2308		0,6			
CuNIs-4	0,2591		1,0			

Відсотковий вміст міді у порівнянні із теоретично передбаченим представлений в таблиці 4.5 [83].

Таблиця 4.5 – Відсотковий вміст міді(II)

Найменування параметру	Найменування речовини			
	CuNIs-1	CuNIs-2	CuNIs-3	CuNIs-4
Теоретичний вміст, %	17,5	14,8	14,8	12,8
Практичний вміст, %	9,6	8,3	8,5	12,3
Різниця, %	7,9	6,5	6,3	0,5

Відмінність теоретичної маси до результатів аналізу говорить про те, що для більшості речовини передбачена формула не відповідає реальній. Для встановлення формул треба задіяти додаткові, більш інформативні методи аналізу.

У випадку *CuNIs-4* можна сказати, що передбачена формула відповідає реальній.

4.5. Термічна поведінка координаційних сполук міді(II) з ATC та DCD

Температура розкладання всіх дослідних речовин вища у порівнянні з температурою плавлення, яка характерна лігандам 4-аміно-1,2,4-триазолу та диціандіаміду, що говорить про утворення нових речовин. Всі комплекси

плавились з наступним розкладанням. Максимальний рівень стійкості до температури 230 °C при нагріванні був визначений для *CuNIs-1* (табл. 4.6).

Таблиця 4.6 – Термічна поведінка комплексів міді

Найменування речовини	Температура, °C
<i>CuNIs-1</i>	230
<i>CuNIs-2</i>	224
<i>CuNIs-3</i>	210
<i>CuNIs-4</i>	210
DCD	203
ATC	150

Отримані дериватограми координаційних сполук міді зображені на рисунку 4.4.

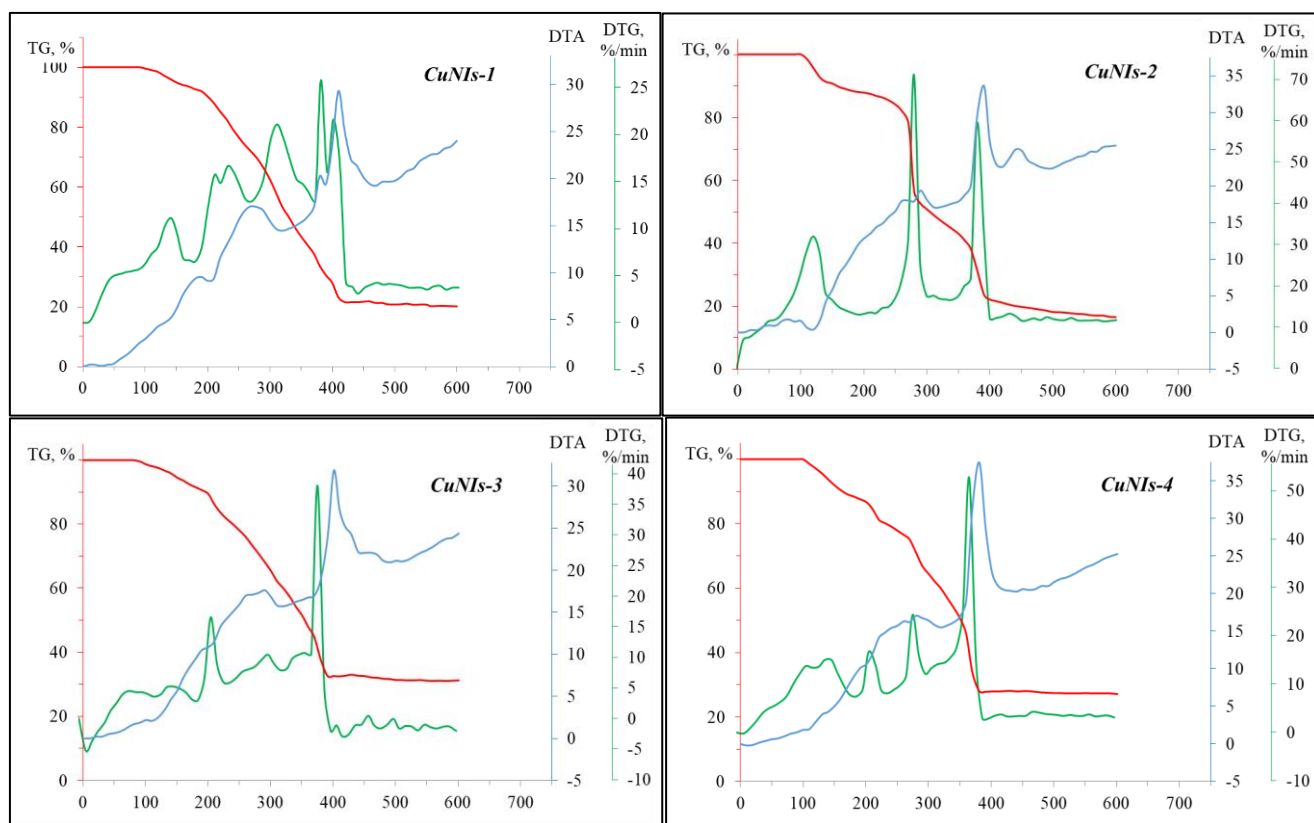


Рисунок 4.4 – Дериватограми розкладання комплексів міді(II)

Пікова активність присутня на кривих DTG всіх комплексів міді(II) при 100-200 °C. Це пов'язано з втратою маси, що видно на кривих TG та говорить про наявність молекул води.

Діапазон розкладання лігандів для координаційних сполук міді(II) перебуває в межах 200-400 °C виходячи з літературних даних та наявної активності на кривих DTG комерційних інгібіторів нітрифікації.

Найбільша активність розкладання на кривій DTG була при температурі 300 °C у *CuNIs-2*, а при 400 °C в *CuNIs-4*, що говорить про різне співвідношення лігандів. На кривій DTG *CuNIs-2* виявлено два великих піки при 300 та 400 °C, що показує наявність різних лігандів.

Кінцева температура розкладання для цих речовин на відміно від цинкових – 600 °C.

Всі речовини схоже розкладались але з різною активністю процесів, що додатково показує відмінність співвідношення лігандів в будові цих речовин.

Порівняння втрати маси та активності на кривих TG і DTG комплексів міді представлено на рисунку 4.5.

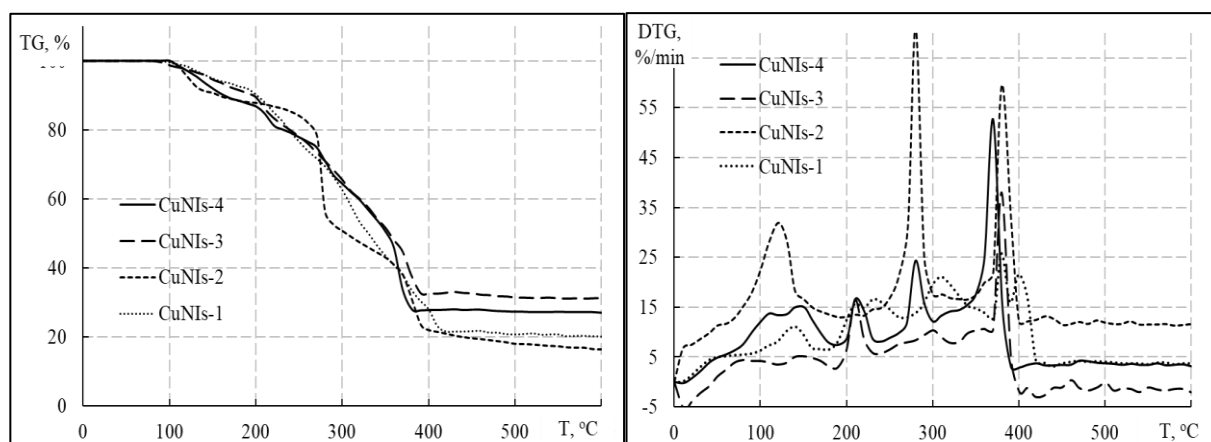


Рисунок 4.5 – Порівняння кривих TG та DTG координаційних сполук Cu(II) в термічному аналізі

Різна активність та інтенсивність розкладання показує характеристику утворених різних речовин.

За кінцевою масою зразку важко встановити кількість міді(II), оскільки неможна точно встановити вміст металу при утворенні оксидів та $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Для точного встановлення залишкової сполуки міді проводилась ізотермічна витримка всіх комплексів при температурі 600 °C.

Спостерігалось аналогічно координаційним сполукам цинку(II) газоутворення з формування менш інтенсивної твердої піни із зміною забарвлення із синього на салатовий (рис. 4.6).

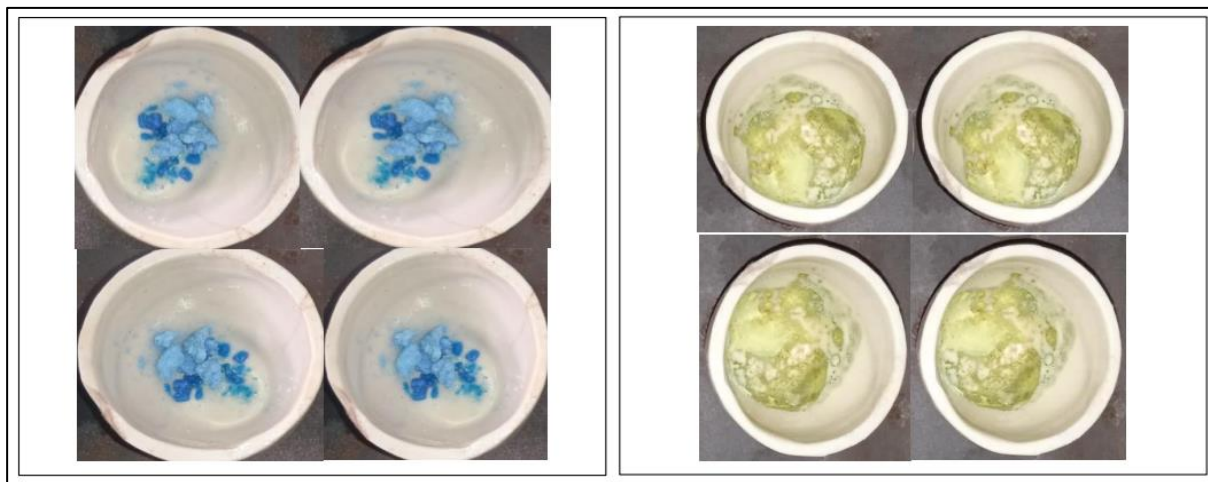


Рисунок 4.6 – Стан дослідних речовин до та після ізотермічної витримки

По кольору залишку можна судити про утворення CuCO_3 . За літературними даними при достатній кількості енергії проходить хемосорбція CO_2 з утворенням CuCO_3 . При досяганні температури $300\text{ }^\circ\text{C}$ починається його розкладання до $700\text{ }^\circ\text{C}$ [84].

Але, при додаванні до залишку 40 % розчину H_2SO_4 проходило розчинення з утворенням блакитного розчину без шипіння. Це говорить, що в кінці було отримано не звичну, специфічну сполуку міді.

4.6. Біологічна активність дослідних сполук міді(II) з ATC та DCD

Найбільше значення середньої арифметичної кількості амоній-катіонів було притаманно варіанту $\text{CuNIs-3} + \text{N}$, що містив ґрунт оброблений розчином дослідної речовини № 3.

В свою чергу, максимальне значення середньої арифметичної кількості нітрат-аніонів було найменшим для зразку $\text{CuNIs-2} + \text{N}$, який містив речовину № 2.

Це говорить про те, що різне співвідношення лігандів у речовинах по різному здійснює вплив на ключові фази процесу нітрифікації (рис. 4.7).

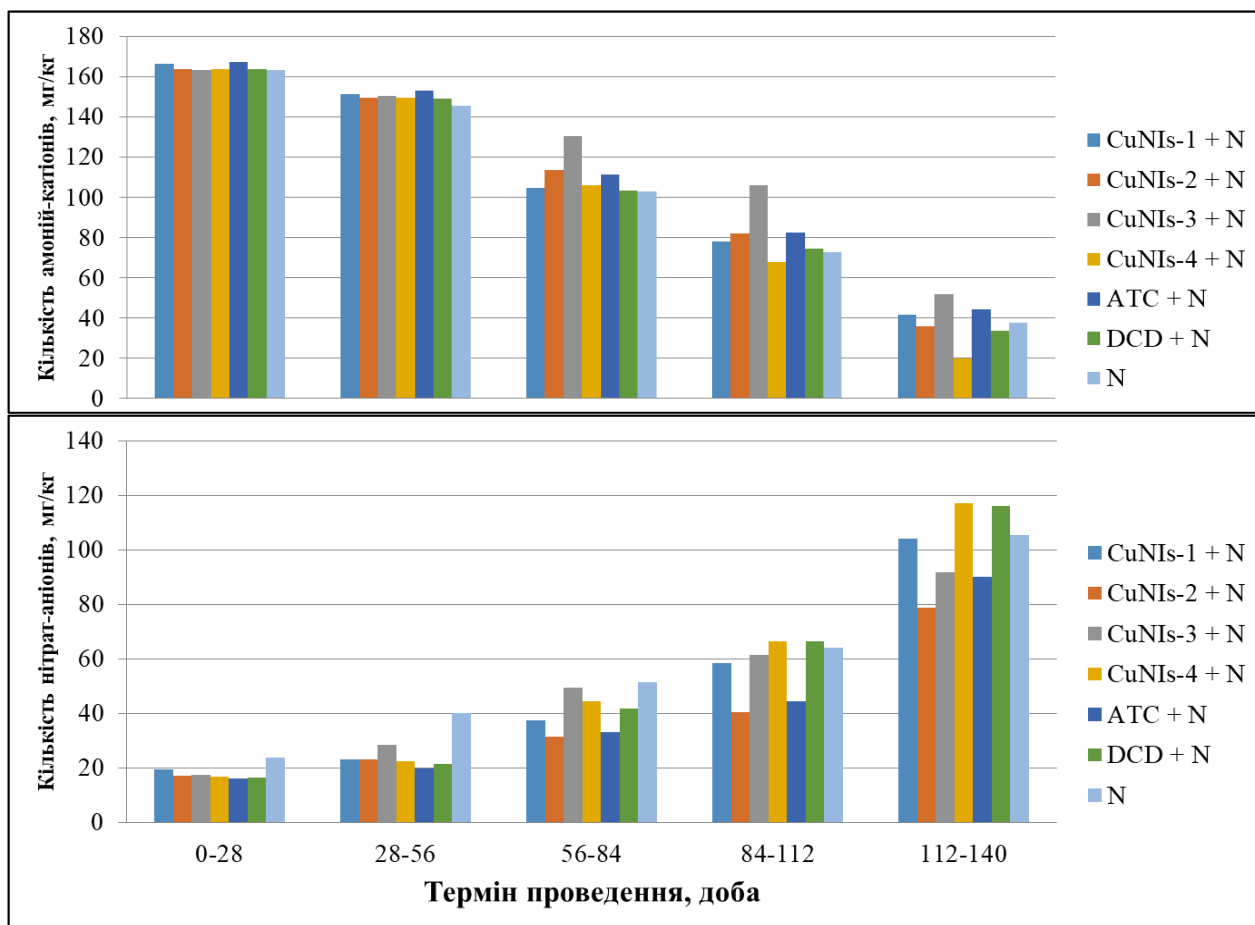


Рисунок 4.7 – Кількість NH_4^+ та NO_3^- , мг/кг ґрунту

З гістограми видно, що найкраще збереження амоній-катионів було у контейнері *CuNIs-3 + N*, який містив ґрунт оброблений розчином дослідної речовини *CuNIs-3*. Пригнічення накопичування нітратів було більшим у контейнері № 2 із комплексною сполукою *CuNIs-2*.

Найгірше показала себе речовина *CuNIs-4*, що мала схожий результат із контролем за параметрами ЗА та НН.

Так, у першому випадку (*CuNIs-3 + N*) краще проходило інгібування втрати NH_4^+ , а накопичення NO_3^- було середнім у порівнянні з іншими речовинами. У другому випадку (*CuNIs-2 + N*), інгібування втрати амоній-

катионів мало середній характер, але швидкість накопичення нітрат-аніонів була найменшою (табл. 4.7) [85].

Таблиця 4.7 – Зміна кількості іонів

Контейнер	NH ₄ ⁺			NO ₃ ⁻	
	Середня арифметична кількість, мг	Втрата, %	ЗА, %	Середня арифметична кількість, мг	НН, %
CuNIs-1 + N	107,87	40,07	2,13	50,18	88,06
CuNIs-2 + N	108,43	39,76	2,44	39,70	69,66
CuNIs-3 + N	119,31	33,72	8,48	49,87	87,53
CuNIs-4 + N	101,10	43,83	---	55,29	97,03
ATC + N	111,07	38,29	3,91	41,95	73,62
DCD + N	104,30	42,05	0,15	53,20	93,37
N	104,03	42,20	---	56,98	100

У порівнянні з лігандом DCD при одній нормі внесення усі дослідні речовини окрім *CuNIs-4* мали меншу швидкість нітрифікації (рис. 4.8).

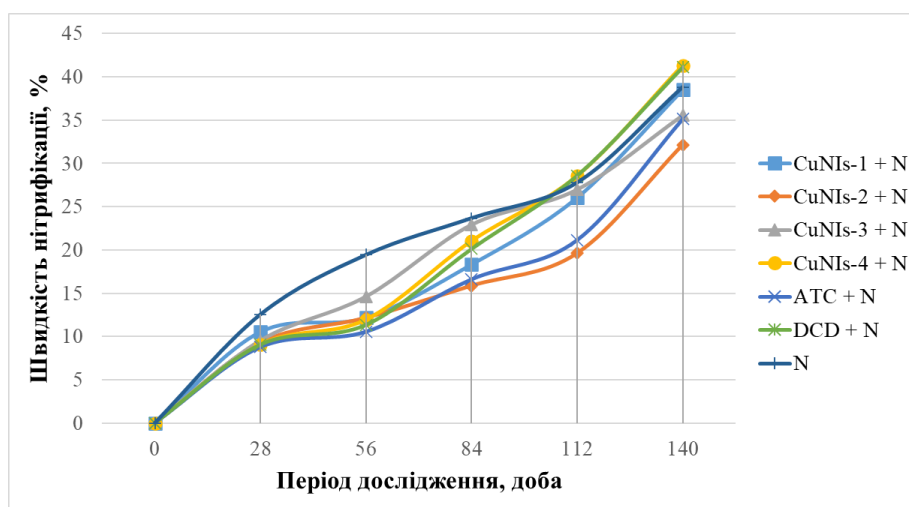


Рисунок 4.8 – Швидкість нітрифікації

Найменша швидкість нітрифікації була встановлена для дослідного зразка № 2 (*CuNIs-2 + N*).

