



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online).

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>
editorial e-mail: chem.dnu@gmail.com



UDC 631.8

SYNTHESIS OF NITRIFICATION INHIBITORS BASED ON Mn(II) COORDINATION COMPOUNDS

Maksym V. Malook*, Olexander. S. Matrosov, Nataliia B. Mitina, Dmytro I. Kashevsky,
Olena V. Hruzdieva

Ukrainian State University of Science and Technologies, Educational and Scientific Institute «Ukrainian State University of Chemical Technology», 8, Science Av., Dnipro 49000, Ukraine

Received 2 May 2025; accepted 18 September 2025; available online 25 December 2025

Abstract

The combination of two effective nitrification inhibitors, such as dicyandiamide (DCD) and 4-amino-1,2,4-triazole (ATC) in manganese coordination compounds can exhibit a synergistic effect in relation to the nitrification process of ammonium nitrogen in the soil. As a result of this effect, the efficiency of nitrogen fertilizer use is predicted to increase. Manganese, as a biometal, after the end of the inhibitor action can be involved in biochemical reactions of crop development. Therefore, the aim of the work was the synthesis of nitrification inhibitors (NIs) based on Mn(II) coordination compounds. A number of studies of the structure, composition and biological activity of the synthesized compounds were carried out. As a result, four substances with a ligand ratio of 4-amino-1,2,4-triazole and dicyandiamide (1 : 1, 2 : 1, 1 : 2, 2 : 2) were obtained. Their solubility in water, aqueous solution of fertilizer UAN-28 and pure KAS-28 was established. Thermal destruction of the studied substances was studied. Infrared spectroscopy proved 1,2-coordination of 4-amino-1,2,4-triazole through nitrogen atoms. The addition of dicyandiamide is carried out through the C≡N functional group. The manganese content in complex compounds was established. The degree of nitrification inhibition and the dynamics of nitrification rate changes were studied in laboratory conditions.

Keywords: ammonium; manganese; dicyandiamide; nitrate; nitrification; coordination compound; 4-amino-1,2,4-triazole.

СИНТЕЗ ІНГІБІТОРІВ НІТРИФІКАЦІЇ НА ОСНОВІ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК Mn(II)

Максим В. Малоок*, Олександр С. Матросов, Наталія Б. Мітіна, Дмитро І. Кашевський,
Олена В. Груздєва

Український державний університет науки і технологій, Навчально-науковий інститут «Український державний хіміко-технологічний університет», просп. Науки, 8, Дніпро 49000, Україна

Анотація

Комбінація двох ефективних інгібіторів нітрифікації, таких як диціандіамід (DCD) та 4-аміно-1,2,4-триазол (ATC) у координаційних сполуках мангану може проявити ефект синергізму по відношенню до процесу нітрифікації амонійного азоту в ґрунті. В результаті цього ефекту прогнозовано підвищиться ефективність використання азотних добрив. Манган, як біометал, після закінчення дії інгібітору може бути залученим в біохімічних реакціях розвитку сільгоспкультур. Тому метою роботи був синтез інгібіторів нітрифікації (NIs) на основі координаційних сполук Mn(II). Проведений ряд досліджень структури, складу та біологічної активності синтезованих сполук. У результаті отримані чотири речовини із співвідношенням лігандів 4-аміно-1,2,4-триазолу та диціандіаміду (1 : 1, 2 : 1, 1 : 2, 2 : 2). Встановлена їх розчинність у воді, водному розчині добрива КАС-28 та чистому КАС-28. Проведені дослідження термічної деградації досліджуваних речовин. Методом інфрачервоної спектроскопії доведена 1,2-координація 4-аміно-1,2,4-триазолу через атоми нітрогену. Приєднання диціандіаміду здійснюється через функціональну групу C≡N. Встановлений вміст мангану в комплексних сполуках. У лабораторних умовах досліджено ступінь пригнічення нітрифікації та динаміку зміни швидкості нітрифікації.

Ключові слова: амоній; манган; диціандіамід; нітрат; нітрифікація; координаційна сполука; 4-аміно-1,2,4-триазол.

*Corresponding author: e-mail: maksimmalook28@gmail.com

© 2025 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v33i4.328637

Вступ

Азотні добрива відіграють важливу роль у задовільненні потреб рослин у поживних речовинах і є основним джерелом синтезу харчового білка та накопичення енергії [1; 2].

За статистикою, застосування азотних добрив сприяє збільшенню врожайності сільськогосподарських культур на 40 %. Проте глобальне використання добрив залишається на рівні 42–47 % через втрату азоту в результаті вилуговування NO_3^- та викидів N_2O . Це призводить не лише до економічних втрат, але й до серйозних екологічних проблем, таких як: забруднення води; евтрофікація; зміни клімату; зниження біорізноманіття; забруднення атмосфери та деградація ґрунтів; накопичення нітратів у сільськогосподарській продукції [3; 4].

Підвищення ефективності використання азотних добрив має велике значення для глобального сільського господарства. Оскільки основні втрати азоту відбуваються через процес нітрифікації, доцільно застосовувати інгібітори нітрифікації (NIs). Це речовини, що можуть значно сповільнити процес окиснення амонійного азоту та підвищити коефіцієнт його використання рослинами [5; 6].

Тому на сьогодні існує потреба в пошуку нових речовин з вищою біологічною активністю по відношенню до ґрунтових бактерій. Також дія окремих біометалів в ґрунтово-водному середовищі може зменшувати інтенсивність нітрифікації. Комбінована дія цинку, міді, кобальту, мангану та відомих інгібіторів нітрифікації в одній сполуці посилює інгібуючий ефект та забезпечує оптимальну кількість внесеного добрива [7; 8].

Для отримання нових координаційних сполук були залучені два види лігандів, які мали доведений інгібуючий ефект на нітрифікацію, а саме 4-аміно-1,2,4-триазол (ATC) та диціандіамід (DCD).

Вибір лігандів був обумовлений тим, що ATC має велику біологічну активність, але високу вартість, а DCD менш ефективний, але доволі дешевий. Саме тому цікаво прослідкувати появу ефекту синергізму під час їх поєднання та отримати комплекси із більшою біологічною активністю [9].

У якості координаційного центру комплексу був обраний Mn^{2+} , який, як відомо з літературних джерел, також має вплив на процес нітрифікації. Також манган – як мікродобриво – необхідний рослинам. Його іони входять в склад фосфотрансферази та аргінази. Крім того, манган може заміщувати в інших ферментах магній і підвищує активність деяких оксидаз. Біоремедіація нітрит- та нітрат-іонів значно покращується за концентрації Mn^{2+} 0.5 мг/л, а потім різко зменшується із збільшенням його кількості. Це говорить про те, що тільки певна концентрація Mn^{2+} здійснює інгібуючу дію [10; 11].

Отримані координаційні сполуки повинні впливати на мікробне окиснення амонію, що дозволить знизити втрати азоту та підвищити ефективність використання добрив.

Метою цієї роботи є синтез нових інгібіторів нітрифікації на основі координаційних сполук Mn(II) , дослідження їх структури, властивостей та біологічної активності.

