

## 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  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  із різною кількістю та співвідношенням лігандів – 4-аміно-1,2,4-триазолу (*АТС*) 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  $\text{N}_1$  та  $\text{N}_2$  (*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  $\text{NH}_4^+$  та  $\text{NO}_3^-$  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 сформуванню 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:  $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ ;  $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ ;  $CoSO_4 \cdot 7 H_2O$ ;  $MnSO_4 \cdot 5 H_2O$ ;  $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ , 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, титриметричних, 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-катіонів 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/м<sup>2</sup>.

Отже, в результаті виконання дисертаційної роботи вирішено важливе науково-практичне завдання щодо синтезу та застосування інгібіторів нітрифікації на основі координаційних сполук  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ . 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  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  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  $\text{N}_1$  and  $\text{N}_2$  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  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{NO}_3^-$  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:  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Zn}^{2+}$ ;  $\text{Co}^{2+}$ ;  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  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  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{NO}_3^-$  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/m<sup>2</sup>.

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 Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>. 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.