Вона була, також менша за всі контрольні дослідні та в середньому становила 26,79 %. Навпаки найменш ефективною (майже на рівні контролю) була *CuNIs-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 у порівнянні з швидкістю нітрифікації за весь період дослідження можна у повній мірі розглянути в таблиці 4.8.

Таблиця 4.8 – Швидкість та ступінь пригнічення нітрифікації

Варіант контейнеру	ШН, %	СПН, %
CuNIs-1 + N	31,75	11,94
CuNIs-2 + N	26,79	30,34
CuNIs-3 + N	29,48	12,47
CuNIs-4 + N	35,35	2,97
ATC + N	27,41	26,38
DCD + N	33,77	6,63
N	35,33	---

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 [86, 87].

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 (рис. 4.9).

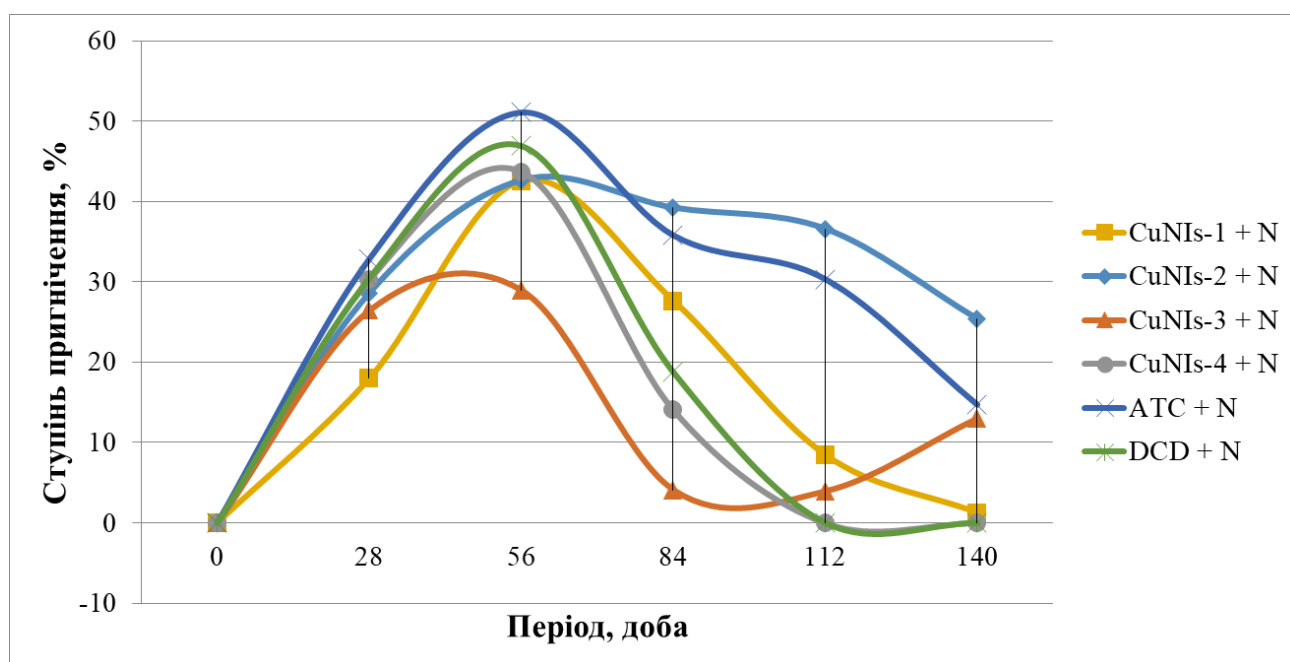


Рисунок 4.9 – Ступінь пригнічення нітрифікації

При порівняння результатів, дослідна речовина *CuNIs-2* в декілька разів стійкіша, не зважаючи на те, що на протязі 0-56 доби промислові інгібітори були більш ефективні.

Речовина *CuNIs-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 *CuNIs-1* та *CuNIs-3* також показали свою ефективність у порівнянні з диціандіамідом. 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 *CuNIs-2*, як додаток до бакової суміші при внесенні азотних добрив.

РОЗДІЛ 5.

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ КОБАЛЬТУ(II) З АТС ТА DCD

5.1. Синтез координаційних сполук кобальту(II) з АТС та DCD

Дослідні речовини кобальту були отриманні шляхом змішування водних розчинів вихідних компонентів. Важливо акцентувати увагу, що змішування проходило в два етапи. Спочатку змішувались розчини 4-аміно-1,2,4-триазолу і диціандіаміду. Потім при перемішуванні розчин лігандів додавався до розчинну $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Ця послідовність була аналогічною для всіх речовин. Так, наприклад, для отримання *CoNIs-3* брали $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (33,46 г, 90 мл води) та АТС (10 г, 10 мл води) і DCD (20 г, 100 мл води). Осад відразу не випадав.

Отриману реакційну суміш випарювали. Цей процес проходить протягом чотирьох годин до утворення на поверхні розчину плівки та початку утворення осаду. Після охолодження з перемішуванням випадали кристали певного кольору – *рожево-білі та жовто-оранжеві* (рис. 5.1).



Рисунок 5.1 – Отриманий кристалічний осад

Кристалізація речовин № 2 (*CoNIs-2*) та № 4 (*CoNIs-4*) проходила без складнощів. Після випарювання 1/5 об'єму розчину починали утворюватися кристали. По завершенню всіх основних етапів, а саме випарювання-кристалізація було отримано кристалічний осад *жовто-оранжевого кольору*.

Кристалізацію речовин № 1 (*CoNIs-1*) і № 3 (*CoNIs-3*) проводили більш повільно у зв'язку утворення смолоподібної маси. Так, після випарювання 1/7 об'єму розчину починалось утворення на поверхні плівки. З часом розчин

густів. Тому, для кращої кристалізації проводилось охолодження до 0 °С декілька разів з утворенням кристалічного осаду *рожево-вишневого кольору* (рис. 5.2).

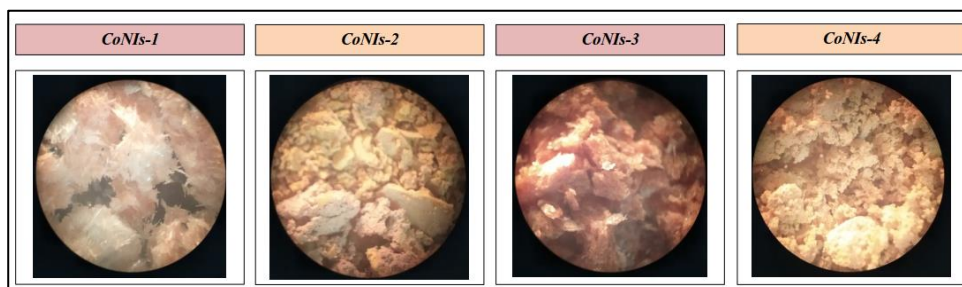


Рисунок 5.2 – Кристалічний осад комплексів кобальту при шестикратному збільшенні

Результати синтезу, приведені нижче в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 – Характеристика отриманих результатів

Найменування показнику	Дослідна речовинна			
	CoNIs-1	CoNIs-2	CoNIs-3	CoNIs-4
Теоретична маса, г	42,75	25,3	50,61	29,23
Вихід речовини при синтезі, г	38,35	23,9	49,80	28,60
Втрата при синтезі, г	4,40	1,40	0,81	0,63
Відсотковий вихід, %	89,70	94,50	98,40	97,80
Залишок речовини в маточному розчині, %	10,30	5,50	1,60	2,20

Отже, з отриманих даних можна судити, що більшість речовин утворили задану форму речовини основуючись на практично однакову теоретичну та практичну масу. Тільки у випадку *CoNIs-1* по наявним даним можна говорити про утворення іншого типу комплексу враховуючи різницю мас (4,40 г), що була залишком у маточному розчині.

5.2. Розчинність координаційних сполук кобальту(II) з ATC та DCD

Досліджена розчинність речовин, яка необхідна для встановлення можливості використання цих інгібіторів нітрифікації разом з рідкими добривами.

Розчинність речовин *CoNIs-2* та *CoNIs-4* у воді порівняно невелика. Це може викликати технічні проблеми при внесенні в ґрунт. Але із додаванням КАС-28 їх розчинність збільшувалась. Це може забезпечити необхідну норму внесення (табл. 5.2).

Таблиця 5.2 – Рівень розчинності кобальтових комплексів

Розчинність, г/100 г	Розчинність					
	CoNIs-1	CoNIs-2	CoNIs-3	CoNIs-4	АТС	DCD
Вода	3,29	0,02	1,9	0,01	6,00	4,13
Вода : КАС-28	4,32	0,05	5,09	0,04	4,31	2,87
КАС-28	6,88	0,26	5,73	0,23	5,00	3,33

Розчинність *CoNIs-2* та *CoNIs-4* в КАС недостатня для пригнічення бактеріальної мікрофлори. Але кобальт в меншій кількості необхідний для розвитку рослин чим решта металів. Наприклад, для ячменю його потрібно у 200 разів менше чим цинку.

В свою чергу, розчинність решти сполук була в рази вищою та істотно відрізнялась від *CoNIs-2* та *CoNIs-4* і повністю достатня для пригнічення нітрифікації. Тому, рекомендується застосовувати ці речовини у комбінації з іншими комплексними інгібіторами нітрифікації з різною розчинністю.

Протягом п'ятимісячного візуального спостереження, змін забарвлення, помутніння цих розчинів та випадіння осадів не було виявлено (рис. 5.3).

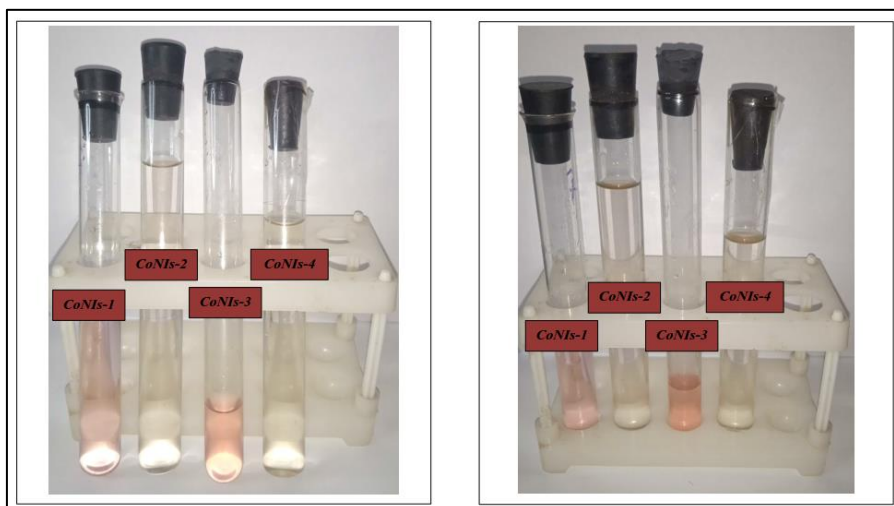


Рисунок 5.3 – Розчини кобальтових комплексів

У всіх розчинах не було виявлено зміну рН та утворення NH_3 . Відсутність в розчинах КАС-28 змін говорить про певну стійкість.

Водні розчини також не містили наведених змін та мали початкове значення рН. Додавання $\text{K}_2[\text{HgI}_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ показало відсутність амоній-катиону.

5.3. Інфрачервона спектроскопія координаційних сполук кобальту(II) з АТС та DCD

Для всіх комплексів кобальту аналогічно був проведений спектроскопічний аналіз вході якого проаналізовані та ідентифіковані смуги коливання структурних елементів. Всі спектри доволі схожі, тому розглянемо тільки ІЧ-спектр зразку № 2 (рис. 5.4).

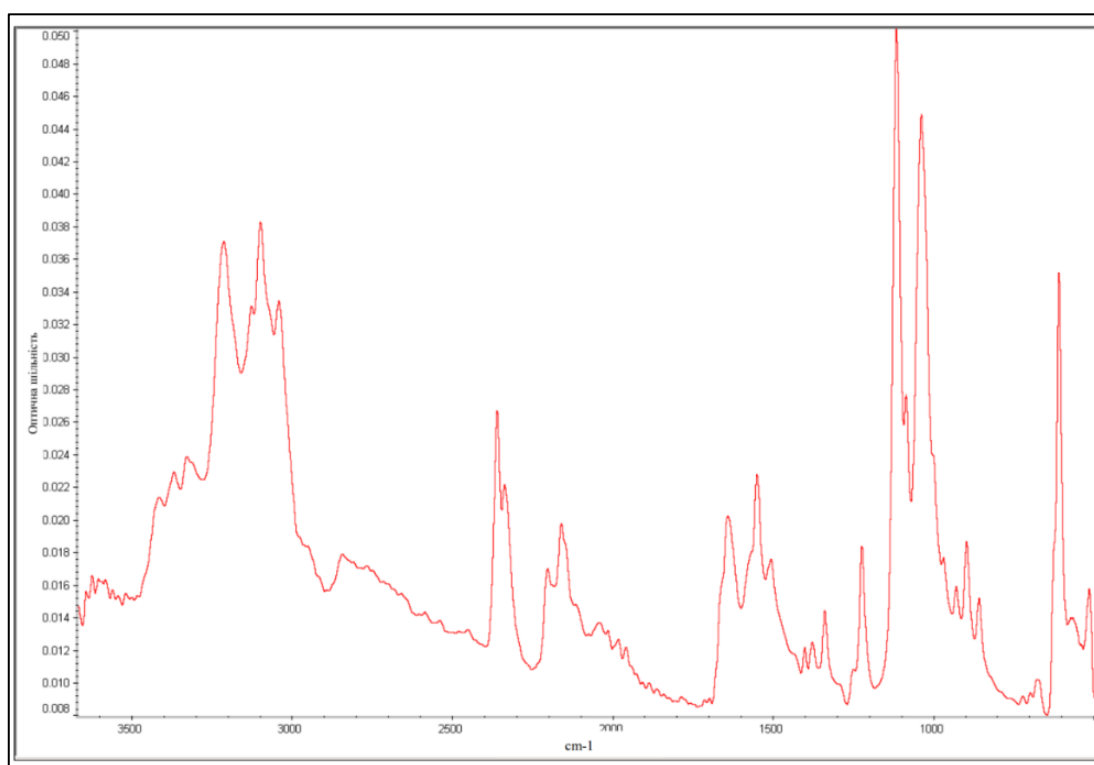


Рисунок 5.4 – Інфрачервоний спектр *CoNIs-2*

На спектрі наявний зсув смуги $\text{C}\equiv\text{N}$ в діапазоні при $2163\text{--}2206 \text{ cm}^{-1}$, що належить вільному ліганду DCD до $2180\text{--}2214 \text{ cm}^{-1}$. Це є показником координації по цій групі [31, 65].

Спектр диціандіаміду містив два піка невизначеного фрагменту при 2350-2364 cm^{-1} з оптичною густиною 0,010. В спектрі комплексу наявне посилення цих смуг до оптичної густини 0,028. Це ще одна з ознак утворення комплексної сполуки [31].

В діапазоні 3500-3200 cm^{-1} наявні, як смуги коливання NH_2 так і NH обох лігандів. Згідно літературних даних, активність коливання NH_2 вища у АТС чим у DCD та зміщена у порівнянні з спектром оригінального ліганду у більш високочастотну область. У спектрах комплексу та 4-аміно-1,2,4-триазолу ми не бачено зміщення смуг коливання групи NH_2 , що говорить про не координованість цієї групи (табл. 5.3) [64].

Таблиця 5.3 – ІЧ-смуги коливання комплексу *CoNIs-2*

Коливальна частота, см ⁻¹	Структурний елемент	Ліганд
3425	NH	DCD
3367	NH ₂	
3340	NH ₂	
3227	NH ₂	ATC
3114	C-H	
3050	---	
2364	C≡N	DCD
2350		
2214		
2180		
1650	C=N	
1550	R ₁	ATC
1514	---	
1400	R ₃	
1380	---	
1340		
1213	N-NH ₂	
1140	---	
1050	R ₆	
940	R ₇	
900	CH	
860	NH ₂	
680	R ₈	
600	---	
540	---	

Приєднання 4-аміно-1,2,4-триазолу реалізовано 1,2-кординацією через атоми N₁-N₂ триазольного кільця. Це підтверджується низькою активністю смуг при 690 см⁻¹, яка говорить про збереження симетрії кільця. Координація самого кобальту по циклу азолу підтверджена зміщенням валентних коливань радикалів (R₁-R₃) – АТС в діапазоні 1600-1400 см⁻¹ [24].

5.4. Відсотковий вміст кобальту(II)

Дослідні сполуки через свою стійкість погано піддавались титруванню. Для усунення цього було вибрано метод хімічної деструкції у розчинні хлорної кислоти.

В результаті було отримано розчини, які титрувались за дослідною методикою з отриманням даних для проведення розрахунків (табл. 5.4).

Таблиця 5.4 – Дані титрометричного визначення Со(II)

Речовина	Маса наважки, г	Еквівалентна маса СоО, г/г-екв	Об'єм розчину тирилону-Б витраченого на титрування, мл	Нормальність розчину тирилону-Б, г-екв/л	Об'єм мірної колби, мл	Об'єм аліквоти, мл
CoNIs-1	0,1127	37,46	0,5	0,05	100	20
CoNIs-2	0,1058		1,9			
CoNIs-3	0,1053		0,9			
CoNIs-4	0,1017		1,0			

Розрахунок вмісту проходив аналогічно для всіх речовини, а як приклад візьмемо CoNIs-3 (5.1-5.2):

$$CoO = \frac{0,05 \cdot 0,9 \cdot 37,46 \cdot 100 \cdot 100 \%}{1000 \cdot 0,1053 \cdot 20} = 8,00 \%, \quad (5.1)$$

$$Co = \frac{Mr_{Co} \cdot 8,44 \%}{Mr_{CoO}} = \frac{58,93 \text{ моль/г} \cdot 8,00 \%}{74,93 \text{ моль/г}} = 6,29 \%. \quad (5.2)$$

Виявлений вхід титрування вміст кобальту у більшості відрізняється від теоретично розрахованого. У зразку CoNIs-2 вміст кобальту співпадав з

теоретично передбаченим – це говорить про те, що утворилась гіпотетична форма комплексу (табл. 5.5).