Експериментальна частина

Для отримання нових комплексних сполук був взятий манган(II) сульфат в формі кристалогідрату ($\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) кваліфікації Ч; ліганди диціандіаміду промислового виробництва із чистотою не менше 93 %, 4-аміно-1,2,4-триазол з вмістом основної речовини не менше 95 %, отриманий за патентом [12].

Були сформовані орієнтовні емпіричні формули з урахуванням координаційного числа мангану та різного співвідношенню лігандів ATC : DCD (1 : 1, 2 : 1, 1 : 2, 2 : 2) (рис. 1).

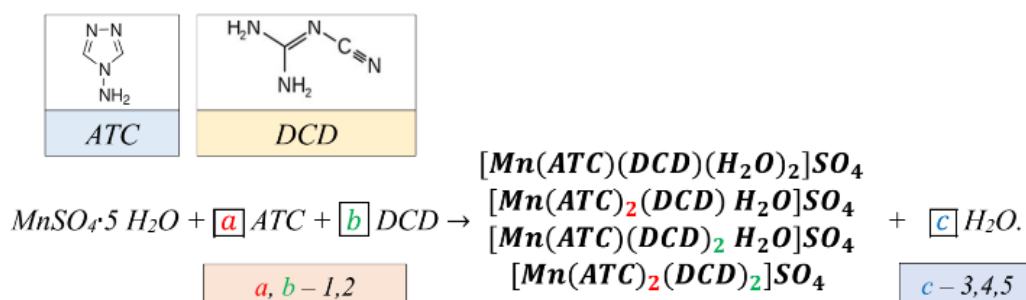


Fig. 1. Scheme of obtaining complex compounds

Рис. 1. Схема отримання комплексних сполук

На основі схеми отримання розрахунку мас вихідних речовин та комплексних сполук був проведений продуктів реакції представлені в стехіометричний розрахунок. Результати таблиці 1.

Table 1

Masses of starting materials and reaction products

Таблиця 1

№	Mass of starting materials, g			Mass of reaction products, g	
	MnSO ₄ · 5 H ₂ O	ATC	DCD	New NIs	H ₂ O
1	28.70	10.00	10.00	42.27	6.44
2	14.35	10.00	5.00	25.06	4.30
3	28.70	10.00	20.00	50.14	8.60
4	14.35	10.00	10.00	28.99	5.36

Дослідні речовини були отримані шляхом змішування водних розчинів похідних компонентів з використанням декількох важливих прийомів.

По-перше, додавання лігандів повинно бути не послідовним, а одночасним. Це дає можливість приєднуватись лігандам до центрального атома одночасно та в заданому співвідношенні. Для цього розчин, що містить обидва ліганди, з перемішуванням додавали до розчину манган (II) сульфату.

По-друге, порядок додавання (розчин лігандів до розчину солі металу) теж є важливим. Так, Mn²⁺ на початку змішування буде в надлишку, що унеможливує ситуацію, коли частка іонів приєднує максимальну

кількість лігандів, частка іонів приєднує безсистемно, а решта залишається без органічних лігандів.

Змішування водних розчинів проходило без утворення осаду. Тому розчини комплексних сполук упарювали в широких стаканах на електроплитці. Нагрівання проводили до того стану, коли в розчинні починали формуватися перші кристали. В цьому разі розчин випарювався на 3/4 об'єму. Маса залишалась на охолодження. В результаті в кожному з чотирьох синтезів отримані кристали білого кольору з рожевим відтінком. Кристали відфільтровували та висушували на повітрі за температури 20–22 °C (рис. 2).

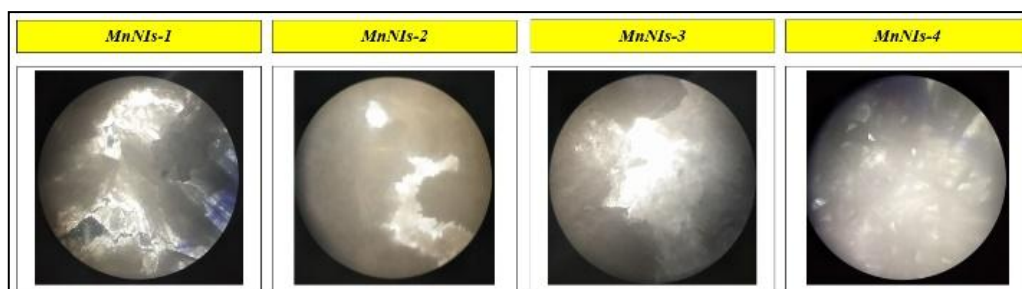


Fig. 2. Crystalline precipitates (sixfold increase) of synthesized complex compounds
Рис. 2. Кристалічні осади (шестикратне збільшення) синтезованих комплексних сполук

Результати синтезу наведені нижче (табл. 2).

Table 2

Characteristics of the results of the experimental synthesis

Таблиця 2

Indicator name	Характеристика результатів дослідного синтезу			
	Experimental material			
	MnNIs-1	MnNIs-2	MnNIs-3	MnNIs-4
Theoretical mass, g	42.27	25.06	50.14	28.99
Yield of substance during synthesis, g	41.27	24.00	48.33	28.01
Loss during synthesis, g	1.00	1.06	1.81	0.98
Percentage yield, %	97.63	95.77	96.40	96.62
Residual substance in the mother liquor, %	2.36	4.23	3.60	3.38

Всі дослідні речовини були проаналізовані стандартизованими методами досліджень. Визначення термічної поведінки проводили з використанням дериватографа Q-1500 D

системи «F. Paulik – J. Paulik – L. Erdey» з виявленням термохімічних змін під час застосування термогравіметричного (TG), диференційно-термогравіметричного (DTG) і

диференційно-термічного (DTA) методів аналізу.

Встановлена розчинність речовин у воді, в КАС-28 (насичений розчин карбаміду та аміачної селітри з вмістом азоту 28 %) та в його суміші з водою у співвідношенні 1:1. Отримані зразки розчинів зберігались 8 місяців для встановлення стабільності в часі.

Досліджувані речовини містять аміногрупи, які на кінцевій стадії гідролізу утворюють амоній гідроксид. Це призводить до збільшення рН, що є одною із ознак нестійкості комплексів. Тому проводили вимірювання рН розчинів. Надійнішим критерієм наявності іонів амонію є реакція Неслера. Тому водні розчини, які не містили азотні добрива, перевіряли якісною реакцією взаємодії з реактивом Неслера для виявлення амонію в наднизькій концентрації. Це необхідно для встановлення можливості внесення інгібіторів на етапі виробництва добрив.

Виявлення функціональних груп, хімічних зв'язків, що належать лігандам у складі комплексних сполук, проводили за допомогою ІЧ-спектроскопії на спектрометрі Nicolet iS10, методом ATR у результаті відбиття від кристалу алмазу.

Досліджена біологічна активність за допомогою потенціометричного методу аналізу з використанням іон-селективних електродів. Дослідні зразки ґрунту аналізували на вміст іонів NH_4^+ та NO_3^- за допомогою нітратоміру «Нітрат-М» та потенціометру «ЗВ-74». Підготовка ґрунту для дослідів здійснювалась на основі ДСТУ ISO 11464-2001. Контроль вологості ґрунту базувався на ДСТУ 4725:2007.

