سنتز و كارآيي ميكروالمنت فريك اتيلن دي‌آمين بيس (اورتوهيدروكسي – فنيل استات)[۱] در محيطهاي خاكي ايران[۲]

منصوركيانپورراد
پژوهشگاه مواد وانرژي

چكيده

در اين تحقيق، ميكرو المنت [۳] آهن (III) -EDDHA كه به عنوان ماده اصلي فرآوردهاي وارداتي «سيكوسترين[٤] –۱۳۸» محسوب مي‌شود، از راه مناسب‌ترين سري واكنشها از ساليسيل‌آلدهيد سنتز و كارآيي كي‌ليت حاصل به عنـوان كود آهن در خاكهاي كشاورزي ايران به وسيلة روش نشاندار كردن ايزوتوپي مورد بررسي قرار گرفت.

مقدمه

نباتات براي رشد خود احتياج به مواد مغذي مختلفي دارند ، و البته نسبت نياز به اين مواد متفاوت است. بعضي مانند(P,K,N) بايد به وفور در اختيار نبات قرار گيرند و برخي مانند(S, Mg, Ca) به مقدار كمتر. به كارگيري مواد « ميكرومغذي» يك امر عادي و همگاني تلقي نمي‌شود، اما در خاكهايي كه در آنها يك يا چند ماده ميكرومغذي كم است و يا اينكه خاك به عللي آن را براي تغذيه نبات رها نمي‌كند لازم است كه اين مواد به خاك افزوده شود. فلزهايي مانند (Zn,Cu, Mn, Fe) عناصري هستند كه بعضي از خاكها به سادگي پيوند خود را با آنها جدا نمي‌كنند وB نيز به همين ترتيب ، در خاكهاي آهكي و قليايي، و Mo در خاكهاي اسيدي به سادگي در اختيار نبات قرار نمي‌گيرند[۲].

آهـن عنصر بسيار مفيـدي بـراي رشد نباتات است، زيرا كه در عمـل تنفس، فتـوسنتز، اكسايش و كاهش تركيبهاي نيتراته و سولفاته در نباتات نقش حياتي دارد. نبات، آهن مورد نياز خود را از طريق خاك جذب مي‌كند و اگر به عللي كمبودي در ميزان آهن مورد نياز نبات به وجود آيد ، برگهاي آن زرد و سپس سفيد مي‌شود و به اصطلاح نبات به بيماري« كلروسيس»[٥] مبتلا مي‌گردد. يكي ازعلل كمبود آهن براي جذب به نبات اين است كـه تركيبهاي محلول آهـن بـه صورت فسفـاتها و اكسيـدها در خاكهاي قليايي، ماننـد بيشترخاكهاي كشــاورزي در

۱- نام‌گذاري سيستماتيكي مطابق Index Guide of Chemical Abstracts به صورت [[N,N – ۱و۲- اتان داييل بيس [۲- هيدروكسي فنيل] گلايسيناتو]] (٤-)- $N', N, O', O^{2}, O^{2'}$] - فرات (۱-) يا آهن (III) EHPG است [۱].
۲- بخشي از اين مقاله در يازدهمين كنگره شيمي و مهندسي شيمي ايران در تاريخ ۱۳-۱۵ شهريور ماه ۱۳۷۵ ارائه شده است.
۳- Microelement ٤- Sequestrent ٥- Chlorosis

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-03-29]

ايران تثبيت شده اند. بهترين راه مقابله با اين كمبود افزايش كي ليتها به صورت كودهاي شيميايي كيلاته به زمين اطراف نبات و يا پاشيدن محلول آنها مستقيماً به برگ، براي جذب آهن مورد احتياج در نبات است. در بررسيهاي انجام گرفته مشخص شده است كه خاكهاي ايران ماهيت قليايي دارند (PH ≅ ۸/۳) [۳]، زيرا به مقدار زيادي املاح كلسيم به صورت آهك و غيره در آنها موجود است و از اين رو لازم است از ميكروالمنت ويژه‌اي، كه در اين نوع خاكها رسوب نمي دهند و به راحتي جذب نبات مي شوند، استفاده كرد. افزايش ملح آهن اتيلن دي‌آمين تترااستيك اسيد(EDTA-Fe)(۱)، ملح آهن سيكلوهگزان دي‌آمين تترااستيك اسيد (CDTA-Fe)(۲)، ملح آهن دي‌آتيلن تري‌آمين پنتااستيك اسيد(DTPA-Fe)(۳) به اين نوع خاكها جايز نيست، زيرا اين ميكروالمنتها مختص خاكهاي اسيدي‌اند و عموماً در PH پيش گفته به صورت رسوب از خاك جدا مي گردند و در نتيجه به راحتي جذب نبات نمي‌شوند[۱۰-۵].