Таблиця 5.5 – Відсотковий вміст кобальту(II)

Найменування параметру	Найменування речовини			
	CoNIs-1	CoNIs-2	CoNIs-3	CoNIs-4
Теоретичний вміст, %	16,41	13,86	13,86	11,99
Практичний вміст, %	3,27	13,23	6,29	7,24
Різниця, %	13,14	0,63	7,57	4,75

Відмінність для *CoNIs-4* може говорити про утворення близького комплексного сполучення до заданої теоретичної форми.

Велика та дуже велика різниця для *CoNIs-3* та *CoNIs-1* речовини свідчить про утворення іншого типу комплексу.

5.5. Термічна поведінка координаційних сполук кобальту(II) з ATC та DCD

Визначали температуру розкладання речовин капілярним методом. При нагріванні всі осадки змінювали свій колір на темно-вишневий при температурі 180-200 °C.

Температура почату розкладу всіх отриманих речовин вища за таку, що мають ліганди. З цього можна стверджувати, що були отримані речовини, які відрізняються за властивостям від 4-аміно-1,2,4-триазолу та диціандіаміду (табл. 5.6).

Таблиця 5.6 – Термічна поведінка комплексів кобальту

Найменування речовини	Температура розкладання, °C
CoNIs-1	185
CoNIs-2	200
CoNIs-3	183
CoNIs-4	205
DCD	203
ATC	150

Було отримано дериватограми розкладання координаційних сполук кобальту (рис. 5.5).

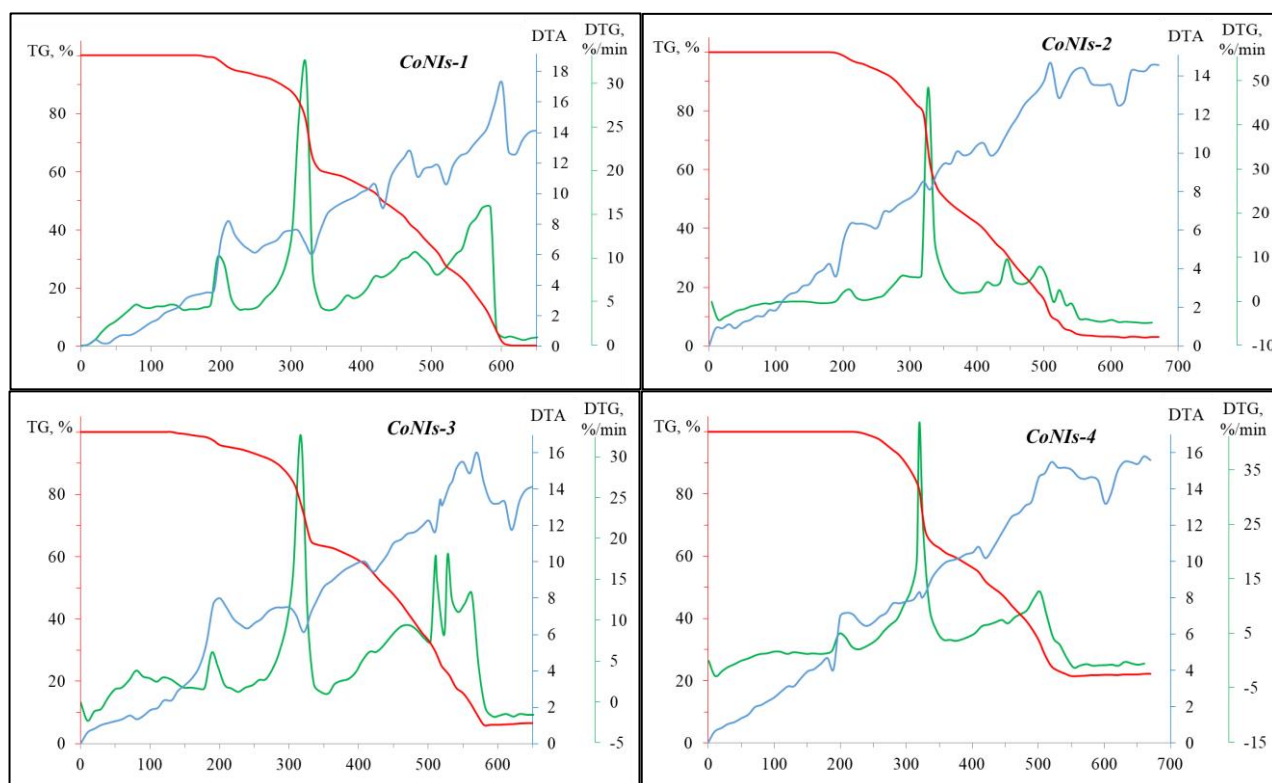


Рисунок 5.5 – Дериватограми розкладання координаційних сполук кобальту(II)

Втрата маси проходила аналогічно для всіх речовин але при різній активності (рис. 5.6).

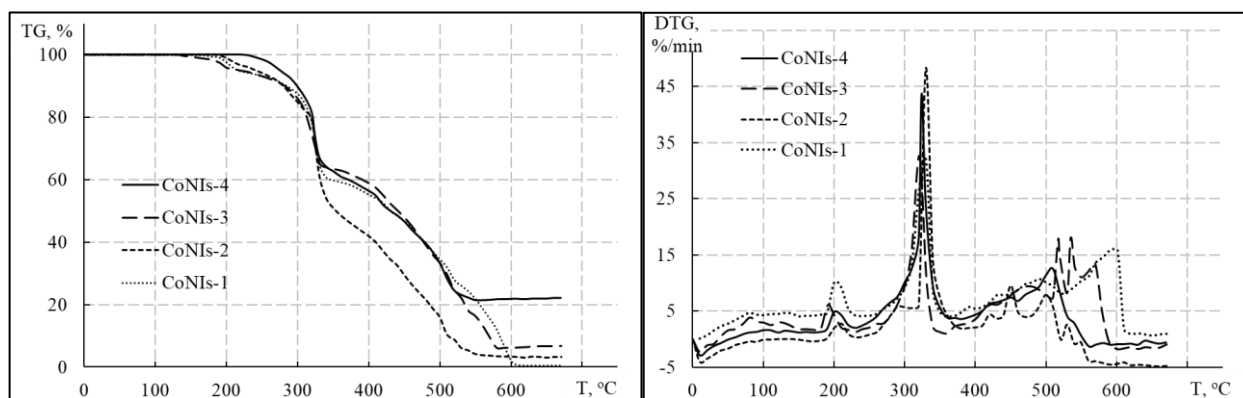


Рисунок 5.6 – Порівняння кривих TG та DTG координаційних сполук Co(II) в термічному аналізі

Перша втрата маси на кривих TG *CoNIs-1*, *CoNIs-2* та *CoNIs-3* припала на діапазон температур 200-250 °С. Ця втрата пов'язана з невеликою висотою піків на кривих DTG координаційних сполук Co(II), що показує початок розкладання лігандів, а саме 4-аміно-1,2,4-триазолу.

Наступне стрімке падіння маси на кривих TG викликане підвищенням інтенсивності реакцій розкладання ATC та DCD при 250-400 °С, що добре видно на кривих DTG.

Найбільша інтенсивність зміни маси та активності на обох графіках була в *CoNIs-2*, що може свідчити про найбільший компонентний склад.

У випадку кобальтових речовин неможна встановити вміст металу по кінцевій масі термічного розкладання. На DTG було виявлено кілька екзотермічних піків наприкінці, що відповідає складному розкладанню. При цьому може утворюватися окрім оксидів кобальту ще і елементарний Co. Також, проходить утворення летких речовин, що містять кобальт при 500-700 °С. Це приводить до невеликої маси залишку по якій не можливо встановити його склад [26].

З метою встановлення якісного складу проводилась ізотермічна витримка при 700 °С. В результаті була утворена речовина чорного кольору. Вочевидь — це оксид кобальту (рис. 5.7) [88].



Рисунок 5.7 – Стан дослідних речовин до та після ізотермічної витримки

При обробці цієї речовини 40 % розчином H_2SO_4 спостерігалось незначене розчинення та поява рожево-фіолетового забарвлення, що може говорити про наявність оксиду кобальту.

5.6. Біологічна активність дослідних сполук кобальту(II) з АТС та DCD

З метою встановлення біологічної активності отриманих речовин щодо ґрунтової мікрофлори, яка здійснює процес нітрифікації, визначалась зміна кількості іонів NH_4^+ та NO_3^- .

Всі дослідні речовини пригнічували проходження нітрифікації. Дія речовин переважно стосувалась збереження амоній-катіонів. Також, спостерігався вплив на накопичення нітрат-аніонів.

Динаміку зміни кількості NH_4^+ та накопичення NO_3^- за 140 денний дослід можна розглянути на рисунку 5.8.

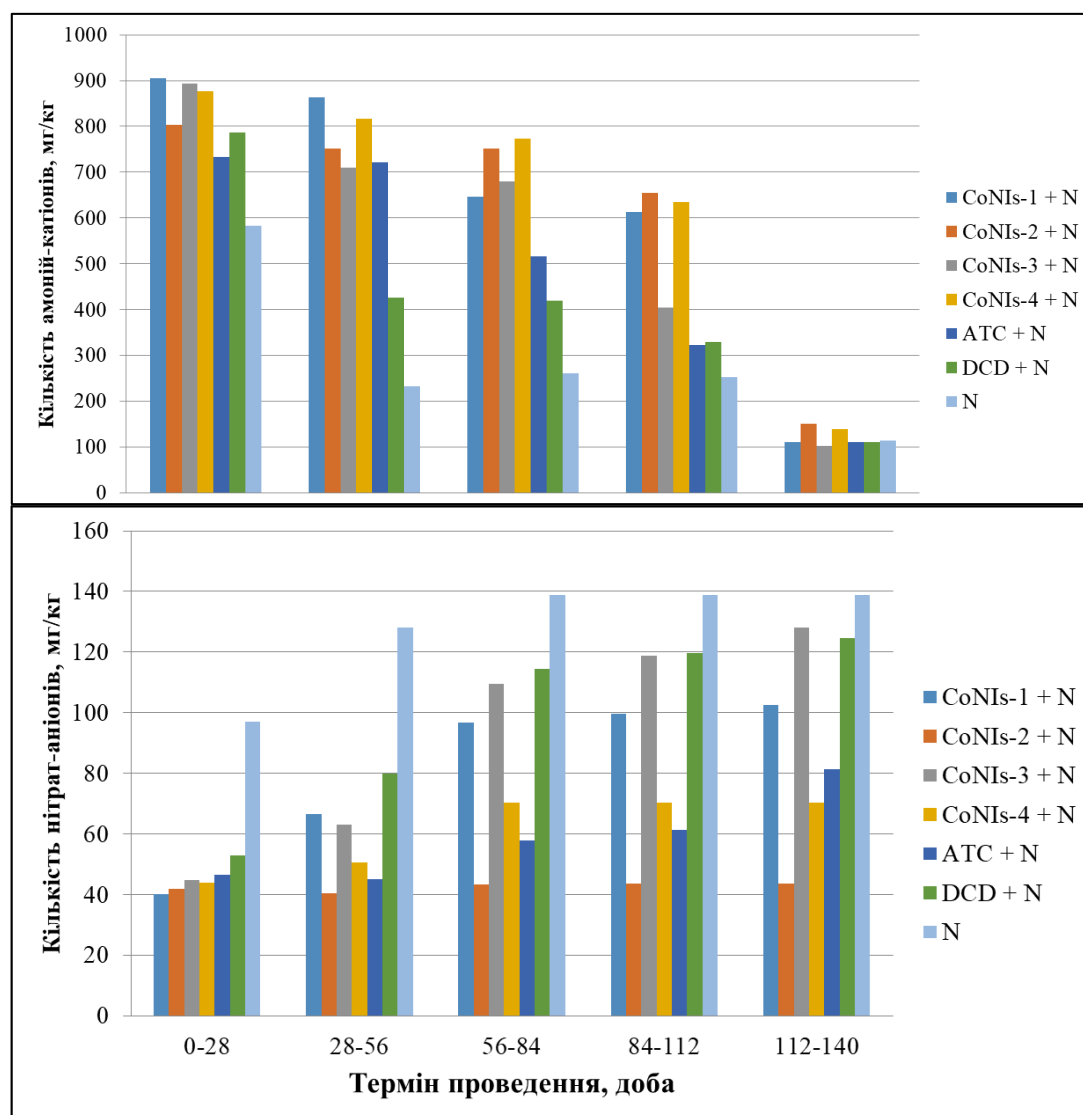


Рисунок 5.8 – Кількість NH_4^+ та NO_3^- , мг/кг ґрунту

Найкраще збереження амоній-катионів було у контейнері, що містив *CoNIs-4*. Тобто, ця речовина краще діє на першу фазу нітрифікації. Найгірший результат спостерігався у зразках з промисловими інгібіторами.

В свою чергу, найкращий вплив на накопичення нітрат-аніонів – другу фазу нітрифікації, був у *CoNIs-2*. Найгірший ефект був у DCD (табл. 5.7).

Таблиця 5.7 – Розрахунок показників нітрифікації

Контейнер	NH ₄ ⁺			NO ₃ ⁻	
	Середня арифметична кількість, мг	Втрата, %	ЗА, %	Середня арифметична кількість, мг	НН, %
CoNIs-1 + N	628,00	52,33	28,35	81,12	63,19
CoNIs-2 + N	622,59	51,88	27,90	42,58	33,17
CoNIs-3 + N	557,47	46,45	22,47	92,79	72,29
CoNIs-4 + N	647,66	53,97	29,99	61,00	47,52
ATC + N	480,64	38,15	15,30	58,46	45,54
DCD + N	414,24	32,88	10,03	98,32	76,60
N	287,82	22,84	---	128,37	100

Швидкість проходження нітрифікації у дослідних варіантах представлена на рисунку 5.9.

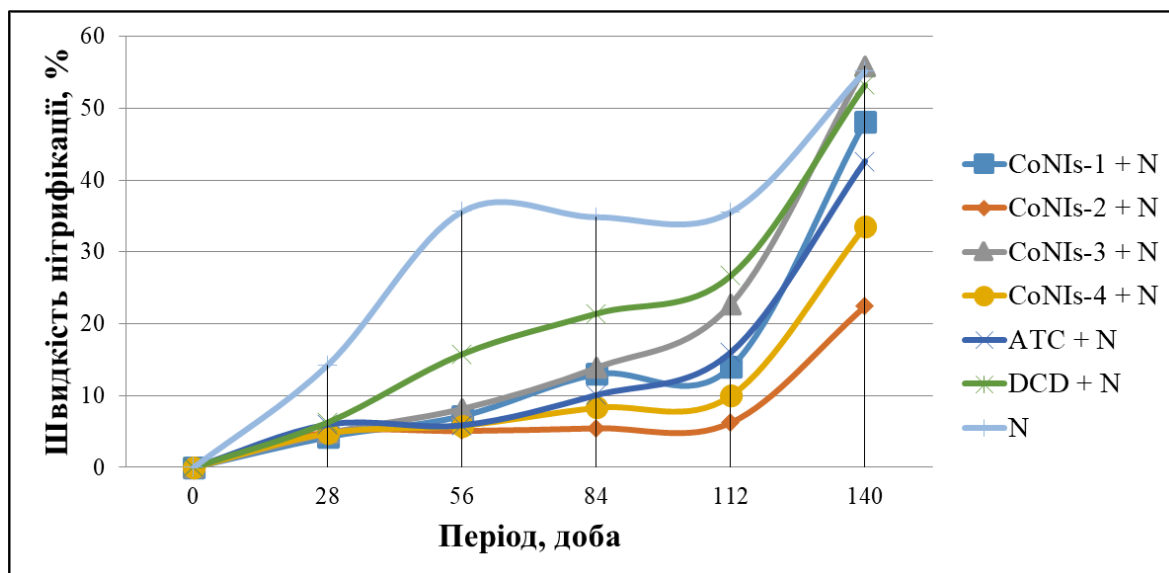


Рисунок 5.9 – Швидкість нітрифікації

На цьому графіку видно, що найменша швидкість нітрифікації була у варіантах дослідження з комплексними сполуками кобальту, а саме *CoNIs-2* та *CoNIs-4*.

Отже, ці комплекси найбільш ефективні у порівняно з промисловими інгібіторами нітрифікації.

Ступінь пригнічення нітрифікації у порівнянні з швидкістю нітрифікації за весь період дослідження представлений в таблиці 5.8.

Таблиця 5.8 – Швидкість та ступінь пригнічення нітрифікації

Варіант контейнеру	ШН, %	СПН, %
CoNIs-1 + N	11,44	36,81
CoNIs-2 + N	6,4	66,83
CoNIs-3 + N	14,27	27,71
CoNIs-4 + N	8,61	52,48
ATC + N	10,84	54,45
DCD + N	19,18	23,4
N	23,66	---

Три речовини до 56 доби збільшують свою ефективність, а саме *CoNIs-2*, *ATC* та *CoNIs-4*. Всі решта мають сталий рівень дії який поступово зменшується у часі. Це в повній мірі представлено на рисунку 5.10.