Норма внесення всіх інгібіторів нітрифікації становила 2 % від кількості азоту добрива, тобто 10 мг на 1.5 г добрива – амоній сульфату $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$.

Ґрунт – чорнозем із середнім рівнем гумусу, що був розмішаний із піском у співвідношенні 2:1.

В експерименті було використано 7 контейнерів, що містили по 1 кг ґрунту, що був оброблений такими розчинами:

Контейнер 1. Дослідна речовина № 1 + амоній сульфат ($\text{MnNIs-1} + \text{N}$);

Контейнер 2. Дослідна речовина № 2 + амоній сульфат ($\text{MnNIs-2} + \text{N}$);

Контейнер 3. Дослідна речовина № 3 + амоній сульфат ($\text{MnNIs-3} + \text{N}$);

Контейнер 4. Дослідна речовина № 4 + амоній сульфат ($\text{MnNIs-4} + \text{N}$);

Контейнер 5. 4-аміно-1,2,4-триазол + амоній сульфат ($\text{ATC} + \text{N}$);

Контейнер 6. Диціандіамід + амоній сульфат ($\text{DCD} + \text{N}$);

Контейнер 7. Амоній сульфат (N).

Експеримент тривав 140 діб в лабораторних умовах за температури 25 °С. Аерацію ґрунту та контроль вологості проводили раз на тиждень.

Розрахунки критеріїв біологічної активності (*швидкість нітрифікації (ШН) та ступінь пригнічення нітрифікації (СПН)*) (1-2) проводили згідно з методиками, що представлені в статтях [13; 14].

$$\text{ШН, (\%)} = \frac{B_{\text{NIs}} \cdot 100 \%}{A_{\text{NIs}} + B_{\text{NIs}}}, \quad (1)$$

$$\text{СПН, (\%)} = \frac{(B_{\text{N}} - B_{\text{NIs}}) \cdot 100 \%}{B_{\text{N}}}, \quad (2)$$

де A_{NIs} – середньоарифметичний вміст амонію в контейнерах, які містили NIs, мг/кг;

B_{NIs} – середньоарифметичний вміст нітрату в контейнерах, які містили NIs, мг/кг;

B_{N} – середньоарифметичний вміст нітрату в контролі (N), мг/кг.

Результати та їх обговорення

Дослідження розчинності

Розчинність комплексів у воді достатньо висока, що апіорі може забезпечити можливість внесення цих інгібіторів нітрифікації у необхідній концентрації.

Попередні дослідження показали, що комплексні сполуки інших металів, наприклад цинку, мають більшу розчинність за умови додавання КАС-28 [7; 9] (табл. 3).

Table 3

Solubility level of Zn(II) complexes

Таблиця 3

Name	Рівень розчинності комплексів Zn(II)			
	Solubility			
	ZnNIs-1	ZnNIs-2	ZnNIs-3	ZnNIs-4
Solubility in water, g/100 g	0.03	0.06	0.02	0.02
Solubility in KAS-28-water mixture, g/100 g	1.12	1.68	0.60	0.72
Solubility in KAS-28, g/100 g	3.87	2.83	3.62	1.92

Але у випадку MnNIs-3 та MnNIs-4 виявлено зменшення розчинності в порівнянні з водою. В випадках MnNIs-1 та MnNIs-2 додавання КАС-28 навпаки, збільшувало розчинність (табл. 4).

Table 4

Solubility level of Mn(II) complexes

Таблиця 4

Name	Рівень розчинності комплексів Mn(II)					
	Solubility					
	MnNIs-1	MnNIs-2	MnNIs-3	MnNIs-4	ATC	DCD
Solubility in water, g/100 g	17.19	27.21	30.40	38.03	6.00	4.13
Solubility in KAS-28-water mixture, g/100 g	28.24	30.47	22.06	29.65	4.31	2.87
Solubility in KAS-28, g/100 g	33.15	27.32	21.82	26.18	5.00	3.33

Розчинність синтезованих речовин в КАС-28 виявилася достатньою для пригнічення бактеріальної мікрофлори.

За літературними даними Mn(II) є мікродобривом для рослин. Для більшості рослин його вміст у сухій масі становить 0.005 % [15; 16]. Наприклад, для картоплі потрібно 0.003–0.02 % вмісту цього металу в рослині.

Загальний вміст мангану в ґрунтах зазвичай коливається в межах 0.002–0.3 % [17].

Внесення комплексних інгібіторів нітрифікації за норми 0.12–0.46 г на 1 м², в залежності від добрива, забезпечить вміст Mn²⁺ в межах 0.014–0.053 %.

Інгібітори нітрифікації можуть додаватись у бакову суміш безпосередньо перед внесенням у ґрунт. Також є можливість модифікувати рідке добриво КАС-28 інгібіторами безпосередньо в ході виробництва. Тому необхідно встановити їх стійкість у часі в складі добрива.

Дослідження стійкості розчинів комплексів
У процесі витримування дослідних розчинів вимірювали величину рН, як основну ознаку втрати стійкості речовин. Встановлено, що за 8 місяців рівень рН не змінювався. Також не виявлено випадання осадів, що могло б свідчити про деструкцію речовини.

Реактив Неслера – специфічний реактив на іон амонію, який у наднизькій концентрації NH₄⁺ утворює осад помаранчевого кольору. Додавання реактиву Неслера (K₂[HgI₄]·2H₂O) показало відсутність катіону амонію, що також підтверджує стійкість речовин.

На основі цих даних можна зробити рекомендації по використанню інгібіторів нітрифікації як у бакових сумішах, так і в добриві КАС-28.

Інфрачервона спектроскопія

Для визначення функціональних груп 4-аміно-1,2,4-триазолу та диціандіаміду була задіяна ІЧ-спектроскопія (рис. 3).

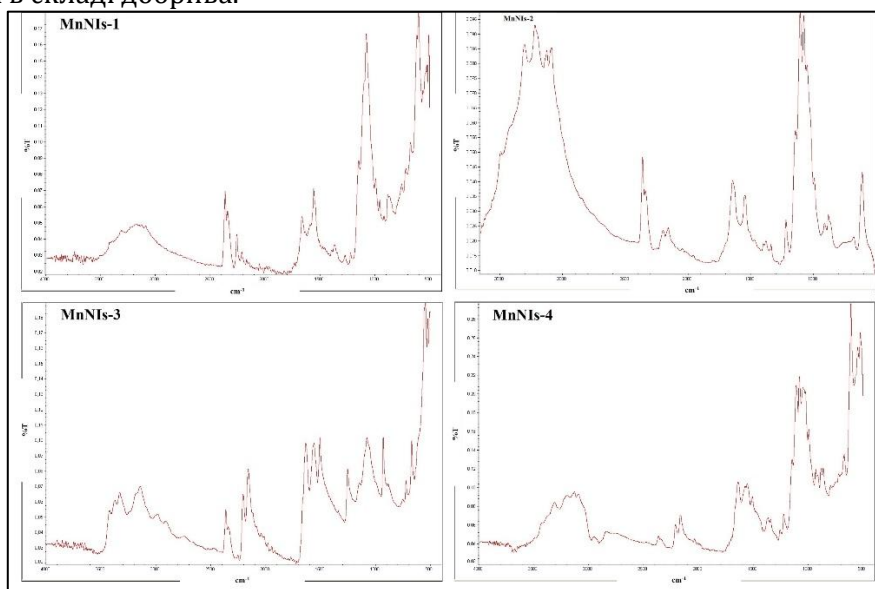


Fig. 3. IR sample spectrum MnNIs
Рис. 3. ІЧ-спектр комплексів MnNIs

На спектрах комплексів у діапазоні 3500–3000 cm^{-1} знаходяться смуги коливання груп NH, NH_2 та C-H лігандів 4-аміно-1,2,4-триазолу та диціандіаміду.