براي مقابله با كمبود عنصرها، از جمله آهن در خاكهاي اسيدي، از ملح آمينو كاربوكسيليك (٤) و براي خاكهاي قليايي از ملح هيدروكسي الكيل آمين (٥) و براي خاكهاي خنثي از ميكروالمنتهاي حد واسط ميكروالمنتهاي (٤) و (٥)، مانند ميكروالمنت نوع (٦)، استفاده مي‌شود. يكي از مناسبترين ميكروالمنتهايي كه از آن براي رفع كمبود آهن نباتات در ايران استفاده مي‌شود كمپلكس آهن (III) (EDDHA)(۷) است كه به عنوان ماده اصلي كود آهن تجارتي « سيكوسترين ۱۳۸»، كه فرآورده‌اي وارداتي است، به شمار مي‌رود. اين ماده برعكس (EDTA-Fe) كه در محيطهاي قليايي ناپايداراست، دراين گونه محيطها پايدار است وتجزيه نمي‌شود[٤] و همچنين فلزهاي موجود درخاكهاي آهك‌دار به آساني توانايي جايگزيني آهن اين كيلات را ندارند [۸].

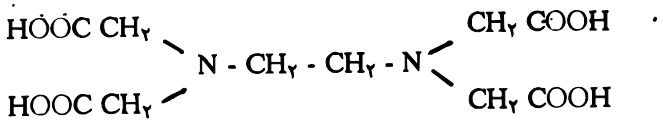
توليد و آماده سازي كودهاي ميكرومغذي جامد

كودهاي ميكرومغذي جامد را مي‌توان با روش‌هاي گوناگون تهيه كرد. به عنوان مثال ، يك يا چند سولفات فلزي با عاملهاي كي‌ليت كننده آسياب مي‌شوند و سپس به مخلوط به دست آمده بوراتها، موليبداتها و سولفات منيزيم افزوده مي‌شوند [۱۲-۱۱]. عمل كي‌ليت شدن در هنگام حل كردن مواد در آب، درست قبل از مصرف انجام مي‌پذيرد. در روش ديگر ابتدا اسيدهاي كي‌ليت كننده و اكسيدهاي فلزي در دماهاي بالا در آب حل مي‌شوند و سپس موادي را كه نمي‌توان كي‌ليت كرد، مانند بوراتها و موليبداتها، ضمن هم زدن به آنها افزوده مي‌شوند. سپس مخلوط به دست آمده را صاف مي كنند و به صورت كودپاشي، خشك و يا متبلور مي‌كنند[۱۵-۱۳].

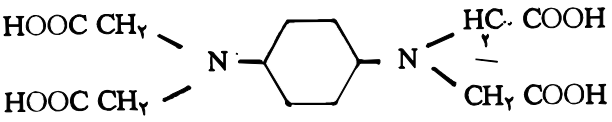
روشهاي تجربي

مادهء اصلي فرآوردهاي تجارتي‌سيكوسترين-۱۳۸, آهن(III) اتيلن دي‌آمين دي اورتوهيدروكسي فنيل استيك اسيد(EDDHA) است. اين كي‌ليت با استفاده از مسيرسنتز ارائه شده درشكل(۱) تهيه شده است كه جزئيات

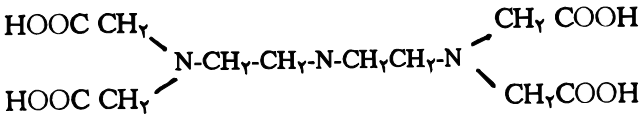
[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-03-29]