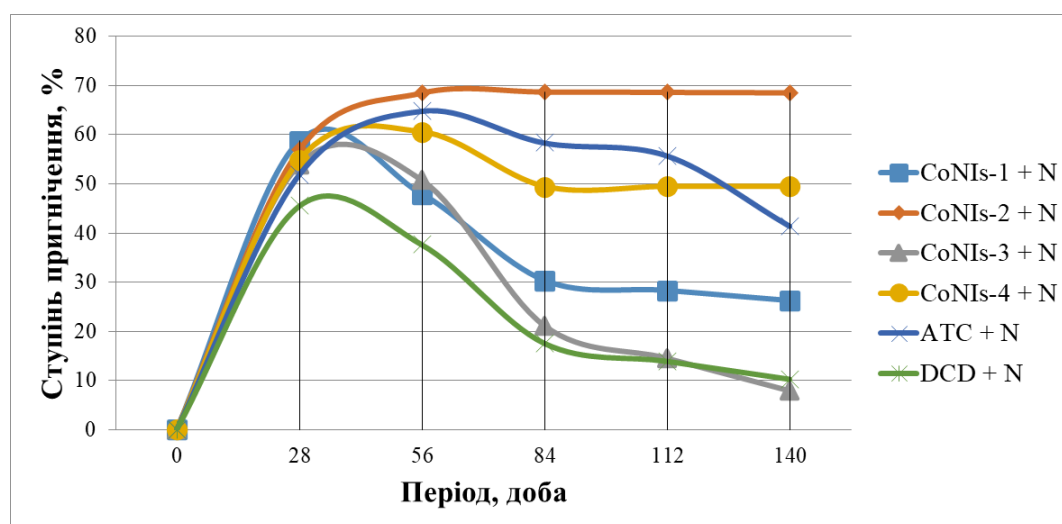


Рисунок 5.10 – Динаміка зміни СПН

З промислових інгібіторів, DCD різко почав втрачати активність, ATC поступово після 56 доби. Серед синтезованих комплексних сполук найкращий результат показав *CoNIs-2*. Його дія залишається стабільною у часі. Найстрімкіше падіння активності серед комплексів спостерігається у *CoNIs-3*.

РОЗДІЛ 6.

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ МАНГАНУ(II) З АТС ТА DCD

6.1. Синтез координаційних сполук мангану(II) з АТС та DCD

Отримання комплексів Mn^{2+} проходило аналогічно попереднім. Для отримання, наприклад *MnNIs-4*, брали $MnSO_4 \cdot 7 H_2O$ (14,35 г, 90 мл води) та АТС (10 г, 45 мл води) і DCD (10 г, 90 мл води). При змішування водних розчинів, осад спочатку не випадав.

Тому, отриманий розчин продуктів реакції випарювався. Процес проходив протягом двох годин при випаровуванні $2/3$ об'єму води. При цьому в залишковому об'ємі починали сформуватися центри кристалізації. На поверхні розчину почала утворюватися біла плівка.

Після цього ємність охолоджувалась водою до $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Отриманою сумішшю заповнювали чашки Петрі для кристалізації на повітрі. Через 7 діб було отримано білі кристалічні осади речовин (рис. 6.1).



Рисунок 6.1 – Кристали *MnNIs-4*

Отримання речовини № 1 (*MnNIs-1*), № 2 (*MnNIs-2*) та № 3 (*MnNIs-3*) проходило легко. Охолодження до $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ не проводилось. Таким, чином після кристалізації та висушування було отримано зразки речовин.

Синтез речовини № 4 (*MnNIs-4*) проходив із випарюванням в два етапи. Спочатку випаровувалось $1/3$ об'єму розчину при цьому в об'ємі починали формуватися поодинокі білі кристали.

Після витримування протягом 7 діб при температурі 25 °C було отримано невелику порцію кристалічного осаду. Це свідчило про велику розчинність цих комплексів. Тому, проводилось друге випарювання 2/3 об'єму для максимального виходу речовини (рис. 6.2).

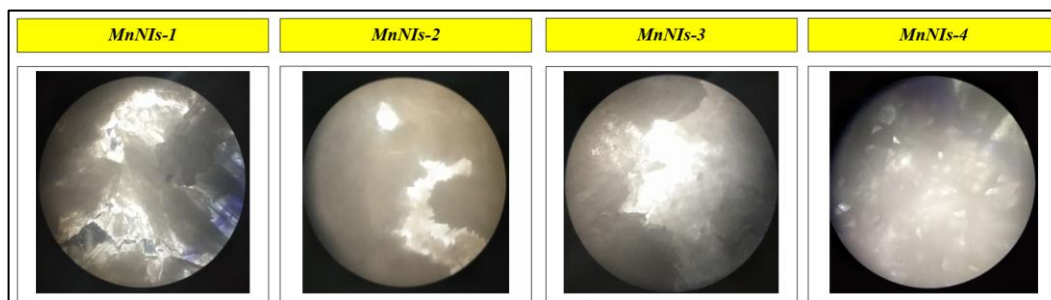


Рисунок 6.2 – Кристалічний осад при шестикратному збільшенні

Результати отримання комплексів мангану(II), приведені в таблиці 6.1.

Таблиця 6.1 – Характеристика результатів

Найменування показнику	Дослідна речовинна, №			
	MnNIs-1	MnNIs-2	MnNIs-3	MnNIs-4
Теоретична маса, г	42,27	25,06	48,33	28,01
Вихід речовини при синтезі, г	41,27	24,00	50,14	28,99
Втрата при синтезі, г	1,00	1,06	1,81	0,98
Відсотковий вихід, %	97,63	95,77	96,40	96,62
Залишок речовини в маточному розчині, %	2,36	4,23	3,60	3,38

За результатами можна висунути припущення, що було отримано комплекси саме того складу, який був передбачений.

6.2. Розчинність координаційних сполук мангану(II) з АТС та DCD

Розчинність комплексів достатньо велика та забезпечує можливість внесення цих інгібіторів нітрифікації разом із рідкими добривами та водою.

Додавання КАС-28 на відміну від решти комплексів не завжди збільшувало розчинність. Так, у добриві розчинність *MnNIs-1* та *MnNIs-2* була меншою чим у воді. Це не може викликати технічні проблеми при внесенні в ґрунт через

надзвичайну розчинність цих комплексів у порівнянні з 4-аміно-1,2,4-триазолом та диціандіамідом (табл. 6.2).

Таблиця 6.2 – Рівень розчинності комплексів Mn(II)

Розчинність, г/100 г	Речовина					
	MnNIs-1	MnNIs-2	MnNIs-3	MnNIs-4	ATC	DCD
КАС-28	33,15	27,32	21,82	26,18	5,00	3,33
Вода : КАС-28	28,24	30,47	22,06	29,65	4,31	6,00
Вода	17,19	27,21	30,40	38,03	6,00	4,13

Розчинність синтезованих речовин в КАС достатня для пригнічення бактеріальної мікрофлори. Для оптимізації внесення ці речовини можна використовувати, як додаток до комплексів, що мають більшу ефективність але малу розчинність.

Після 8 місяців спостереження, змін забарвлення, помутніння розчинів не було виявлено (рис. 6.3).

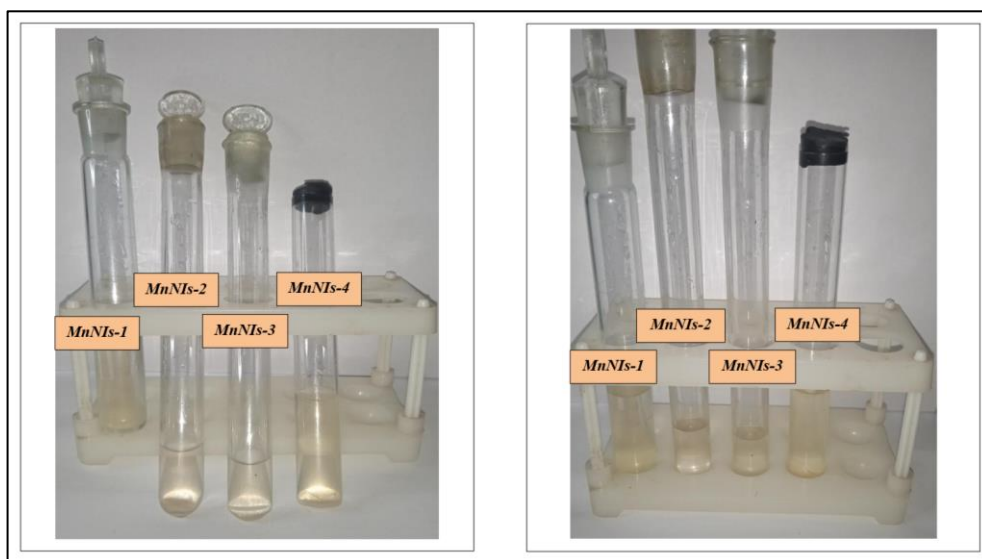


Рисунок 6.3 – Розчини координаційних сполук мангану(II)

У розчинах рН не змінився, не виявлено випадіння осадів та характерного запаху аміаку, що говорить про певну стійкість комплексу.

Також водні розчини не містили наведених змін та мали початкове значення рН. Додавання $K_2[HgI_4] \cdot 2 H_2O$ показало відсутність амоній-катиону.

6.3. Інфрачервона спектроскопія координаційних сполук мангану(II) з АТС та DCD

Проведений спектроскопічний аналіз дослідних сполук. Ці спектри доволі схожі, тому розглянемо тільки ІЧ-спектр зразку № 2 (рис. 6.4).

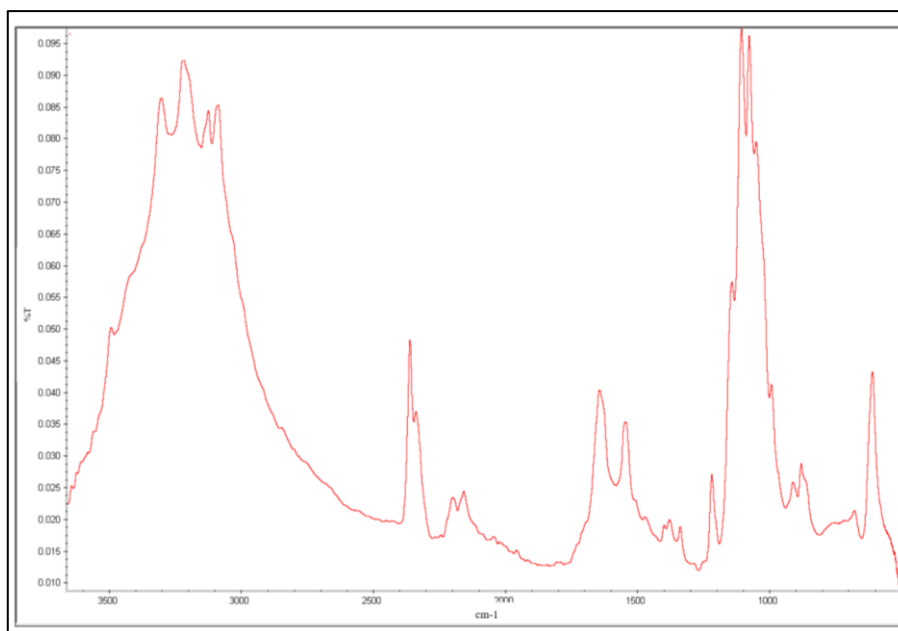


Рисунок 6.4 – Інфрачервоний спектр *MnNIs-2*

На спектрі комплексу *MnNIs-2* в діапазоні 3500-3000 cm^{-1} знаходяться смуги коливання груп NH, NH_2 та C-H лігандів 4-аміно-1,2,4-триазолу та диціандіаміду.

Валентне коливання при 3486 cm^{-1} належить DCD та відповідає NH групі. Два сусідні піки при 3286-3200 cm^{-1} та 3127-3100 cm^{-1} належать синхронному валентному коливанню NH_2 і C-H групи АТС. Інфрачервоний спектр комплексу *MnNIs-2* не показав зсув смуг $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ в діапазоні 2163-2206 cm^{-1} . Тому, за цією ознакою не можна точно встановити координація диціандіаміду за цією групою [32].

Валентні коливання групи $\text{C}\equiv\text{N}$ диціандіаміду було знайдено на рівні близько 2386 cm^{-1} . Сильний пік поглинання в діапазоні 2150-2250 cm^{-1} , що характерний для DCD значно зменшився в спектрі комплексу, що вказує на координацію по групі $\text{C}\equiv\text{N}$ [89, 90].

Відповідність всіх піків поглинання на спектрі структурним елементам представлена в таблиці 6.3.

Таблиця 6.3 – Коливальні частоти спектру *MnNIs-2*

Коливальна частота, см ⁻¹	Приналежність	Ліганд
3486	NH	DCD
3286	NH ₂	ATC
3200		
3127		
3100	C=N	
2386	C≡N	DCD
2354		
2200	N-C-N	
2160	C≡N	
1653	C-H	
1553	R ₁	ATC
1467	R ₂	
1400	R ₃	
1386	---	
1333		
1213	N-NH ₂	DCD
1153	C-H	ATC
1113	R ₆	
1080	Зв'язок C=N	
1000	---	DCD
980	R ₆ -R ₇	ATC
900	C=N	
876		
673		
600	---	

Відсутність на спектрі великої активності при 690 cm^{-1} говорить про 1,2-координацією 4-аміно-1,2,4-триазолу через атоми N₁-N₂ триазольного кільця. Координація металу по циклу азолу АТС також, підтверджена зміщенням валентних коливань його радикалів (R₁-R₃) в діапазоні $1553\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$.

6.4. Відсотковий вміст мангану(II)

Манган утворює менш стійкі комплекси з АТС та DCD на відміну від міді, цинку та кобальту. Тому, додаткові операції, що стосувались деструкції

органічної складової не проводились. Відповідно до поставленого методу аналізу розрахунок цього металу проходився аналогічно. Так, для отримання вмісту мангану(II) в *MnNIs-4* використовували отримані дані в титрометричному аналізі (табл. 6.4).

Таблиця 6.4 – Дані титрометричного визначення Mn(II)

Речовина	Маса наважки, г	Еквівалентна маса Mn, г/г-екв	Об'єм розчину солі Мора витраченого на титрування, мл	Нормальність розчину солі Мора, г-екв/л	Об'єм мірної колби, мл	Об'єм аліквоти, мл
MnNIs-1	0,0416	11,00	0,4	0,25	100	20
MnNIs-2	0,0592		0,5			
MnNIs-3	0,0394		0,3			
MnNIs-4	0,0543		0,3			

Сам розрахунок вмісту проходив одразу без первинного визначення оксиду металу та аналогічно для всіх речовини, наприклад для *MnNIs-4* (6.1):

$$Mn = \frac{0,25 \cdot 0,3 \cdot 11 \cdot 100 \cdot 100 \%}{1000 \cdot 0,0543 \cdot 20} = 7,60 \% \quad (6.1)$$

Встановлений вміст Mn^{2+} до теоретично розрахованого представлений в таблиці 6.5.

Таблиця 6.5 – Відсотковий вміст мангану(II)

Найменування параметру	Найменування речовини			
	MnNIs-1	MnNIs-2	MnNIs-3	MnNIs-4
Теоретичний вміст, %	15,47	13,05	13,06	11,27
Практичний вміст, %	13,22	11,60	10,47	7,60
Різниця, %	2,25	1,45	2,59	3,67

Відмінність між теоретичним та практичним вмістом, що обумовлена встановленою 1,2-координацією АТС, говорить про утворення саме передбачених форм комплексів.

6.5. Термічна поведінка координаційних сполук мангану(II) з АТС та DCD

Капілярним методом було встановлено, що комплекси Mn^{2+} розкладаються при температурі 240-270 °С. При цьому проходить зміна забарвлення з білого на жовто-помаранчевий (табл. 6.6).

Таблиця 6.6 – Термічна поведінка

Найменування речовини	Температура розкладання, °С
MnNIs-1	245
MnNIs-2	255
MnNIs-3	270
MnNIs-4	240
DCD	203
ATC	150

Температура розкладання комплексів значно перевищує температуру плавлення лігандів 4-міно-1,2,4-триазолу та диціандіаміду, що підтверджує утворення нових речовин з їх характерними властивостями.

Отримані дериватограми розкладання комплексів зображені на рисунку 6.5.



Рисунок 6.5 – Дериватограми розкладання координаційних сполук мангану(II)

На графіках видно різну але однорідну втрату маси на кривих TG. Це підтверджує приналежність речовин до одного типу але різного співвідношення компонентного складу.

Манганові комплекси розкладаються по іншому. Орієнтовно при температурі 80°C в присутності кисню, починається окиснення Mn^{2+} до Mn^{3+} та Mn^{4+} . В свою чергу, це впливає на розкладання лігандів, що було виявлено на кривих DTG [91].

В цих ступенях окиснення манган проявляє окисні властивості, що призводить до ускладнення механізму розкладання лігандів.

Перша активність на кривих DTG та пов'язана з нею втрата маси на кривих TG при 100-170 С. Так, у *MnNIs-1* при температур 121-170 °С, а у *MnNIs-2* та *MnNIs-3* при 50-110 °С.

Спираючись на літературні дані можна припустити, що при 500-600 °С манган відновлюється до Mn^{2+} . В залишку утворюється $MnSO_4$ [92].

Втрата маси проходила аналогічно для всіх речовин але при різній активності (рис. 6.6).

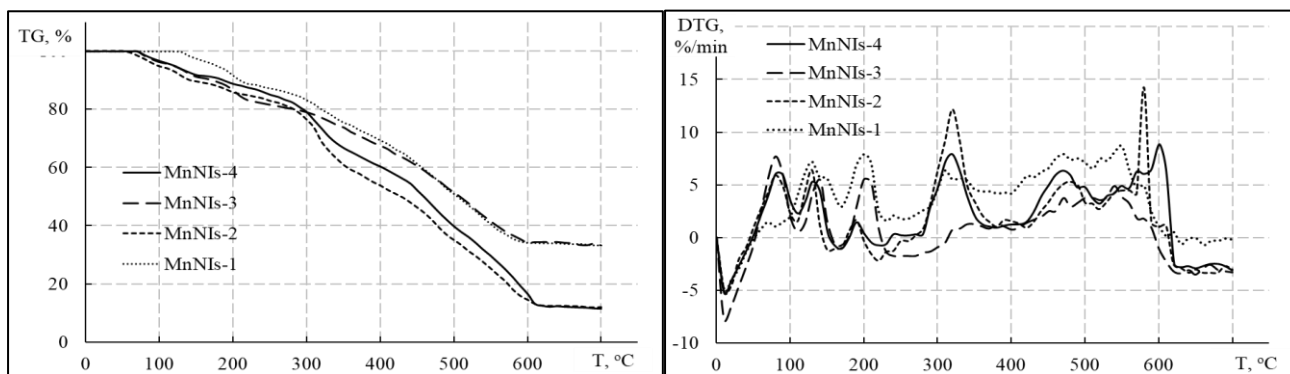


Рисунок 6.6 – Порівняння кривих TG та DTG координаційних сполук Mn(II) в термічному аналізі

Динаміка втрати маси була найвищою в *MnNIs-2* та *MnNIs-4*, що показує найбільше співвідношення лігандів та узгоджене з нашими даними.