Наприклад, валентне коливання за 3486 cm^{-1} для MnNIs-2 належить DCD та відповідає NH -групі [18; 19]. Два сусідні піки за 3286–3200 cm^{-1} та 3127–3100 cm^{-1} належать синхронному валентному коливанню NH_2 і C-H групи АТС. Інфрачервоний спектр MnNIs-2 не показав зсуву смуг $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ в діапазоні 2163–2206 cm^{-1} . Тому за цією ознакою не можна точно

встановити координацію диціандіаміду за цією групою [20; 21].

Валентні коливання групи $\text{C}\equiv\text{N}$ диціандіаміду були знайдені на рівні близько 2386 cm^{-1} . Сильний пік поглинання в діапазоні 2150–2250 cm^{-1} , який характерний для DCD, значно зменшився в спектрі комплексу, що вказує на координацію по групі $\text{C}\equiv\text{N}$ [22; 23].

Відповідність всіх піків поглинання на спектрі структурним елементам представлена в таблиці 5.

Table 5

Vibrational frequencies of MnNIs spectra

Таблиця 5

Коливальні частоти спектрів MnNIs					
Vibration frequency, cm ⁻¹				Affiliation	Ligand
MnNIs-1	MnNIs-2	MnNIs-3	MnNIs-4		
3414	3486	3428	---	NH	DCD
3300	3286	3385	3300	NH ₂	
3228	3200	3242	3200		
---	3127	---	3128	C=N	
3114	3100	---	3057	C-H	ATC
---	2386	---	---	C≡N	
2357	2354	2342	---		
2214	2200	2200	2200	N-C-N	
1685	2160	2157	2157	C≡N	DCD
---	1653	1657	1642	C-H	
1557	1553	1557	1557	R ₁	
---	1467	1485	1500	R ₂	
---	1400	---	---	R ₃	ATC
---	1386	---	---		
1214	1213	---	---	N-NH ₂	
1157	1153	1157	1100	C-H	
1114	1113	---	1042	R ₆	
---	1080	1085	---	C-H	
---	1000	---	1000	R ₇	
980	980	---	---	R ₆ -R ₇	ATC
---	900	---	---	C=N	
885	876	---	876		
657	673	685	685	R ₈	

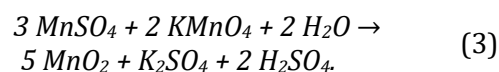
Відсутність на спектрах великої активності за 690 cm^{-1} говорить про 1,2-координацію 4-аміно-1,2,4-триазолу через атоми $\text{N}_1\text{-N}_2$ триазольного кільця. Координація металу по циклу азолу АТС також підтверджена зсувом валентних коливань його радикалів ($\text{R}_1\text{-R}_3$) в діапазоні 1553–1400 cm^{-1} [24].

Відсотковий вміст мангану(II)

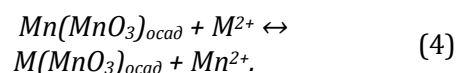
Методика аналізу на іон мангану базована на окисненні його натрій бісмутом (NaBiO_3) у середовищі нітратної кислоти. В результаті утворюється перманганат-іон рожевого кольору, який титрується сіллю Мора до знебарвлення [25]

Визначення було основане на тому, що Mn^{2+} окислюються розчином KMnO_4 в нейтральному або слабко лужному середовищі

до MnO_2 . Водночас також KMnO_4 відновлюється до MnO_2 (3).



Оксид мангану (IV) під час титрування виділяється в вигляді бурого осаду, що утруднює 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+} (4).



Вміст Mn^{2+} в комплексних сполуках представлений в таблиці 6.

Table 6

Percentage content of manganese(II) in the test compounds

Таблиця 6

Відсотковий вміст мангану(II) в дослідних сполуках

Parameter name	Name of the substance			
	MnNIs-1	MnNIs-2	MnNIs-3	MnNIs-4
Theoretical content, %	15.47	13.05	13.06	11.27
Practical content, %	13.22	11.60	10.47	7.60
Difference, %	2.25	1.45	2.59	3.67

Отже, із значень вмісту Mn(II) можна зробити висновок, що на утворення комплексів було залучено меншу його кількість, ніж передбачалось. Це пояснюється 1,2-

координацією 4-аміно-1,2,4-триазолу, що була доведена методом ІЧ спектроскопії.

Приклад 1,2-координації АТС без зображення координації диціандіаміду представлений на рисунку 4 [26].

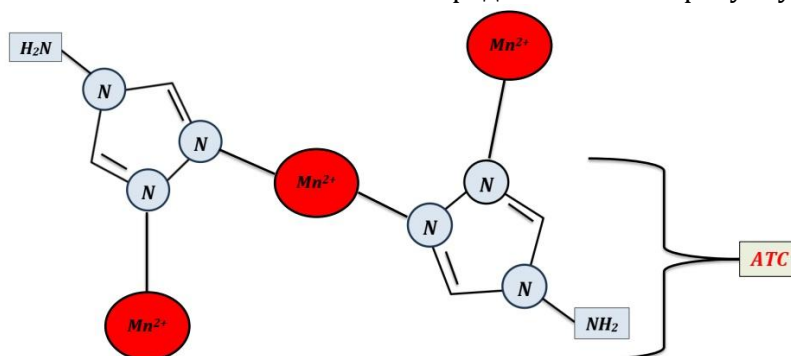


Fig. 4. 1,2-coordination scheme of ATC

Рис. 4. Схема 1,2-координації АТС

Спираючись на літературні данні [22; 24] та виявленні закономірності в ході дослідження

ІЧ-спектрів, можна представити можливу структуру досліджуваних речовин (рисунок 5).

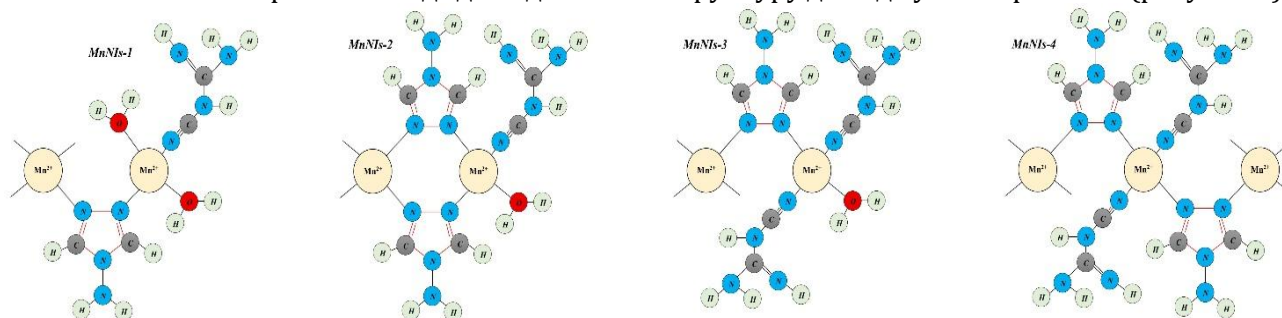


Fig. 5. Probable structural formula of MnNIs

Рис. 5. Імовірна структурна формула MnNIs

Термічна поведінка

Температура плавлення була досліджена капілярним методом [27]. Встановлено, що

одержані комплекси починають розкладатися в температурному проміжку 240–270 °C (табл. 7).

Table 7

Thermal behavior of the studied compounds

Таблиця 7

Термічна поведінка дослідних сполук

Name of the substance	MnNIs-1	MnNIs-2	MnNIs-3	MnNIs-4	DCD	ATC
Decomposition temperature, °C	245	255	270	240	203	150

За 240–270 °C забарвлення речовин змінюється з білого на жовто-помаранчевий. Це свідчить про деструкцію комплексів, що

було додатково доведено термічною витримкою (рис. 6).

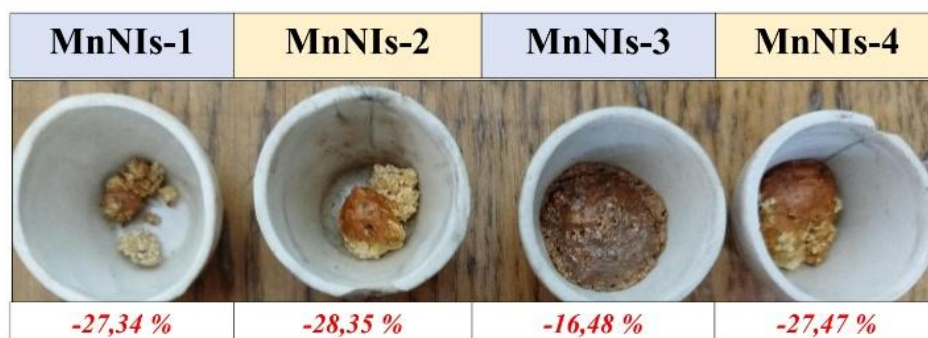


Fig. 6. Thermal endurance, showing the level of destruction in the temperature range of 240–270 °C
Рис. 6. Термічна витримка, що показує рівень деградації у температурному діапазоні 240–270 °C

Температура розкладання комплексів значно перевищує температуру плавлення лігандів 4-міно-1,2,4-триазолу та диціандиаміду, що також підтверджує

утворення нових речовин з їх характерними властивостями.

Отримані дериватограми розкладання комплексів зображені на рисунку 7.

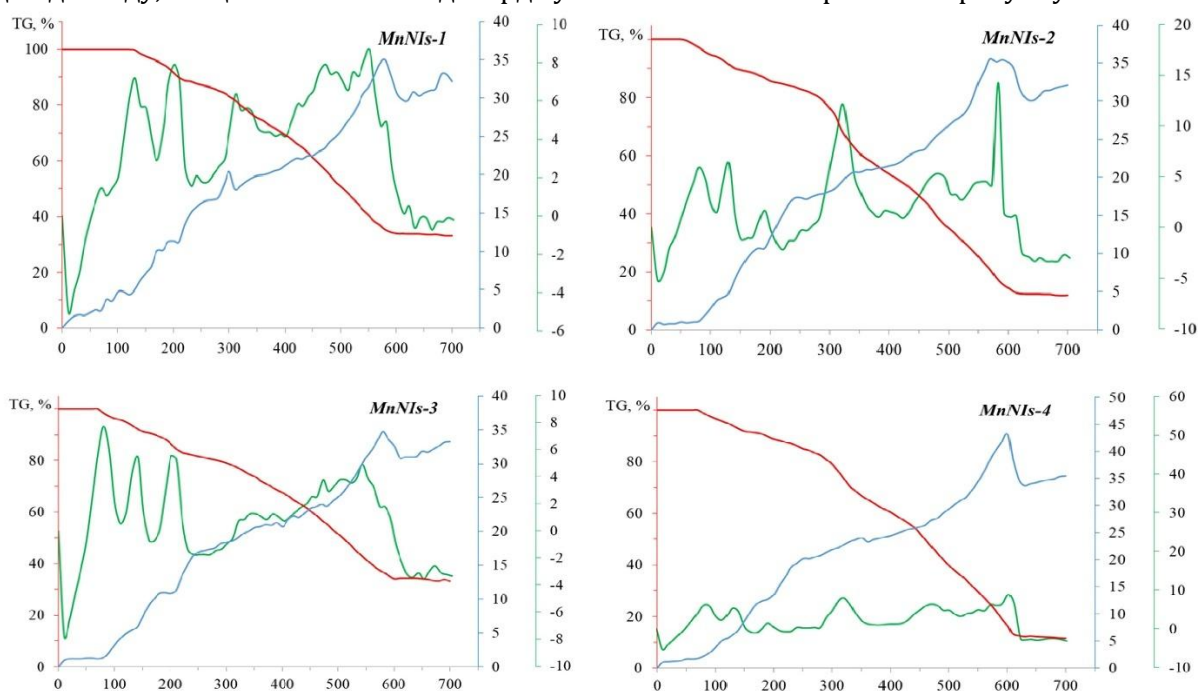


Fig. 7. Decomposition derivatograms of manganese(II) coordination compounds
Рис. 7. Дериватограми розкладання координаційних сполук мангану(II)

На графіках видно різну, але однорідну втрату маси на кривих TG. Це підтверджує приналежність речовин до одного типу, але з різним співвідношенням компонентного складу.

Орієнтовно за температури 80 °C в присутності кисню починається окиснення Mn^{2+} до Mn^{3+} та Mn^{4+} . В свою чергу, це впливає на розкладання лігандів, яке було виявлено на кривих DTG [28].

У 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 за 100–170 °C. Так, у MnNIs-1 вона зареєстрована за температури 121–170 °C, а у MnNIs-2 та MnNIs-3 – за 50–110 °C.

Спираючись на літературні дані можна припустити, що за 500–600 °C манган відновлюється до Mn^{2+} . У залишку утворюється $MnSO_4$ [29].

Втрата маси проходила аналогічно для всіх речовин, але з різною активністю (рис. 8).