Для встановлення кінцевої сполуки мангану при термічному розкладанні проводилась ізотермічна витримка при 700 °С.

В результаті спостерігалось зміна забарвлення білого комплексу на біло-рожевий – колір безводного сульфату мангану, що узгоджується з літературними даними [92].

При цьому утворення твердої піни не було виявлено, що додатково підтверджує утворення саме цієї сполуки (рис. 6.7).



Рисунок 6.7 – Стан дослідних речовин до та після ізотермічної витримки

При додаванні до цього залишку 40 % розчину H_2SO_4 проходило розчинення з утворенням прозорого розчину з рожевим відтінком без шипіння. Це також говорить, що в кінці було отримано MnSO_4 .

6.6. Біологічна активність дослідних сполук мангану(II) з ATC та DCD

Встановлена середня арифметична кількість іонів NH_4^+ та NO_3^- в дослідному ґрунті протягом 140 діб.

Всі координаційні сполуки мангану(II) пригнічували проходження нітрифікації. Додатковим ефектом було відносно сильне пригнічення накопичення нітрат-аніонів у порівнянні з контролем.

Найбільша середня кількість амоній-катионів була у варіанті $\text{MnNIs-3} + \text{N}$. В свою чергу, найменша кількість NO_3^- була у варіанті $\text{MnNIs-2} + \text{N}$. Це

підтверджує різний ефект синергізму лігандів у складі комплексів. І це по різному впливає на основні фази нітрифікації.

Рівень зміни кількості обох іонів за весь період експерименту представлений на рисунку 6.8.

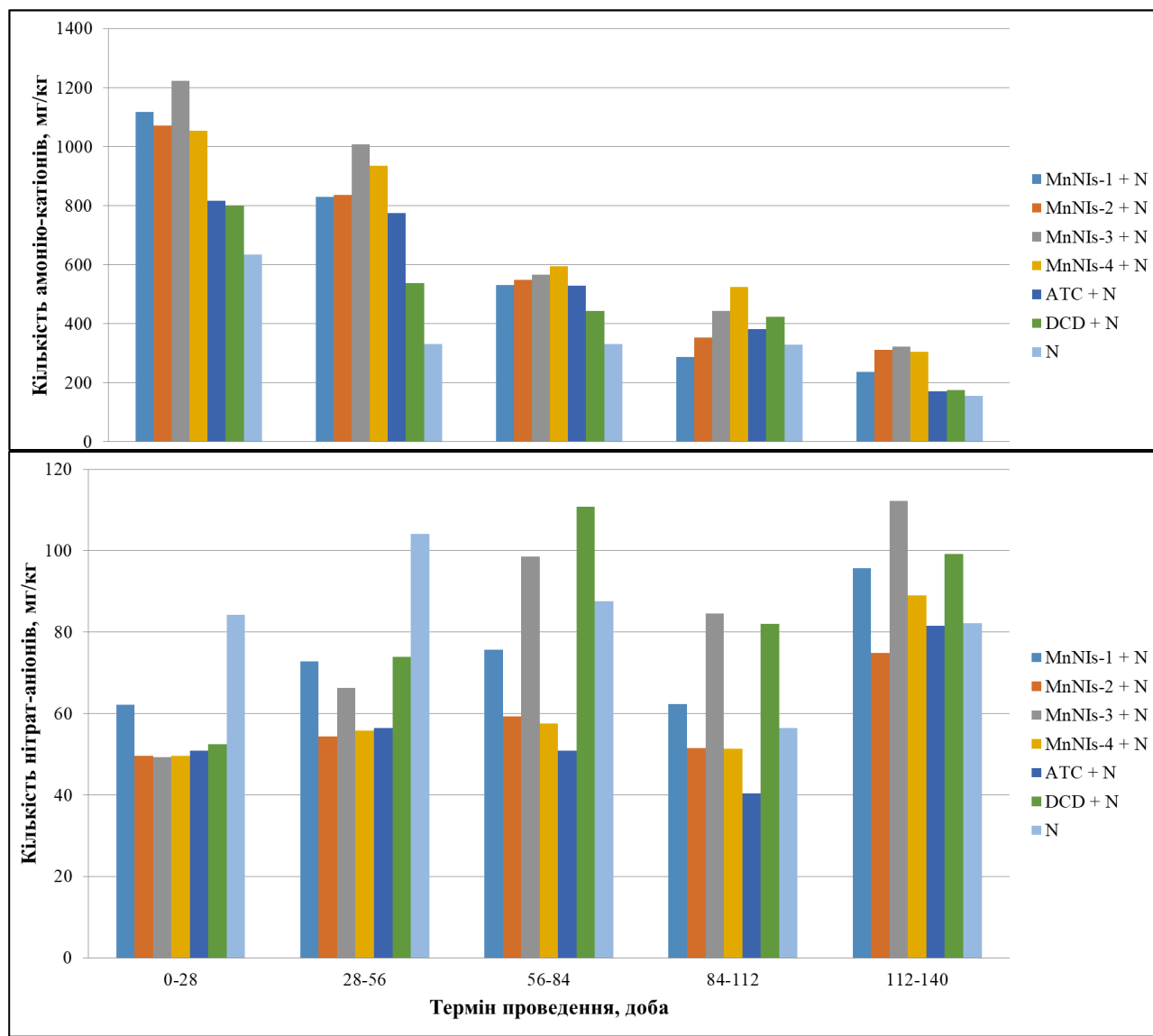


Рисунок 6.8 – Кількість NH_4^+ та NO_3^- , мг/кг ґрунту

Краще пригнічують втрату амоній-катионів комплекси із більшим вмістом диціандіаміду, а накопичення нітрат-аніонів краще гальмується при залученні комплексів з більшою долею 4-аміно-1,2,4-триазолу.

Провівши розрахунок встановлено, що більше всього ЗА (28,31 %) у ґрунті, який був оброблений розчином добрива та комплексу *MnNIs-3*. Найменше

збереження спостерігали у контейнері, що був оброблений розчином добрива та промисловим інгібітором нітрифікації диціандіамідом.

Найменше НН (48,95 та 48,62 %) спостерігали у варіанті *MnNIs-2 + N* та *ATC + N* відповідно. Це показує, що комплекси із меншою кількістю діючої речовини краще або однаково діють у порівнянні з комерційними NIs.

Всі отримані ці результати представлені в таблиці (табл. 6.7).

Таблиця 6.7 – Розрахунок показників нітрифікації

Контейнер	NH ₄ ⁺			NO ₃ ⁻	
	Середня арифметична кількість, мг	Втрата, %	ЗА, %	Середня арифметична кількість, мг	НН, %
MnNIs-1 + N	600,25	52,36	19,37	78,37	62,85
MnNIs-2 + N	624,24	50,46	21,28	61,04	48,95
MnNIs-3 + N	712,89	43,42	28,31	86,4	69,29
MnNIs-4 + N	682,65	45,82	25,91	65,02	52,14
ATC + N	534,53	57,58	14,16	60,62	48,62
DCD + N	475,77	62,24	9,49	97,32	78,05
N	356,13	71,73	---	124,69	100

Зміна швидкості нітрифікації в часі для всіх дослідних варіантів показана на графіку (рис. 6.9).

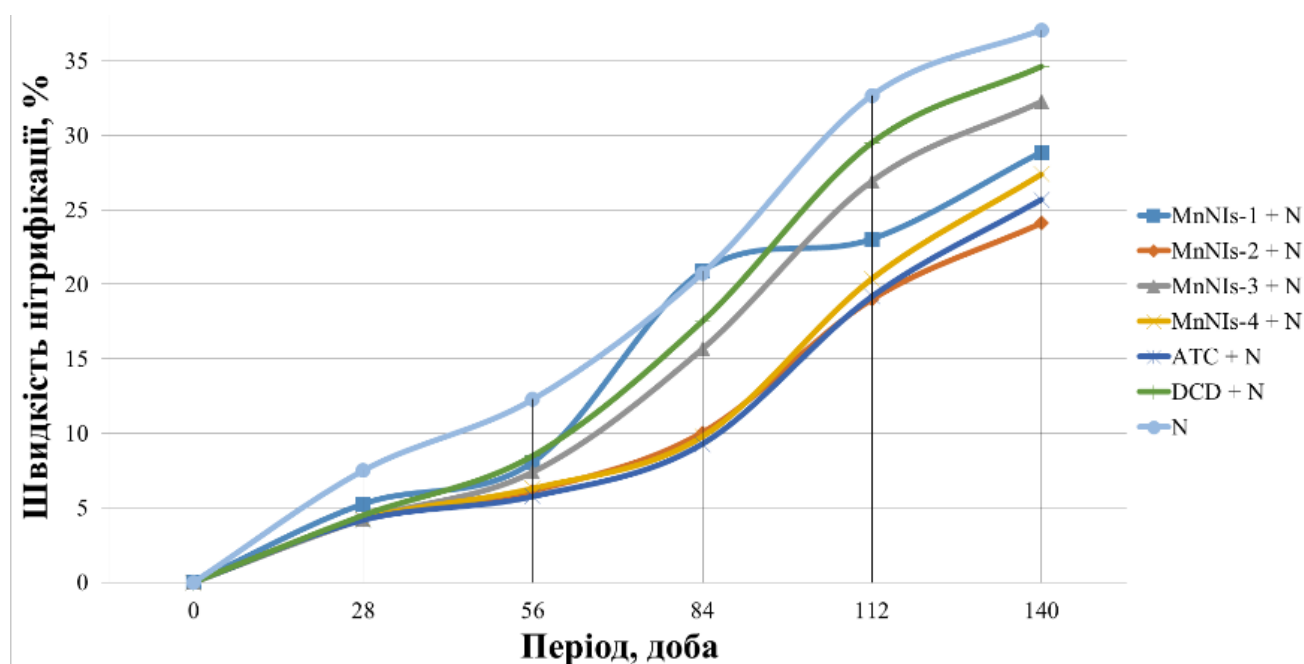


Рисунок 6.9 – Швидкість нітрифікації

З графіку видно, що найбільший ступінь пригнічення нітрифікації був у варіантах, де застосовувався комплекс *MnNIs-2*. Майже таку ж активність показав 4-аміно-1,2,4-триазол (табл. 6.8).

Таблиця 6.8 – Швидкість та ступінь пригнічення нітрифікації

Варіант контейнеру	ШН, %	СПН, %
MnNIs-1 + N	11,55	37,15
MnNIs-2 + N	8,91	51,05
MnNIs-3 + N	10,81	30,71
MnNIs-4 + N	8,69	47,86
ATC + N	10,19	51,38
DCD + N	16,98	21,95
N	25,93	---

До 84 доби їх активність тільки зростала, а далі проходило зниження їх ефективності. Більш стійкою на кінець експерименту була речовина *MnNIs-2* (рис. 6.10).

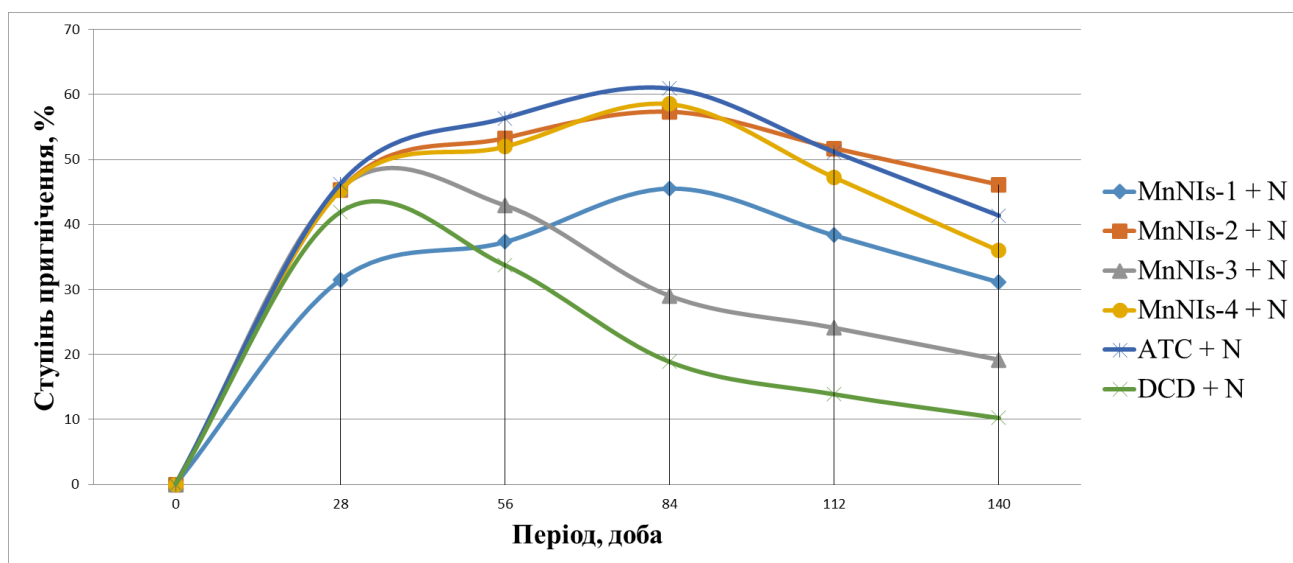


Рисунок 6.10 – Динаміка зміни СПН

З промислових інгібіторів DCD показав саму низьку ефективність. Він на 28 добу істотно втрачав свою активність. Найстрімкіше падіння активності серед комплексів було у *MnNIs-3*.

РОЗДІЛ 7.

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ ЗАЛІЗА(II) З АТС ТА DCD

Складнощі роботи з залізом полягають в тому, що воно легко окислюється на повітрі до валентності III. При такій валентності та відповідно ступені окиснення +3 посилюються кислотні властивості, що призводять до гідролізу сполук заліза з утворенням малорозчинних гідроксосолей. До того ж збільшується кислотність розчинів, що теж може впливати на комплексоутворення. Тому, це ускладнює роботу зі сполуками заліза.

При дослідженні можуть проходити паралельно процеси окиснення, гідролізу, взаємодія напівпродуктів цих процесів з органічною складовою, що завадить отримати достовірні результати. Тому, прийнято рішення відкласти працю по дослідженню цих речовин у цьому напрямці на майбутню наукову діяльність.

Отримані результати приведені нижче в підрозділах 7.1-7.5.

7.1. Синтез координаційних сполук заліза(II) з АТС та DCD

Отримання проходило в два етапи шляхом змішування спочатку водних розчинів лігандів 4-аміно-1,2,4-триазолу і диціандіаміду. Потім при перемішуванні отриманий розчин додавався до розчинну сульфату заліза(II). Це повинно гарантувати отримання комплексу заданого складу. Так, для отримання *FeNIIs-1* брали $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (16,55 г, 125 мл води) та АТС (10 г, 90 мл води) і DCD (10 г, 160 мл води).

Отриманий таким чином розчин продукту реакції випарювався протягом години. Перший кристалічний осад починав утворюватися через 20 хвилин.

Після охолодження при перемішуванні подальше виділення речовин проходило доволі легко. Так, було отримано всі чотири комплексні сполуки заліза.

Кристалізація речовин № 1 (*FeNIs-1*), № 2 (*FeNIs-2*), № 3 (*FeNIs-3*) та № 4 (*FeNIs-4*) проходила з утворенням кристалів – жовто-коричневого кольору (рис. 7.1).

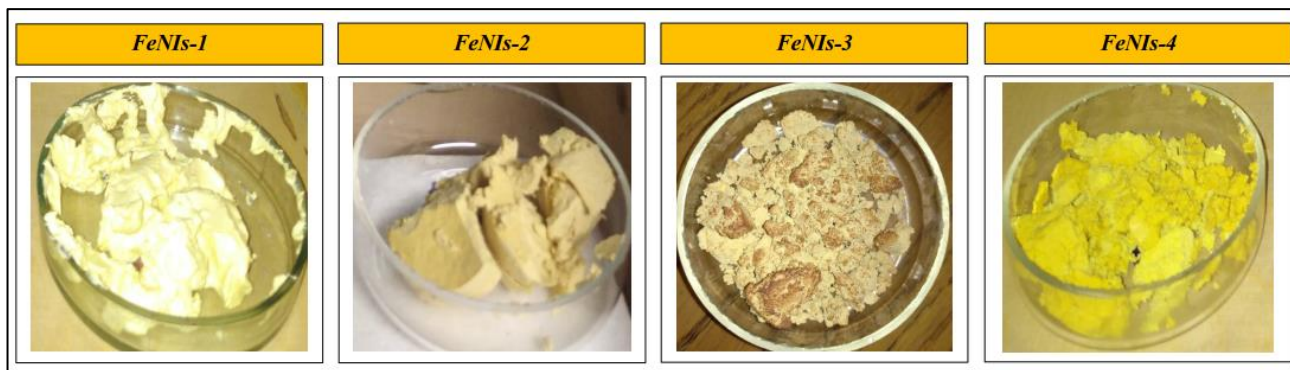


Рисунок 7.1 – Осади комплексів заліза

Коричневий колір комплексів заліза може бути ознакою, що пройшло часткове окиснення іонів заліза.

Маса отриманих речовин у порівнянні з теоретичною, приведена в таблиці 7.1.

Таблиця 7.1 – Характеристика синтезу

Найменування показнику	Дослідна речовинна			
	FeNIs-1	FeNIs-2	FeNIs-3	FeNIs-4
Теоретична маса, г	42,38	25,12	50,25	29,05
Вихід речовини при синтезі, г	24,40	24,23	35,84	22,84
Втрата при синтезі, г	17,98	0,89	14,41	6,75
Відсотковий вихід, %	57,57	96,45	71,32	76,76
Залишок речовини в маточному розчині, %	42,43	3,55	28,68	23,24

Ймовірно, тільки *FeNIs-2* утворила передбачену форму речовини. Решта речовин утворили сполуки іншого складу.

7.2. Розчинність координаційних сполук заліза(II) з АТС та DCD

Можливості внесення залізних комплексів разом із рідкими добривами досліджувалось шляхом встановлення розчинності.

Результати досліджень приведені в таблиці 7.2.

Таблиця 7.2 – Розчинність комплексів заліза(II)

Розчинність, г/100 г	Розчинність					
	FeNIs-1	FeNIs-2	FeNIs-3	FeNIs-4	ATC	DCD
Вода	0,08	0,1	0,09	0,08	6	4,13
Вода : КАС-28	0,11	0,11	0,11	0,11	4,31	2,87
КАС-28	0,52	0,35	0,22	0,58	5	3,33

Розчинність речовин у воді та в суміші вода : КАС-28 практично однакова та порівняно не велика.

Використання виключно насиченого розчину КАС-28 збільшує розчинність.

По отриманих результатах можна зробити висновок про те, що використовувати ці комплексні сполуки можливо тільки у вигляді суспензії.

В процесі визначення розчинності спостерігалось наступне:

- через 20 хвилин після отримання розчинів почав утворюватися оранжевий осад. Це свідчить про окиснення заліза з утворенням малорозчинних сполук (рис. 7.2).

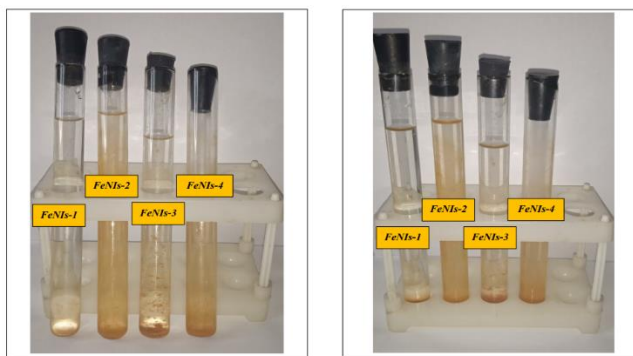


Рисунок 7.2 – Розчини комплексів заліза із осадом

В розчинах КАС-28 було визначено зміну рН з 7 до 6, що підтверджує проходження гідролізу, це є обмеженням у виробництві та застосуванні даних інгібіторів нітрифікації. Водні розчини при обробленні реактивом Несслера змінили колір на темно-жовтий без випадіння осадів. Це показує наявність невеликої кількості амоній-катиону.

7.3. Відсотковий вміст заліза(II)

Комплекси заліза не такі стійкі, як решта. Тому, аналогічно сполукам Mn^{2+} не потрібно було застосовувати методи руйнації органічної складової. Але для запобігання гідролізу до аналітичного розчину додавалась сульфатна кислота. Речовини аналізувались за стандартною методикою, наприклад *FeNIs-1* (7.1-7.2):

$$FeO = \frac{0,02 \cdot 1,2 \cdot 71,84 \cdot 100 \cdot 100 \%}{1000 \cdot 0,0636 \cdot 20} = 13,35 \%, \quad (7.1)$$

$$Fe = \frac{Mr_{Fe} \cdot 13,35 \%}{Mr_{FeO}} = \frac{55,85 \text{ моль/г} \cdot 13,35 \%}{71,84 \text{ моль/г}} = 10,53 \%. \quad (7.2)$$

Всі дані які були застосовані для визначення вмісту заліза приведені в таблиці 7.3.

Таблиця 7.3 – Дані титрометричного визначення Fe(II)

Речовина	Маса наважки, г	Еквівалентна маса FeO, г/г-екв	Об'єм розчину $KMnO_4$ витраченого на титрування, мл	Нормальність розчину $KMnO_4$, г-екв/л	Об'єм мірної колби, мл	Об'єм аліквоти, мл
FeNIs-1	0,0636	71,84	1,2	0,02	100	20
FeNIs-2	0,1182		2,0			
FeNIs-3	0,0345		0,6			
FeNIs-4	0,056		0,9			

У всіх зразках, окрім *FeNIs-1*, вміст заліза був близький з теоретичним (табл. 7.4).

Таблиця 7.4 – Відсотковий вміст заліза

Найменування параметру	Найменування речовини			
	FeNIs-1	FeNIs-2	FeNIs-3	FeNIs-4
Теоретичний вміст, %	15,3	12,5	12,5	11,44
Практичний вміст, %	10,53	9,45	9,71	8,97
Різниця, %	4,77	3,05	2,79	2,47

Враховуючи 1,2-координаці АТС в інших комплексах та можливе часткове окислення заліза було отримано близької форми комплекси до передбачених.

7.4. Термічна поведінка координаційних сполук заліза(II) з АТС та DCD

При нагріванні всі комплекси змінювали свій колір на темно-коричневий при температурі 210-255 °С, що додатково підтверджує окиснення заліза.

Температура розкладу отриманих речовин відрізняється від тієї, що мають ліганди (табл. 7.5).

Таблиця 7.5 – Термічна поведінка

Найменування речовини	Температура розкладання, °С
FeNIs-1	245
FeNIs-2	210
FeNIs-3	255
FeNIs-4	240
DCD	203
АТС	150

Можна стверджувати, що були отримані не дуже стійкі речовини, але вони відрізняються по властивостям від вихідних компонентів.

Аналогічно решті речовин проводилось визначення ізотермічної витримки при 700 °С. Була виявлена зміна кольору на темно-коричневий (рис. 7.3).



Рисунок 7.3 – Стан дослідних речовин до та після ізотермічної витримки

Такий колір, є ознакою утворення різних оксидів заліза та узгоджується з літературними даними про термічну стійкість [93].

7.5. Біологічна активність дослідних сполук заліза(II) з ATC та DCD

Рівень зміни кількості іонів, що залучені в нітрифікації при застосуванні комплексів заліза зображений на рисунку 7.4.

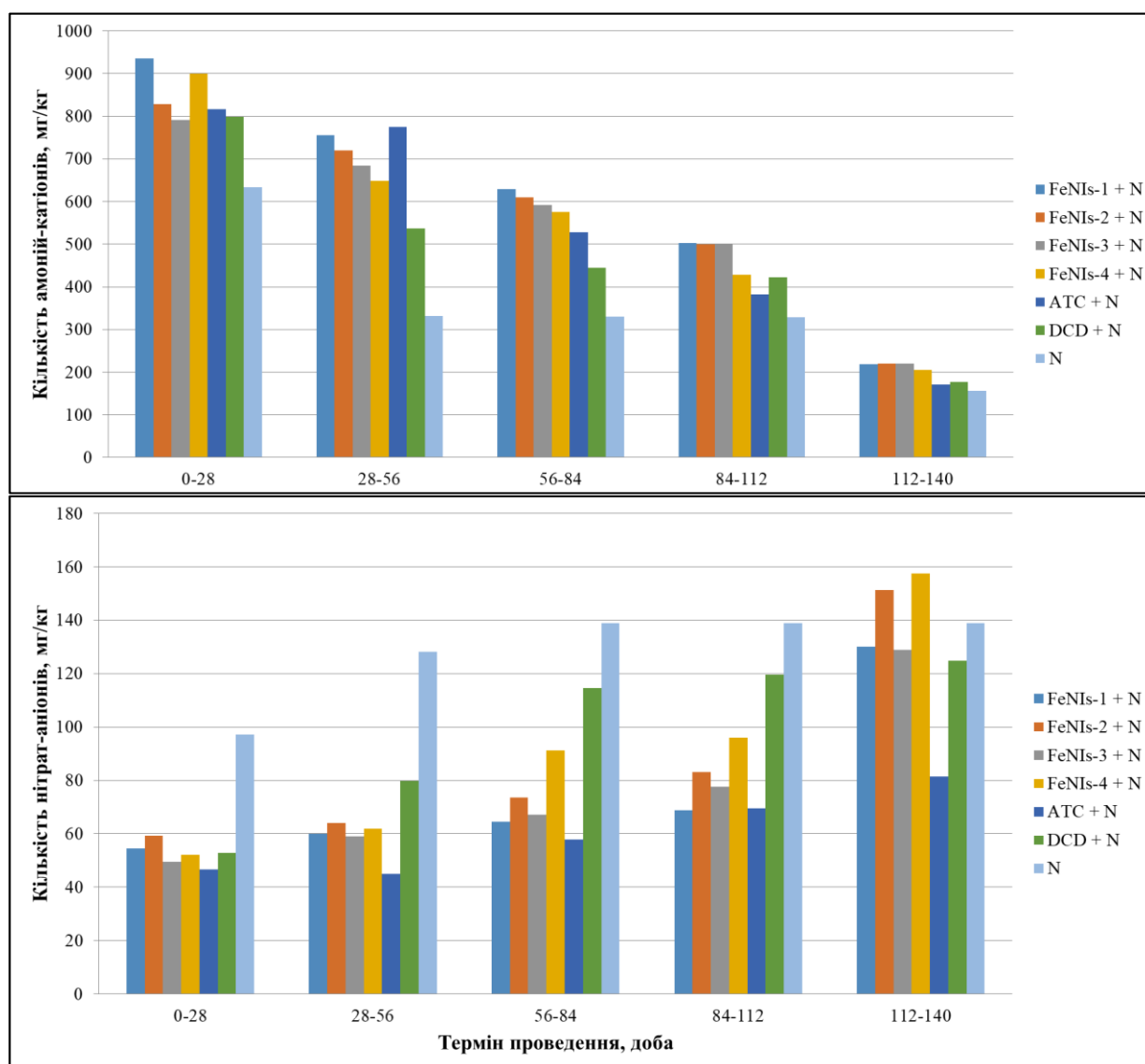


Рисунок 7.4 – Кількість NH_4^+ та NO_3^- , мг/кг ґрунту

З рисунку можна побачити, що комплекси заліза добре діють перші три місяці. У всіх варіантах, що містили комплекси заліза був практично схожий вміст

амоній-катіонів, що ледь переважав це значення у інгібітору нітрифікації 4-аміно-1,2,4-триазолу.

По збереженню амоній-катіонів та, як наслідок накопичення нітрат-аніонів дослідні речовини були трохи гіршими чим АТС (табл. 7.6).

Таблиця 7.6 – Розрахунок показників нітрифікації

Контейнер	NH ₄ ⁺			NO ₃ ⁻	
	Середня арифметична кількість, мг	Втрата, %	ЗА, %	Середня арифметична кількість, мг	НН, %
FeNIs-1 + N	608,74	51,69	20,05	75,56	60,60
FeNIs-2 + N	575,64	54,31	17,42	86,24	69,16
FeNIs-3 + N	557,64	55,74	15,99	76,44	61,30
FeNIs-4 + N	551,52	56,23	15,51	91,72	73,56
АТС + N	534,53	57,58	14,16	60,62	48,62
DCD + N	475,77	62,24	9,49	97,32	78,05
N	356,13	71,73	---	124,69	100

Найменшу швидкість нітрифікації була у контейнері АТС + N. Комплекси мали середнє значення, менше за контроль та DCD + N (рис. 7.5).

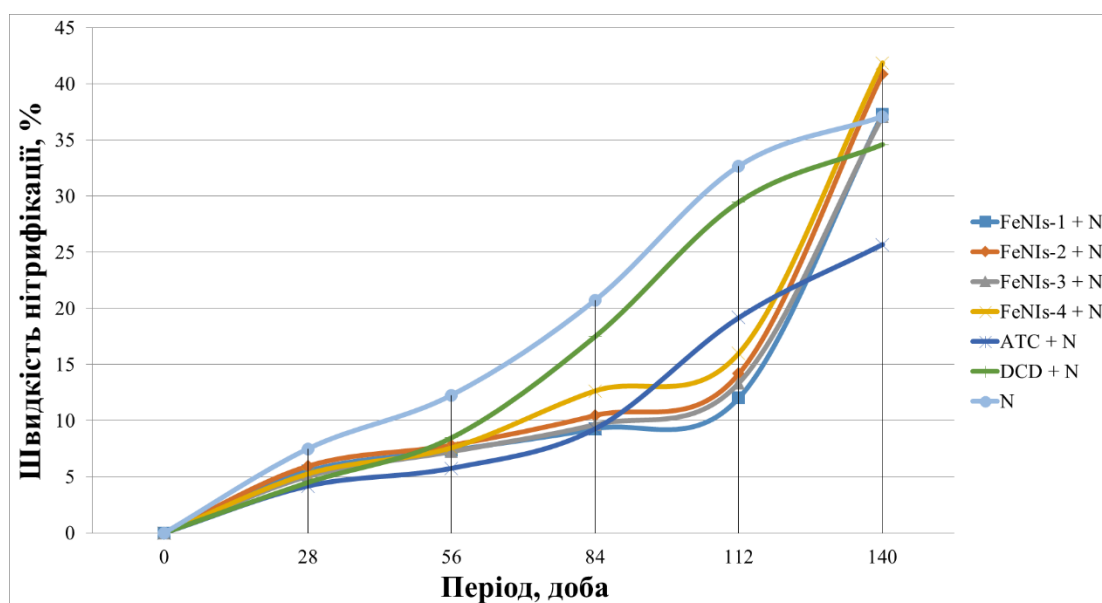


Рисунок 7.5 – Швидкість нітрифікації

На рисунку можна побачити, що до 84 доби комплекси показували хоч і гіршу активність чим АТС, але близьку. Далі проходило стрімке зростання

активності, яка може говорити про гідроліз цих комплексів. Також, ступінь пригнічення нітрифікації комплексів був близьким та не великим у порівнянні з комерційним препаратом (табл. 7.7).

Таблиця 7.7 – Швидкість та ступінь пригнічення нітрифікації

Варіант контейнеру	ШН, %	СПН, %
FeNIs-1 + N	11,04	39,40
FeNIs-2 + N	13,03	30,84
FeNIs-3 + N	12,05	38,69
FeNIs-4 + N	14,26	26,44
ATC + N	10,19	51,38
DCD + N	16,98	21,95
N	25,93	---

В динаміці ступінь пригнічення нітрифікації зображений на рисунку 7.6.

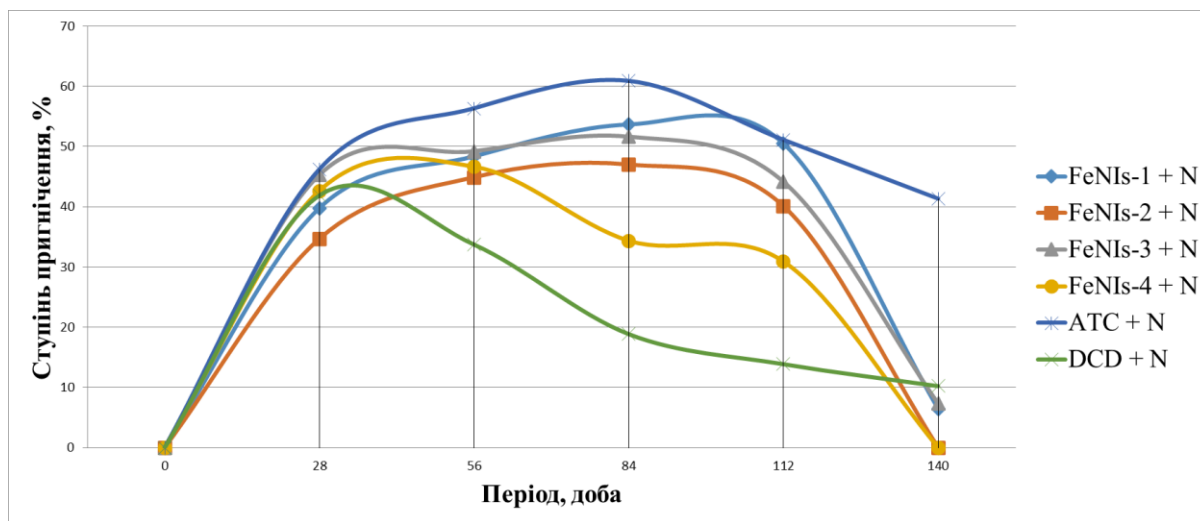
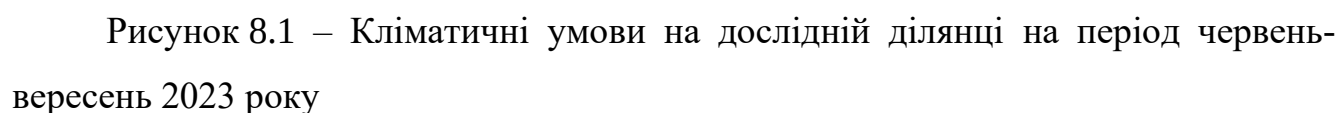


Рисунок 7.6 – Динаміка зміни СПН

Комплекси заліза не стійкі та з 28 доби поступово втрачали свою дію у порівнянні з більш стійким 4-аміно-1,2,4-триазолом. Речовина № 1-3 протягом 56-112 доби показували середні іноді близькі до кращого результату.

Незважаючи на повну втрату активності на 140 добу, комплекси краще діють чим диціандіамід при одній концентрації та показують схожий результат з 4-аніно-1,2,4-триазолом. Тому, можна рекомендувати ці речовини до застосування при необхідності корегування вирощування.

Вирощування кукурудзи проходило при змінні кліматичних умов, що представленні на рисунку 8.1.



Результати дослідження показали, що внесення добрива з інгібітором нітрифікації дозволяє підвищити врожайність, вірогідно, за рахунок збільшення терміну живлення рослин амонійною формою азоту.

Довжина рослин була більшою у ґрунті, що був оброблений добривом з інгібіторами нітрифікації (рис. 8.2).