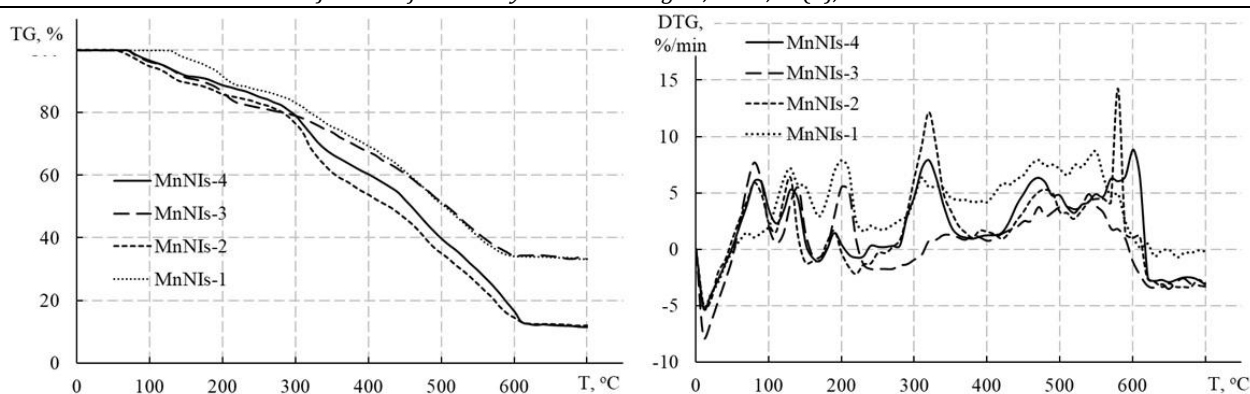


Fig. 8. Comparison of TG and DTG curves of Mn(II) coordination compounds in thermal analysis
Рис. 8. Порівняння кривих TG та DTG координаційних сполук Mn(II) в термічному аналізі

Динаміка втрати маси була найвищою в MnNIs-2 та MnNIs-4, що підтверджує наявність більшого співвідношення лігандів у масовому складі та узгоджується з іншими нашими даними.

Для встановлення кінцевої сполуки мангану після термічного розкладання проводили ізотермічну витримку за 700 °C.

В результаті спостерігали зміну забарвлення комплексу з білого на біло-рожевий – колір безводного сульфату мангану, що узгоджується з літературними даними [29]. Фото зразків до і після прожарювання представлено на рисунку 9.

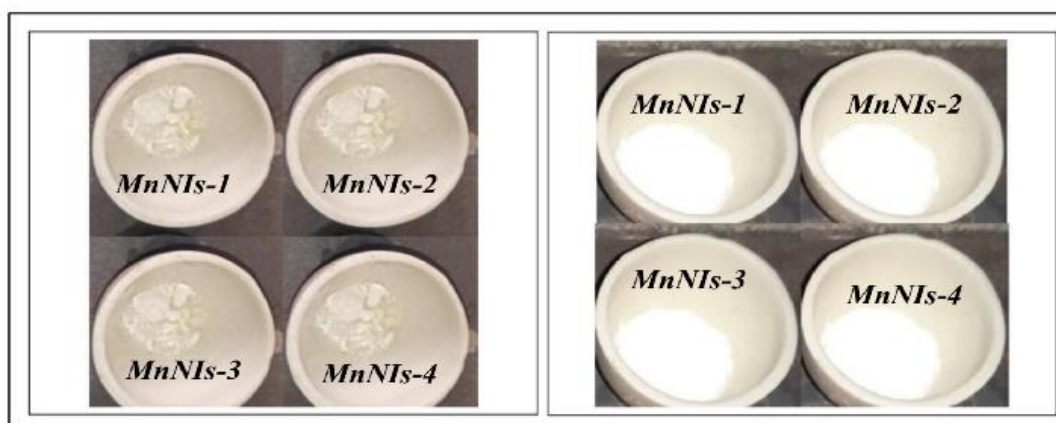


Fig. 9. State of test substances before and after isothermal exposure
Рис. 9. Стан досліджуваних речовин до та після ізотермічної витримки

Зразки після прожарювання розчиняли в воді. Утворювався прозорий розчин з рожевим відтінком, що підтверджує, що за температури 700 °C утворюється MnSO_4 .

Біологічна активність

Всі координаційні сполуки мангану(II) пригнічували проходження нітрифікації.

Найбільша середня кількість амонію в зразках була в варіанті MnNIs-3 + N. В свою чергу, найменша середня кількість NO_3^- була в варіанті MnNIs-2 + N. Це свідчить про різний ефект синергізму лігандів у складі комплексів.

Зміна вмісту іонів NH_4^+ та NO_3^- за весь період дослідження представлена на рисунку 10.

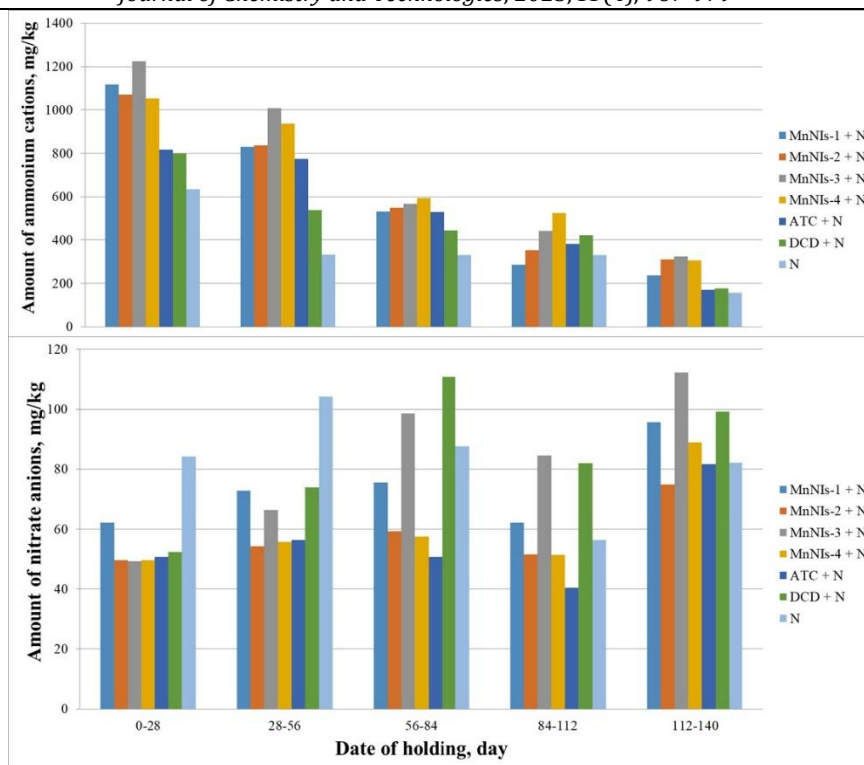


Fig. 10. Amount of NH_4^+ and NO_3^- , mg/kg of soil
Рис. 10. Кількість NH_4^+ та NO_3^- , мг/кг ґрунту

Для більш змістовної характеристики процесів перетворення азоту в ґрунті вводиться термін «збереження амонію» (ЗА). Він демонструє відношення різниці кількості амонію в зразку, обробленому Nis, та контролю до початкової кількості амонію (5).

$$\text{ЗА, (\%)} = 100 \cdot ((A_{\text{Nis}} - A_{\text{N}}) / N_{\text{u}}),$$

де, N_{u} – початковий вміст амонію, мг/кг.

Також вводиться термін «накопичення нітратів» (НН). Це відношення кількості нітратів у зразку, який оброблений Nis, до контролю (6):

$$\text{НН, (\%)} = (B_{\text{Nis}} \cdot 100) / B_{\text{N}}.$$

Краще пригнічують втрату амонію комплекси із більшим вмістом дициандіаміду, а накопичення нітратів краще гальмується за використання комплексів з більшою часткою 4-аміно-1,2,4-триазолу.

Проведені розрахунки встановили, що більше за все ЗА (28.31 %) присутнє в ґрунті, який був оброблений розчином добрива та комплексу MnNIs-3. Найменше збереження амонію спостерігали в контейнері, що був оброблений розчином добрива та промисловим інгібітором нітрифікації – дициандіамідом.

Найменше НН (48.95 та 48.62 %) спостерігали в варіантів MnNIs-2 + N та ATC + N відповідно. Це показує, що комплекси із меншою кількістю діючої речовини краще або однаков(6)діють у порівнянні з комерційними NIs.

Всі отримані результати представлені в таблиці 8.

Table 8

Calculation of nitrification rates

Таблиця 8

Розрахунок показників нітрифікації

Container	NH_4^+			NO_3^-	
	Arithmetic mean quantity, mg	Loss, %	Ammonium conservation, %	Arithmetic mean quantity, mg	Nitrate accumulation, %
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	100.00

Зміна швидкості нітрифікації в часі для всіх дослідних варіантів показано на графіку (рис. 11).

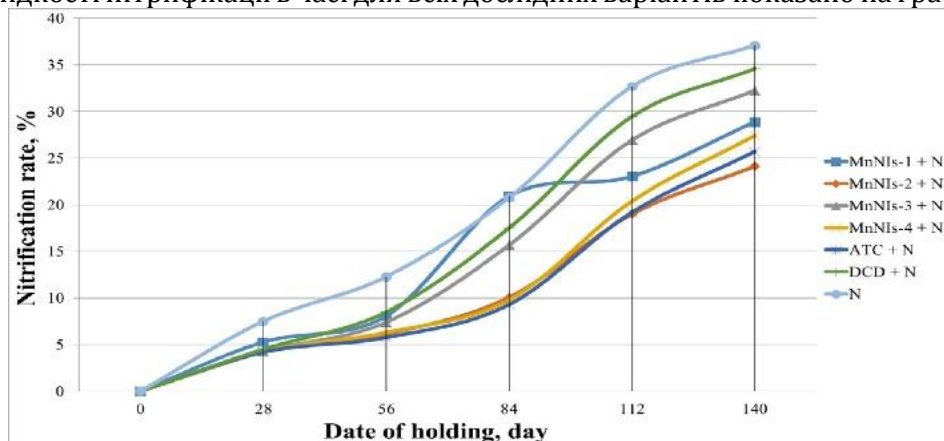


Fig. 11. Nitrification rate
Рис. 11. Швидкість нітрифікації

З рис. 11 видно, що найбільший ступінь пригнічення нітрифікації присутній у варіантах, де застосовувався комплекс MnNIs-2. Майже таку ж активність показав 4-аміно-1,2,4-триазол (табл. 9).

Table 9

Rate and degree of nitrification inhibition

Таблиця 9

Швидкість та ступінь пригнічення нітрифікації

Container option	Nitrification rate, %	Degree of nitrification inhibition, %
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 активність інгібіторів зростала, а потім відбувалося зниження їх активності. Більш стійкою на кінець експерименту була речовина MnNIs-2 (рис. 12).

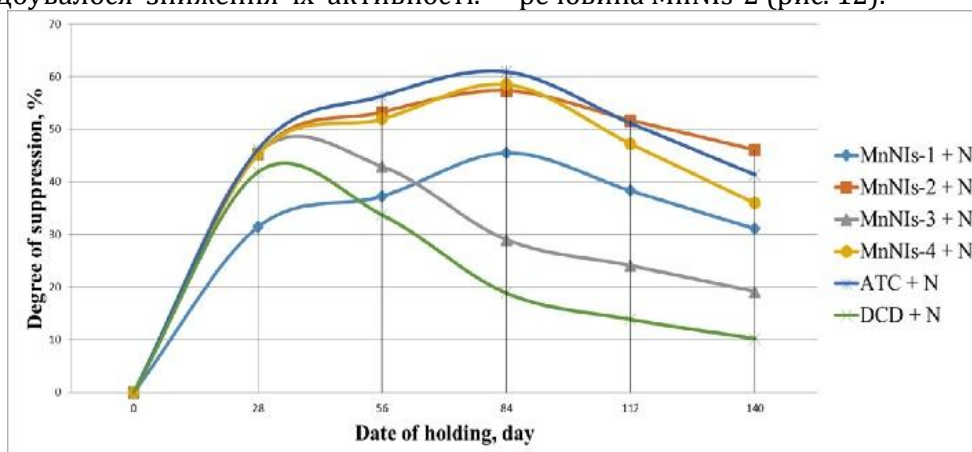


Fig. 12. The dynamics of changes in the degree of inhibition of nitrification
Рис. 12. Динаміка зміни ступеня пригнічення нітрифікації

З промислових інгібіторів DCD показав найнижчу ефективність. Він на 28 добу істотно втрачав свою активність. Найштрімкіше падіння активності серед комплексів зафіксоване в MnNIs-3.

Висновки

Були отримані в кристалічному стані чотири координаційні сполуки Mn(II) з лігандами – диціандіамідом та 4-аміно-1,2,4-триазолом із різним їх співвідношенням в комплексі.

За допомогою інфрачервоної спектроскопії, термічних та титриметричних методів аналізу

було визначено 1,2-координацією АТС до металу через атоми N₁-N₂ триазольного кільця і DCD через групу C≡N.

Встановлено, що розчинність у воді та розчинах КАС-28 достатня для створення необхідної концентрації препарату для інгібування процесу нітрифікації. Протягом восьми місяців зберігання водних розчинів не зафіксовано ознак руйнування комплексів, тому їх можна додавати в рідкі добрива на етапі виробництва.