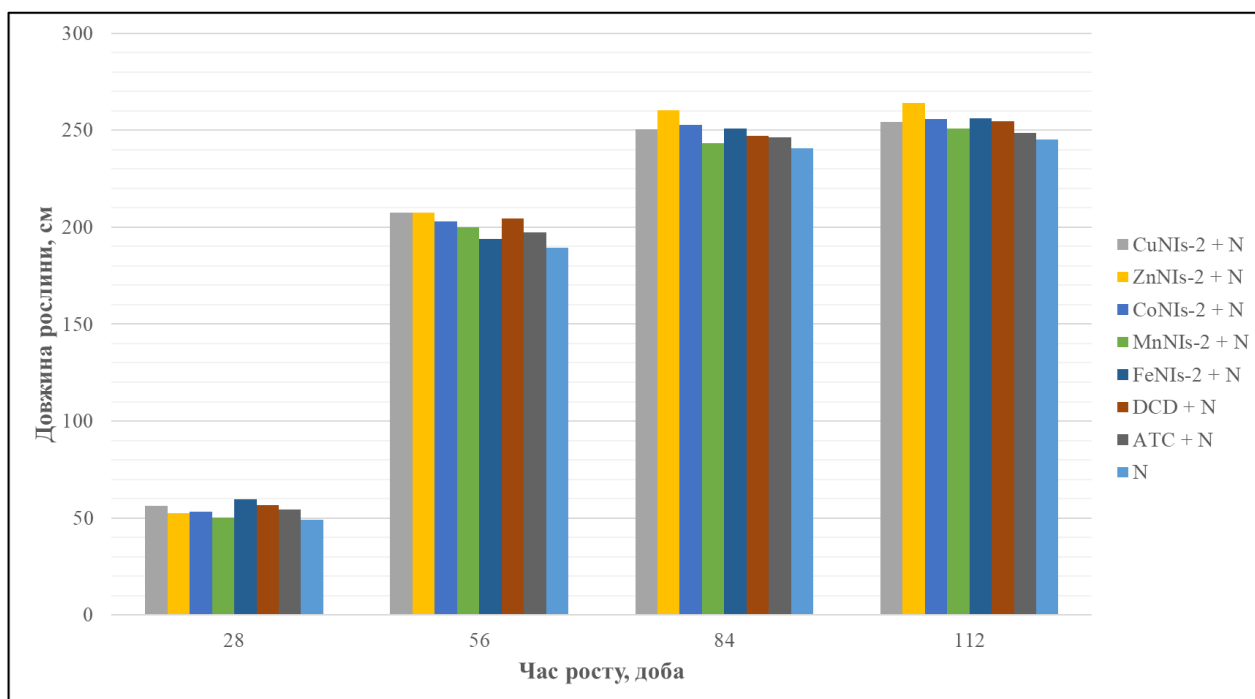


Рисунок 8.2 – Динаміка росту кукурудзи на дослідній ділянці

Використання *ZnNIs-2*, *CuNIs-2* та *FeNIs-2* збільшило ріст рослин в середньому за весь термін експерименту на 8 % у порівнянні з контролем.

Дія *FeNIs-2* більше всього була направлена на першу фазу росту кукурудзи. Рослини були на 21,8 % вищими чим контроль на 28 добу. Далі проходило падіння росту до 2-4 %. Також, це було з рослинами на ділянках, що були обробленні *CuNIs-2*. На початку їх довжина була більшою на 15 % до 56 доби, а далі проходив поступовий спад до 4 %.

Дія комплексу *ZnNIs-2* до кінця експерименту була більш стабільною та становила 8 %.

Найменша висота рослин була у зразку *N*, що містив тільки добриво (контроль).

Шкідливого впливу на рослин не було виявлено. Всі вони добре росли та візуально виглядали відміно (рис. 8.3).



Рисунок 8.3 – Візуальний вигляд кукурудзи «ДБ Хотин» на ділянці

Перші зачатки формування качанів були у рослин, що зростали на ділянках, які були оброблені *ZnNIs-2* на 53 добу. Через тиждень у решти. На 60 добу в рослинах, які були оброблені *ZnNIs-2* вже були сформовані качани первинної форми та розпочався період дозрівання зерна.

Кожна з рослин у варіанті *ZnNIs-2* + *N* містила по 3-4 добре сформованих качанів. У рослин варіантів *FeNIs-2* + *N* та *DCD* + *N* зустрічалося це періодично. У решти по 2-3 шт.

Під час збирання на одну рослину у варіантах *ZnNIs-2* + *N* та *MnNIs-2* + *N* припадало в середньому по 2-3 великих качани. У решти по 1-2 шт.

Отже, урожайність кукурудзи у варіантах *ZnNIs-2* + *N* та *MnNIs-2* + *N* була вищою в порівнянні контролем та комерційними інгібіторами нітрифікації (табл. 8.1).

Таблиця 8.1 – Урожайність кукурудзи на дослідній ділянці

Варіант	Маса зерна			
	Дослідна ділянка № 1, кг	Дослідна ділянка № 2, кг	Дослідна ділянка № 3, кг	Середнє значення, кг
1	2	3	4	5
CuNIs-2 + N	1,27	1,70	2,76	1,91
ZnNIs-2 + N	2,45	2,1	2,8	2,45
CoNIs-2 + N	1,05	1,05	2,52	1,54

Продовження таблиці 8.1

1	2	3	4	5
MnNIs-2 +N	2,12	2,48	2,12	2,24
FeNIs-2 + N	1,19	1,19	2,37	1,58
DCD + N	0,64	1,91	2,23	1,59
ATC + N	2,16	1,73	2,59	2,16
N	0,61	1,52	0,61	0,91

Проаналізувавши отримані дані можемо зробити висновок, що застосування *ZnNIs-2* та *MnNIs-2* разом з РКД 10-34-0 та карбамідом забезпечує значну прибавку врожайності кукурудзи. Речовина *ZnNIs-2* суттєво вплинула на ріст та врожайність рослин, а *MnNIs-2* відносно добре на врожайність.

Отримане зерно візуально було відмінної якості, однорідне, міцне, велике та без пошкоджень (рис. 8.4).



Рисунок 8.4 – Отримане зерно кукурудзи

Приріст врожайності був збільшений за рахунок дворазового на тиждень зрошування на протязі всього досліді. Так, при дотриманні певного рівня вологості ґрунту рослини краще ростуть, але при цьому збільшується розвиток нітрифікуючих бактерій на які і направлена дія інгібіторів нітрифікації.

Кукурудзі необхідні також багато мікроелементів, зокрема, цинк, мідь, манган та інші. Для отримання 7-10 т/га сухого зерна кукурудзи необхідно внести приблизно 1-3 кг/га металів. Тому, додатковий вплив вони могли здійснити у якості мікродобрива, що корегується з літературними джерелами [94].

ВИСНОВОК

В дисертаційній роботі вирішено науково-практичну задачу з синтезу нових інгібіторів нітрифікації на основі координаційних сполук Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II), Fe(II).

Було отримано по чотири комплекси кожного металу. Вперше проведені дослідження впливу цих речовин на проходження процесу нітрифікації в ґрунті та визначення їх біологічної активності.

За результатами досліджень зроблено наступні висновки:

1. Проведений підбір та дослідження основних комерційних інгібіторів нітрифікації (ATC та DCD), що стали лігандами отриманих комплексів;

2. За розробленою методикою синтезовано та виділено в твердому стані координаційні сполуки Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II), Fe(II) з різною кількістю та співвідношенням лігандів (1:1, 2:1, 1:2, 2:2).

3. При залученні різних фізико-хімічних методів аналізу досліджено їх структуру та властивості.

4. Встановлено, що розчинність у воді та розчинах КАС-28 всіх комплексів, окрім Mn(II), нижча чим у 4-аміно-1,2,4-триазолу та диціандіаміду. Додавання КАС збільшувало розчинність речовин та забезпечувала достатню їх кількість для інгібування процесу нітрифікації.

5. За допомоги ІЧ-спектроскопії було виявлено та ідентифіковано структурні елементи обох лігандів. За зміщенням та активністю смуг коливання встановлено, що приєднання ATC реалізовано 1,2-кординацією через атоми N₁-N₂ триазольного кільця. Координація металів до ATC здійснена по циклу азолу. В свою чергу, за зміщенням та зменшенням інтенсивності піків C≡N підтверджено координацію DCD у комплексах Cu(II), Co(II) та Mn(II). Для комплексів Zn(II) приєднання DCD реалізовано через групу C=NH.

6. Підтверджено утворення комплексів передбаченої форми для більшості речовин на основі: порівняння мас при синтезі; кінцевої маси термічного розкладання та ізотермічної витримки; визначеного вмісту металів при урахуванні

1,2-координації одного з лігандів. Виявлено також, утворення інших типів комплексів у кожній із груп.

7. Термічний аналіз підтвердив деякі літературні дані, що стосувались розкладання лігандів та виявив унікальність утворення ZnS при розкладанні цинкових комплексів;

8. Потенціометричним методом визначено, що всі синтезовані 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 показували речовини *ENIs-2*. Вони ефективніші за комерційні інгібітори нітрифікації.

9. В результаті проведення польових досліджень, встановлено, що застосування найефективніших синтезованих речовин разом з РКД 10-34-0 та карбамідом забезпечує значну прибавку врожайності кукурудзи. *ZnNIs-2* суттєво вплинула на ріст та врожайність рослин, а *MnNIs-2* відносно добре на врожайність.

10. При доведенні ефективності синтезованих NIs у польових умовах, можна рекомендувати впровадження у виробництво та застосування цих речовин для модифікації добрив. Також можливо безпосереднє використання їх у аграрному секторі шляхом внесення у ґрунт разом з добривами.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Mitigation and actions toward nitrogen losses in Pakistan / M. Sanaullah, A. Mujtaba, G. Haider and other // Nitrogen Assessment. – 2022. – P. 149-175. doi.org/10.1016/B978-0-12-824417-3.00001-0.
2. Singh S.N., Verma A. ENVIRONMENTAL REVIEW: The Potential of Nitrification Inhibitors to Manage the Pollution Effect of Nitrogen Fertilizers in Agricultural and Other Soils: A Review // Environmental Practice. – 2007. – Vol. 9. – No. 4 – P. 266-279. doi.org/10.1017/S1466046607070482.
3. Sellars S., Nunes V. Synthetic Nitrogen Fertilizer in the U.S. // Department of Agricultural and Consumer Economics, University of Illinois at Urbana-Champaign. – 2021. – Vol. 11. – No. 24.
4. Potential of Alginate and Mesoporous Carbon to Improve the Fertilizer Value of Urea / V.L.N. Nunes, R.L. Mulvaney, J. Tronto, R.B. Cantarutti // Communications in Soil Science and Plant Analysis. – 2020. – Vol. 51. – P. 2257-2269. doi.org/10.1080/00103624.2020.1822378.
5. Case Study and Lessons Learned from the Ammonium Nitrate Explosion at the West Fertilizer Facility / D.M. Laboureur, Z. Han, B.Z. Harding and other // Journal of Hazardous Materials. – 2016. – Vol. 308. – P. 164-172. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.039.
6. Application of liquid organic and inorganic fertilizer on growth and production of hybrid maize // F.M. Sudding, M. Asri, A.W. Rauf // IOP Conference Series Earth and Environmental Science. – 2021. – Vol. 648. – No. 1 – P. 1-9. doi.org/10.1088/1755-1315/648/1/012140.
7. Nitrification inhibitors reduce nitrogen losses and improve soil health in a subtropical pastureland / Y. Meng, J.J. Wang, Z. Wei and other. – Geoderma, 2021. – Vol. 388. – P. 114947. doi.org/10.1016/j.geoderma.2021.114947.
8. Nitrogen Inhibitors. – cropwatch.unl.edu. – Access mode: <https://cropwatch.unl.edu/2019/nitrogen-inhibitors-improved-fertilizer-use>

- efficiency. – Title from the screen: Nitrogen Inhibitors for Improved Fertilizer Use Efficiency.
9. Complete nitrification by a single microorganism / M.A.H.J. van Kessel, D.R. Speth, M. Albertsen and other // *Nature*. – 2015. – Vol. 528. – No. 7583. – P. 555-559. doi.org/10.1038/nature16459.
 10. Пирог Т.П. Загальна мікробіологія. – К.: НУХТ, 2004. – 471 с.
 11. Пирог Т.П. Загальна мікробіологія. – К.: НУХТ, 2010. – 632 с.
 12. Bergey's manual of systematic bacteriology // Boone, R. David, Castenholz and other // *Foundational Sciences Library*. – 2001. – Vol. 2. – No. 9.
 13. Environmental Impacts of Nitrogen Use in Agriculture, Nitrate Leaching and Mitigation Strategies / S. Bibi, Saifullah, A. Naeem, S. Dahlaw // *Soil Science: Agricultural and Environmental Prospectives*. – 2016. – P. 131-157. doi.org/10.1007/978-3-319-34451-5_6.
 14. Азотні добрива в Україні. – MilkUA.info. – Режим доступу: <http://milkua.info/uk/post/v-ukraini-zroslo-vikoristanna-azotnih-dobriv>. – Заголовок з екрану: В Україні зросло використання азотних добрив.
 15. Alonso-Ayuso M., Gabriel J.L., Quemada M. Nitrogen use efficiency and residual effect of fertilizers with nitrification inhibitors // *European Journal of Agronomy*. – 2016. – Vol. 80. – P. 1-8. doi.org/10.1016/j.eja.2016.06.008.
 16. Susceptibility of Ammonia-Oxidizing Bacteria to Nitrification Inhibitors / D. Matsuba, H. Takazaki, Y. Sato and other // *Zeitschrift fur Naturforschung*. – 2003. – Vol. 58. – No. 3-4. – P. 282-287. doi.org/10.1515/znc-2003-3-424.
 17. Di H.J., Cameron K.C. Reducing environmental impacts of agriculture by using a fine particle suspension nitrification inhibitor to decrease nitrate leaching from grazed pastures // *Agric Ecosys Environ*. – 2005. – Vol. 109. – P. 202-212. doi.org/10.1016/j.agee.2005.03.006.
 18. Nitrification & Urease Inhibitors Market Overview. – industryarc.com. – Access mode: <https://www.industryarc.com/Report/18613/nitrification-and->

- urease-inhibitors-market.html. – Title from the screen: Nitrification & Urease Inhibitors Market – Forecast (2023-2028).
19. Global evaluation of inhibitor impacts on ammonia and nitrous oxide emissions from agricultural soils: A meta-analysis / D. Fan, W. He, W.N. Smith and other // *Global Change Biology*. – 2022. – Vol. 28. – No. 17. – P. 5121-5141. doi.org/10.1111/gcb.16294.
 20. Рекомендації до застосування. – corteva.com.ua. – Режим доступу: <https://www.corteva.com.ua/news-and-events/in-the-new-season-corteva-offers-ukrainian-farmers-nitrification-inhibitor-n-loktm-max.html>. – Заголовок з екрану: В новому сезоні Corteva пропонує українським фермерам інгібітор нітрифікації.
 21. 4-Amino-1,2,4-triazole. – fishersci.se. – Access mode: shop/products/4-amino-1-2-4-triazole-99-thermo-scientific/11413308. – Title from the screen: 4-Amino-1,2,4-triazole, 99 %, Thermo Scientific Chemicals.
 22. Compound 4-Amino-1,2,4-triazole. – pubchem. – Access mode: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4-Amino-1_2_4-triazole. – Title from the screen: 4-Amino-1,2,4-triazole.
 23. Cudziło S., Nita M. Synthesis and explosive properties of copper(II) chlorate(VII) coordination polymer with 4-amino-1,2,4-triazole bridging ligand // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – Vol. 177. – No. 1-3. – P. 146-149. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.008.
 24. Characterization of Physical, Spectral and Thermal Properties of Biofield Treated 1,2,4-Triazole / M.K. Trivedi, R.M. Tallapragada, A. Branton // *Journal of Molecular Pharmaceutics & Organic Process Research*. – 2015. – Vol. 3. – No. 2. – P. 1-6. doi.org/10.4172/2329-9053.1000128.
 25. Bin Z. Shang-Hao L. Thermal stability assessment of 4-amino-1,2,4-triazole picrate using thermal analysis method // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2020. – Vol. 139. – No. 2. – P. 2155-2163. doi.org/10.1007/s10973-019-08614-w.

26. 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 / S. Hassen, Y. Arfaoui, Y. Filinchuk and other // *Inorganica Chimica Acta*. – 2023. – Vol. 557. – No. 7. – 24 p. doi.org/10.1016/j.ica.2023.121664.
27. 4-Amino-1,2,4-triazole can be more effective than commercial nitrification inhibitors at high soil temperatures / T. Mahmood, R. Ali, A. Lodhi, M. Sajid // *Soil Research*. – 2017. – Vol. 55. – No. 7. – P. 1-25. doi.org/10.1071/SR16340.
28. Aulakh M.S. Kuldip-Singh, Dora J. Effects of 4-amino 1,2,4-triazole, dicyandiamide and encapsulated calcium carbide on nitrification inhibition in a subtropical soil underupland and flooded conditions // *Biol Fertil Soils*. – 2001. – Vol. 33. – P. 258-263. doi.org/10.1007/s003740000317.
29. Dicyandiamide. – chembk.com. – Access mode: <https://www.chembk.com/en/chem/Dicyandiamide>. – Title from the screen: Dicyandiamide.
30. Compound Dicyandiamide. – pubchem. – Access mode: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cyanoguanidine>. – Title from the screen: Cyanoguanidine.
31. Mahdi Salih M., Irzoqi A. Synthesis and Characterization Complexes of Ni(II) that Contain Cyanoguanidine and Phosphines Ligands // *Tikrit Journal of Pure Science*. – 2018. – Vol. 23. – No. 1 – P. 92-101. doi.org/10.25130/tjps.23.2018.01.
32. Detection and quantification of dicyandiamide (DCD) adulteration in milk using infrared spectroscopy: A rapid and cost-effective screening approach / D. Nanayakkara, M.A.B. Prashantha, T.L.D. Fernando and other // *Food and Humanity*. – 2023. – Vol. 1. – P. 1472-1481. doi.org/10.1016/j.foohum.2023.10.013.

33. Jiménez-Calvo P. Synthesis, characterization, and performance of g-C₃N₄ based materials decorated with Au nanoparticles for (photo) catalytic applications // Université de Strasbourg. – 2019. – 324 p.
34. Li Q., He Y., Peng R.F. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) as a metal-free catalyst for thermal decomposition of ammonium perchlorate // RSC Advances. – 2015. Vol. 5. – No. 33 – P. 24507-24512. doi.org/10.1039/C5RA01157D.
35. Evaluation of thermal decomposition characteristics and potential hazards of 1-n-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide by STA, ARC, and TG-FTIR / W.T. Wang, S.H. Liu, Y.F. Cheng and other // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2022. – Vol. 147. – P. 11127-11137. doi.org/10.1007/s10973-022-11333-4.
36. The Combined Use of Liquid Fertilizer and Urease/Nitrification Inhibitors on Maize Yield, Nitrogen Loss and Utilization in the Mollisol Region / X. Li, X. Zhang, S. Wan and other // Plants. – 2023. – Vol. 12. – No. 7. – P. 1-13. doi.org/10.3390/plants12071486.
37. Meta-analysis of the effect of nitrification inhibitors on the abundance and community structure of N₂O-related functional genes in agricultural soils / M. Yin, X. Gao, W. Kuang, Y. Zhang // Science of The Total Environment. – 2023. – Vol. 865. – P. 161-215. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.161215.
38. Di H.J., Cameron K.C. The use of a nitrification inhibitor, dicyandiamide (DCD), to decrease nitrate leaching and nitrous oxide emissions in a simulated grazed and irrigated grassland // Soil Use and Management. – 2002. – Vol. 18. – P. 395-403. doi.org/10.1111/j.1475-2743.2002.tb00258.x.
39. Comparison of Novel and Established Nitrification Inhibitors Relevant to Agriculture on Soil Ammonia- and Nitrite-Oxidizing Isolates / E.S. Papadopoulou, E. Bachtsevani, E. Lampronikou and other // Frontiers in Microbiology. – 2020. – Vol. 11. – P. 1-15. doi.org/10.3389/fmicb.2020.581283.

40. Effects of commonly used nitrification inhibitors dicyandiamide (DCD), 3,4-dimethylpyrazole phosphate (DMPP), and nitrapyrin on soil nitrogen dynamics and nitrifiers in three typical paddy soils / X. Zhou, S. Wang, S. Ma and other // *Geoderma*. – 2020. – Vol. 380. – No. 7294. doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114637.
41. Efficiency of two nitrification inhibitors (dicyandiamide and 3,4-dimethylpyrazole phosphate) on soil nitrogen transformations and plant productivity: a meta-analysis / M. Yang, Y. Fang, D. Sun, Y. Shi // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6. – P. 1-10. doi.org/10.1038/srep22075.
42. Measuring nitrification inhibition by metals in wastewater treatment systems: Current state of science and fundamental research needs / X. Lia, V. Kapoora, C. Impellitteri and other // *Critical Reviews In Environmental Science and Technology*. – 2015. – Vol. 46. – No. 3. – P. 1-41. doi.org/10.1080/10643389.2015. 1085234.
43. Kostova I. The Role of Complexes of Biogenic Metals in Living Organisms // *Inorganics*. – 2023. – Vol. 11. – No. 2. – P. 1-56. doi.org/10.3390/inorganics11020056.
44. Urease and Nitrification Inhibitors-As Mitigation Tools for Greenhouse Gas Emissions in Sustainable Dairy Systems: A Review / M.P. Byrne, J.T. Tobin, P.J. Forrestal and other // *Sustainability*. – 2020. – Vol. 12. – No. 15. – P. 1-35. doi.org/10.3390/su12156018.
45. Inhibitory Effects of Copper on Nitrifying Bacteria in Suspended and Attached Growth Reactors / L. Yong-Woo, T. Qing, Say O. Kee and other // *Springer Science*. – 2009. – Vol. 203. – P. 17-27. doi.org/10.1007/s11270-009-9988-9.
46. 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 // *Water Environment Foundation*. – 2006. – Vol. 5. – P. 6593-6622. doi.org/10.2175/193864706783761220.

47. Effect of zinc on anammox activity and performance of simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification (SNAD) process / A. Daverey, Y.C. Chen, S. Sung, J.G. Lin // *Bioresource Technology*. – 2014. – Vol. 165 – P. 105-110. doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.034.
48. Kapustyan A., Chernov N. Chelate forms of biometals. Theoretical aspects of obtaining and characteristics // *Food Science and Technology*. – 2017. – Vol. 11. – No. 1. – P. 37-49. doi.org/10.15673/fst.v11i1.297.
49. Effect of Cobalt, Cadmium and Manganese on Nitrogen Removal Capacity of *Arthrobacter arilaitensis* Y-10 / H. Tengxia, X. Deti, N. Jiupai and other // *Water*. – 2020. – Vol. 12. – No. 1701. – 12 p. doi.org/10.3390/w12061701.
50. Effects of iron-based substrate on coupling of nitrification, aerobic denitrification and Fe(II) autotrophic denitrification in tidal flow constructed wetlands / X. Cao, H. Zheng, Y. Liao and other // *Bioresource Technology*. – 2022. – Vol. 361. – 38 p. doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127657.
51. Pandey R. Mineral Nutrition of Plants // *Plant Biology and Biotechnology*. – 2015. – Vol. 1. – P. 499-538. doi.org/10.1007/978-81-322-2286-6_20.
52. Гусак О.Г., Євтухов В.Г. Сучасні технології у промисловому виробництві // Тези науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів фак-ту технічних систем та енергоефективних технологій. – Суми: СумДУ, 2013. – Ч. 1. – С. 112.
53. Pat. 6504033B1 United States, C07D249/08. Process for the preparation of 4-amino-1,2,4-Triazol / Bourdauducq P. (FR); assignee Elf Atochem S.A. (FR) – Appl. No. 09/390,286; Filed 03.09.99; Date of Patent 07.12.03 – 3 p.
54. Synthesis and X-ray Structure Analysis of the Polymeric $[Ag_2(4\text{-Amino-4H-1,2,4-triazole})_2(NO_3)]_n(NO_3)_n$ Adduct: Anticancer, and Antimicrobial Applications // M.A. El-Naggar, H.H. Al-Rasheed, S.A. AL-khamis and other // *Inorganics*. – 2023. – Vol. 10. – No. 11. – 395 p. doi.org/10.3390/inorganics11100395.
55. Synthesis and Structures of Silver(I) Adducts with 4-Amino-4H-1,2,4-Triazole / Q.L. Wang, H. Xu, H.W. Hou, G. Yang, // *Zeitschrift fur*

- Naturforschung. – 2009. – Vol. 64. – No. 10. – P. 1143–1146. doi.org/10.1515/znb-2009-1006.
56. Загальна та органічна хімія. – elearning.sumdu.edu.ua. – Режим доступу: https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/258641/index.html#p3. – Заголовок з екрану: Комплексні сполуки.
57. Too much water? Not enough? In situ monitoring of the mechanochemical reaction of copper salts with dicyandiamide / L. Casali, T. Feiler, M. Heilmann and other // Cryst Eng Comm. – 2022. – Vol. 24. – P. 1292–1298. doi.org/10.1039/D1CE01670A.
58. Khalil M.M., Mahmoud R., Moussa M. The determination of the stability constants of complexes of 1,2,4-triazoles and biologically relevant ligands with M(II) by potentiometric titration in aqueous solution // Journal of Coordination Chemistry. – 2012. – Vol. 65. – No. 11. – P. 2028–2040. doi.org/10.1080/00958972.2012.689292.
59. Інгібітор нітрифікації, продуктивність та рентабельність застосування на сільськогосподарських культурах / Мунтят С.В., Грабовський О.Ю., Мунтят Л.В. та ін. // International Scientific Journal «Internauka». – 2019. – Т. 1. – № 11(73). – С. 51-55.
60. Determining the water solubility of difficult-to-test substances: A tutorial review / H. Birch, A.D. Redman, D.J. Letinski and other // Analytica Chimica Acta. – 2019. – Vol. 1086. – P. 16-28. doi.org/10.1016/j.aca.2019.07.034.
61. Analytical Chemistry / L.V. Voytenko, V.E. Kosmatiy, V.A. Kopilevich, R.V. Lavryk // National University of Life and Enviromental Sciences of Ukraine. – 2012. – 214 p.
62. КАС. – agrarii-razom.com.ua. – Режим доступу: <https://agrarii-razom.com.ua/basic-fertilizers/karbamidno-amiachna-sumish-kas>. – Заголовок з екрану: Азотне добриво КАРБАМІД-АМІАЧНА СУМІШ.
63. Георгіївський Г.В. Розробка комплексу фізико-хімічних методик, які забезпечують створення та контроль якості оригінальних вітчизняних

- препаратів, похідних 1,2,4-триазолу // Запорізький медичний журнал. – 2011. – Т. 13. – № 1. – С. 58-69.
64. Larkin P.J. Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation. – Elsevier, 2011. – 230 p.
 65. Facile Synthesis of a Polycatenane Compound Based on Ag-triazole Complexes and Phosphomolybdic Acid for the Catalytic Epoxidation of Olefins with Molecular Oxygen // J. Du, X. Liu, J. Zhang and other. – Catalysts, 2019. – Vol. 9. – No. 7. – 13 p. doi.org/10.3390/catal9070568.
 66. Physicochemical and Sorption Characteristics of Carbon Biochars Based on Lignin and Industrial Waste Magnetic Iron Dust / M. Galaburda, A. Bosacka, D. Sternik and other. – Water. – 2009. – Vol. 15. – No. 1. – P. 1–189. doi.org/10.3390/w15010189.
 67. Тетраметричне визначення цинку. – klebrig.com.ua. – Режим доступу: <https://klebrig.com.ua/ua/a490588-tsink-hlorid.html>. – Заголовок з екрану: Цинк хлорид.
 68. ДСТУ Б В.2.7-131:2007. Будівельні матеріали. Пісок кварцовий. Технічні умови – Введ. 01.01.2008. – К.: Держспоживстандарт. – 2008. – 31 с.
 69. Аналітична хімія для аграрних спеціальностей (хімічний аналіз). / В.А. Копілевич, В.Є. Косматий, Л.В. Войтенко та інші. – К.: НАУ. – 2003. – 300 с.
 70. Бабко А.К., П'ятницький І.В. Кількісний аналіз. – К.: Вища школа. – 1974. – 352 с.
 71. Аналітична хімія. Хімічні методи аналізу / Л.П. Циганок, Т.О. Бубель, А.Б. Вишнікін, О.Ю. Вашкевич. – Дніпропетровськ: ДНУ. – 2014. – 252 с.
 72. 4-Amino-1,2,4-triazole can be more effective than commercial nitrification inhibitors at high soil temperatures / T. Mahmood, R. Ali, A. Lodhi and other // Soil Research. – 2017. – Vol. 55. – No. 7. – P. 1-22. doi.org/10.1071/SR16340.

73. Малоок М.В., Матросов О.С., Рула І.В. Комплексні сполуки цинку(II) як інгібітори нітрифікації // Питання хімії та хімічної технології. – 2023. – № 6. – С. 129-139. doi.org/10.32434/0321-4095-2023-151-6-129-139.
74. Substituted 1,2,3-triazoles: a new class of nitrification inhibitors / B.I. Taggert, C. Walker, D. Chen, U. Wille // Scientific Reports. – 2021. – Vol. 11. – No. 1. – P. 1-12. doi.org/doi.org/10.1038/s41598-021-94306-1.
75. Ning, J., Ai S., Cui L. Dicyandiamide has more inhibitory activities on nitrification than thiosulfate // PLoS ONE. – 2018. – Vol. 13. – No. 8. – P. 1-18. doi.org/10.1371/journal.pone.0200598.
76. Гончарук Т. В. Основи наукових досліджень. – Тернопіль, 2014. – 272 с.
77. Дідора В.Г., Смаглій О.Ф., Ермантраут Е.Р. Методика наукових досліджень в агрономії. – К.: Центр учбової літератури. – 2013. – 264 с.
78. Characterization of Physical, Spectral and Thermal Properties of Biofield Treated 1,2,4-Triazole / M.K. Trivedi, R.M. Tallapragada, A. Branton and other // Journal of Molecular Pharmaceutics & Organic Process Research. – 2015. – Vol. 3. – No. 2. – P. 1-6. doi.org/10.4172/2329-9053.1000128.
79. Bindhya 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 // Spectroscopy Letters. – 2012. – Vol. 45. – No. 2. – P. 93-103. doi.org/10.1080/00387010.2011.603791.
80. Sulfuric Acid Treated g-CN as a Precursor to Generate High-Efficient g-CN for Hydrogen Evolution from Water under Visible Light Irradiation / H.J. Kang, T.G. Lee, G.A.K.M. Rafiqul Bari and other // Catalysts. – 2021. – Vol. 11. – No. 1. – P. 1-13. doi.org/0.3390/catal11010037.
81. Sulfidation and sulfur capacity of fine ZnO powder derived from thermal oxidation of mechanosynthesized ZnS powder / I. Perrauda, R.M. Ayrala, C. Cammarano // Chemical Engineering Journal. – 2014. – Vol. 241. – P. 360-365. doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.074.

82. Нові інгібітори нітрифікації на основі комплексних сполук міді(II) / М.В. Малоок, О.С. Матросов, С.М. Крамарьов, О.В. Штеменко // Питання хімії та хімічної технології. – 2023. – № 3. – С. 94-102. doi.org/10.32434/0321-4095-2023-148-3-94-102.
83. Малоок М.В., Матросов О.С., Штеменко О.В. Нові інгібітори нітрифікації на основі комплексних сполук купруму // Тези XI Міжнародної науково–практичної конференції «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології». – Київ: «НУХТ». – 2022. – С. 81-82.
84. Capturing greenhouse gas carbon dioxide to form carbonate compounds / W.N.R. Wan Isahaka, Z.A. Che Ramlia, W.Z. Samadb, M.A. Yarmob // Jurnal Teknologi. – 2015. – Vol. 77. – No. 33. – P. 105-114. doi.org/10.11113/jt.v77.7015.
85. Перспектива використання інгібіторів нітрифікації для зменшення непродуктивних втрат азоту в посівах озимих зернових колосових культур / С.М. Крамарьов, О.М. Чупіков, К.О. Хорошун, Г.О. Петрушина, М.В. Малоок, О.С. Матросов // Тези II Міжнародної наукової конференції «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2023». – Дніпро: «Середняк Т.К.». – 2023. – С. 104-107.
86. Watanabe T., Suenaga K., Rondon M. Scope and strategies for regulation of nitrification in agricultural systems // Crit. Rev. Plant Sci. – 2006. – Vol. 25. – P. 303-335. doi.org/10.1080/07352680600794232.
87. Zacherl B. Amberger A. Effect of the nitrification inhibitors dicyandiamide, nitrapyrin and thiourea on *Nitrosomonas europaea* // Fertil. Res. – 1990. – Vol. 22. – P. 37-44. doi.org/10.1007/BF01054805.
88. Stability and Phase Transition of Cobalt Oxide Phases by Machine Learning Global Potential Energy Surface / F. Kong, Y. Li, C. Shang, Z.P. Liu // Journal of Physical Chemistry. – 2019. – Vol. 123. – No. 28. doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02842.

89. Rwei S.P., Lin Y.T., Yeh S.K. A flame-retardant copper-clad laminate composite made of (metallocenebased cyclic olefin copolymer/glass) / cresol-novolak epoxy with low dielectricity // *Textile Research Journal*. – 2014. – Vol. 85. – No. 5. – P. 524-534. doi.org/10.1177/0040517514548750.
90. Development of a flameretardant chemical forfinishing of cotton, polyester, and CO/PET blends / R. Atakan, A. Bical, E. Celebi and other // *Journal of Industrial Textiles*. – 2018. – Vol. 49. – No. 2. – P. 1-21. doi.org/10.1177/1528083718772303.
91. Nijjer S., Thonstad J., Haarberg G.M. Oxidation of manganese(II) and reduction of manganese dioxide in sulphuric acid // *Electrochimica Acta*. – 2000. – Vol. 46. – No. 2-3.– P. 395-399. doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00597-1.
92. On the thermal stability of manganese(II) sulfate and its reaction with zeolite A to form the sodalite $\text{Na}_6\text{Mn}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4)_2$ / T.E. Warner, M.M. Bancells, P. Brilner Lund and other // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2019. – Vol. 277.– P. 434-440. doi.org/10.1016/j.jssc.2019.06.038.
93. Solid Oxide Iron-Air Rechargeable Battery - A New Energy Storage Mechanism / X. Zhao, N. Xu, X. Li and other // *ECS Transactions*. – 2013. – Vol. 50. – No. 45. – P. 115-123. doi.org/10.1149/05045.0115ecst.
94. Метали для кукурудзи. – superagronom.com. – Режим доступу: <https://superagronom.com/articles/367-viroschuvannya-kukurudzi-povna-tehnologiya>. – Заголовок з екрану: Вирощування кукурудзи.

Список публікацій за темою дисертації

1. Малоок М.В., Матросов О.С., Рула І.В. Комплексні сполуки цинку(II) як інгібітори нітрифікації // Питання хімії та хімічної технології. – 2023. – № 6. – С. 129-139. doi.org/10.32434/0321-4095-2023-151-6-129-139.
2. Нові інгібітори нітрифікації на основі комплексних сполук міді(II) / М.В. Малоок, О.С. Матросов, С.М. Крамарьов, О.В. Штеменко // Питання хімії та хімічної технології. – 2023. – № 3. – С. 94-102. doi.org/10.32434/0321-4095-2023-148-3-94-102.
3. Малоок М.В., Матросов О.С., Штеменко О.В. Нові інгібітори нітрифікації на основі комплексних сполук купруму // Тези XI Міжнародної науково–практичної конференції «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології». – Київ: «НУХТ». – 2022. – С. 81-82.
4. Перспектива використання інгібіторів нітрифікації для зменшення непродуктивних втрат азоту в посівах озимих зернових колосових культур / С.М. Крамарьов, О.М. Чупіков, К.О. Хорошун, Г.О. Петрушина, М.В. Малоок, О.С. Матросов // Тези II Міжнародної наукової конференції «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2023». – Дніпро: «Середняк Т.К.». – 2023. – С. 104-107.
5. Малоок М.В., Матросов О.С. Розробка нових інгібіторів нітрифікації на основі цинкового бікомплексу з 4-аміно-1,2,4-триазолом та диціандіамідом // Тези XX Української конференції з неорганічної хімії. – Дніпро. – 2018. – С. 65.
6. Preparation and properties of cobalt-containing nitrification inhibitors / M.V. Malook, O.S. Matrosov, K. Vlasenko, O.V. Kuznetsova // Journal of Chemistry and Technologies. – 2024. – Vol. 32. – No. 2.

Сертифікат за участь в II Міжнародній науковій конференції «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2023»