References

- [1] Fathi, A. (2022). Role of nitrogen (N) in plant growth, photosynthesis pigments, and N use efficiency: A review. *Agrisost*, 28, e3917. <https://doi.org/10.5281/zenodo.7143588>
- [2] Jiaying, M., Tingting, C., Jie, L., Weimeng, F., Baohua, F., Guangyan, L., Hubo, L., Juncal, L., Zhihai, W. Longxing, T., Guanfu, F. (2022). Functions of Nitrogen, Phosphorus and Potassium in Energy Status and Their Influences on Rice Growth and Development. *Rice Science*, 29(2), 166–178. <https://doi.org/10.1016/j.rsci.2022.01.005>
- [3] Guo, C., Wang, H., Zou, D., Wang, Y., Han, X. (2022). A novel amended nitrification inhibitor confers an enhanced suppression role in the nitrification of ammonium in soil. *Journal of Soils and Sediments*, 22, 831-843. <https://doi.org/10.1007/s11368-021-03118-3>
- [4] Yin, M., Gao, X., Kuang, W., Zhang, Y. (2023). Meta-analysis of the effect of nitrification inhibitors on the abundance and community structure of N₂O-related functional genes in agricultural soils. *Science of The Total Environment*, 12(7), 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.161215>
- [5] Fan, D., He, W., Smith, W.N., Drury, C.F., Jiang, R., Grant, B.B., Shi, Y., Song, D., Chen, Y., Wang, X., He, P., Zou, G. (2022). Global evaluation of inhibitor impacts on ammonia and nitrous oxide emissions from agricultural soils: A meta-analysis. *Global Change Biology*, 28(17), 5121-5141. <https://doi.org/10.1111/gcb.16294>
- [6] Li, J., Wang, W., Wang, W., Li, Y. (2022). The Ability of Nitrification Inhibitors to Decrease Denitrification Rates in an Arable Soil. *Agronomy*, 12(11), 2749. <https://doi.org/10.3390/agronomy12112749>
- [7] Malook, M.V., Matrosov, O.S., Rula, I.V. (2023). Complex zinc(II) compounds as nitrification inhibitors. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 6(151), 129-139. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2023-151-6-129-139>
- [8] Trunova, O.K. (2023). The role of chelate coordination compounds of biogenic metals in the vital activity of plants. *Ukrainian Chemistry Journal*, 88(12), 91-138. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.12.2022.91-138>
- [9] Malook, M.V., Matrosov, O.S., Vlasenko, K., Kuznetsova O.V. (2024). Preparation and properties of cobalt-containing nitrification inhibitors. *Journal of Chemistry and Technologies*, 32(2), 434–443. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i2.297927>
- [10] He, T., Xie, D., Ni J., Li, Z., Li, Z. (2020). Effect of Cobalt, Cadmium and Manganese on Nitrogen Removal Capacity of *Arthrobacter arilaitensis* Y-10. *Water*, 12(1701), 1–12. <https://doi.org/10.3390/w12061701>
- [11] Kapustyan, A., Chernov, N. (2017). Chelate forms of biometals. Theoretical aspects of obtaining and characteristics. *Food Science and Technology*, 11(1), 37–49. <https://doi.org/10.15673/fst.v11i1.297>
- [12] Bourdauducq, P., assignee Elf Atochem, S.A. (2003). *United States Patent No. 6504033 (B1)*.
- [13] Ning, J., Ai, S., Cui, L. (2018). Dicyandiamide has more inhibitory activities on nitrification than thiosulfate. *PLoS ONE*, 13(8), 1–18. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0200598>
- [14] Taggart, B.I., Walker, C., Chen, D., Wille, U. (2021). Substituted 1,2,3-triazoles: a new class of nitrification inhibitors. *Scientific Reports*, 11(1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-94306-1>
- [15] Pandey, R. (2015) Mineral Nutrition of Plants. *Plant Biology and Biotechnology*, 1, 499-538. https://doi.org/10.1007/978-81-322-2286-6_20
- [16] Rashed, M.H., Hoque, T.S., Jahangir, M.M.R., Hashem M.A. (2021). Manganese as a Micronutrient in Agriculture: Crop Requirement and Management. *Journal of Environmental Science and Natural Resources*, 12(1-2), 225–242. <https://doi.org/10.3329/jesnr.v12i1-2.52040>
- [17] Martias, Hariyanto, B., Purnama, T., Nofiarli, Emilda, D., Hendri, Siregar, A.F., Kasno, A., Yuliaty, S., Hernita, D., Arsana, I.G.K.D., Mejaya, M.J. (2021). Critical Level of Manganese in Soil and Leaves: It's Relationship to Fruit Quality of Mangosteen (*Garcinia mangostana* L.). *Annual Research & Review in Biology*. 36(9), 75–85. <https://doi.org/10.9734/ARRB/2021/v36i930427>
- [18] Mahdi Salih, M., Irzoqi, A. (2018). Synthesis and Characterization Complexes of Ni(II) that Contain Cyanoguanidine and Phosphines Ligands. *Tikrit Journal of Pure Science*, 23(1), 92–101. <https://doi.org/10.25130/tips.23.2018.014>
- [19] Du, J., Liu, X., Zhang, J., Liu, Y., Zhu, E., Che, G., Jia, M. (2019). Facile Synthesis of a Polycatenane Compound Based on Ag-triazole Complexes and Phosphomolybdic Acid for the Catalytic Epoxidation of Olefins with Molecular Oxygen. *Catalysts*, 9(7), 1–13. <https://doi.org/10.3390/catal9070568>
- [20] Nanayakkara, D., Prashantha, M.A.B., Fernando, T.L.D., Dissanayake, C.K., Karunarathna, B. (2023). Detection and quantification of dicyandiamide (DCD) adulteration in milk using infrared spectroscopy: A rapid and cost-effective screening approach. *Food and Humanity*, 1, 1472–1481. <https://doi.org/10.1016/j.fooohum.2023.10.013>
- [21] Casali, L., Feiler, T., Heilmann, M., Braga, D., Emmerling, F., Grepioni, F. (2022). Too much water? Not enough? In situ monitoring of the mechanochemical reaction of

- copper salts with dicyandiamide. *Cryst Eng Comm*, 24, 1292–1298. <https://doi.org/10.1039/D1CE01670A>
- [22] Rwei S.P., Lin, Y.T., Yeh, S.K. (2014). A flame-retardant copper-clad laminate composite made of (metallocenebased cyclic olefin copolymer/glass) / cresol-novolak epoxy with low dielectricity. *Textile Research Journal*, 85(5), 524–534. <https://doi.org/10.1177/0040517514548750>
- [23] Atakan, R., Bical, A., Celebi, E., Ozcan, G., Soydan, N., Sezai Sarac, A. (2019). Development of a flameretardant chemical forfinishing of cotton, polyester, and CO/PET blends. *Journal of Industrial Textiles*, 49(2), 1–21. <https://doi.org/10.1177/1528083718772303>
- [24] Trivedi, M. K., Tallapragada, R. M., Branton, A. (2015). Characterization of Physical, Spectral and Thermal Properties of Biofield Treated 1,2,4-Triazole. *Journal of Molecular Pharmaceutics & Organic Process Research*, 3(2), 1–6. <https://doi.org/10.4172/2329-9053.1000128>
- [25] Voytenko, L.V., Kosmatiy, V.E., Kopilevich, V.A., Lavryk, R.V. (2012). *Analytical Chemistry: Manual for the Students of Institutions of Higher Education*. National University of Life and Enviromental Sciences of Ukraine.
- [26] El-Naggar, M.A., Al-Rasheed, H.H, AL-khamis, S.A., El-Faham, A., Abu-Youssef, M.A.M., Haukka, M., Barakat, A., Sharaf, M.M., Soliman, S.M. (2023). 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. *Inorganics*, 10(11) 395. <https://doi.org/10.3390/inorganics11100395>
- [27] John, C. Young, O'C. (2013). True Melting Point Determination. *Chem. Educator*, 18, 203–208. <https://doi.org/10.1333/s00897132500a>
- [28] Nijjer, S., Thonstad, J., Haarberg, G.M. (2000). Oxidation of manganese(II) and reduction of manganese dioxide in sulphuric acid. *Electrochimica Acta*, 46(2-3), 395–399. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00597-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00597-1)
- [29] Warner, T.E., Bancells, M.M., Brilner Lund P., Lund, F.W., Ravnsbæk, D.B. (2019) On the thermal stability of manganese(II) sulfate and its reaction with zeolite A to form the sodalite $Na_6Mn_2[Al_6Si_6O_{24}](SO_4)_2$. *Journal of Solid State Chemistry*, 277, 434–440. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.06.038>