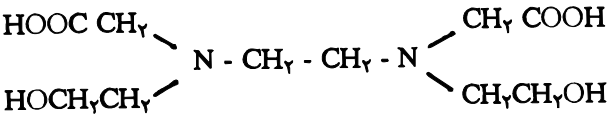
EDTA (۱)



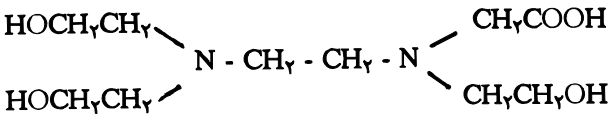
CDTA (۲)



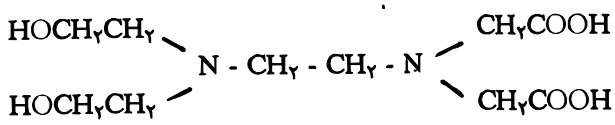
DTPA (۳)



(۴)



(۵)



(۶)

شکل ۱. ساختمان مولکولی برخی از کی‌لیتهای مورد استفاده در کشاورزی

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-03-29]

شكل۲- كي‌ليت سديم آهن(III) (EDDHA)

سنتز آن را در اين بخش ارائه كرده ايم .

تمام واكنشهاي نشاندار شدن ايزوتوپي در محفظه دستكش‌دار (GLOVE BOX) انجام پذيرفته است، و كي‌ليتهاي فريك به مقدار ۵ ميلي گرم از ($FeCl_3$) تهيه شده‌اند.

دماهاي ذوب به وسيله دستگاه كوفلر ـ رايخرت تعيين شده و تصحيحي در مورد آنها انجام نگرفته است. مواد اوليه براي سنتز كي‌ليت مورد نظر از شركت آلدريج و حلالها از شركت مرك تهيه شده و بدون تقطير مورد استفاده قرار گرفته‌اند. سيليكاژل لازم براي كروماتوگرافي نيز از شركت مرك آلمان تهيه شده است.

N′,N بيس (ساليسيليدن) اتيلن دي‌آمين (۱۰)

به محلول ۱۲/۲ گرم ۰/۱ مول ساليسيل آلدهيد (۸) در ۵۰ ميلي ليتر اتانل چند قطره كلريدريك اسيد رقيق افزوده شد وسپس به محلول به دست آمده در دماي 5^oC ، مقدار ۳ گرم ۰/۰۵ مول اتيلن دي‌آمين (۹) با همزدن متوالي اضافه شد. رسوب زرد به دست آمده صاف شد و پس از خشك كردن در دماي معمولي در اتانل نو بلور شد. بازده واكنش ۲۱/٤ گرم (۸۰%) از بلورهاي زرد كم رنگ با نقطه ذوب $mp=126\text{-}128^oC$ است. نقطه ذوب اين ماده قبلاً $126\text{-}127^oC$ گزارش شده است[۸].

N′,N بيس (۲- هيدروكسي - α - نيتريل بنزيل) اتيلن دي‌آمين (۱۱)

مقدار ۵/۳۶ گرم ۰/۰۲ مول از ماده (۱۰) با ۲۰ ميلي‌ليتراتانل ۹۵% مخلوط و تا $0\ ^oC$ سرد شد. به مخلوط سرد شده به ترتيب قطره قطره محلولي از ۱/۳ گرم ۰/۰۲ مول پتاسيم سيانيد در ۵ ميلي ليترآب و سپس ۱/۲ گرم ۰/۰۲ مول استيك اسيد گلاسيال بابهم زدن متوالي افزوده شد. مخلوط به دست آمده سپس به مدت ۲٤ ساعت در دماي معمولي قرار داده شد و پس از اين مدت رسوب آجري رنگ به دست آمده صاف شد و بعد از خشك شدن در دماي معمولي به وسيله اتر خشك شستشو داده شد. مقدار مادة (۱۱) حاصل از اين واكنش بالغ بر ٦ گرم (۹۷%) گرديد. اين ماده در ميان دماي 114^oCـ ۱۱۰ تجزيه مي‌شود. دماي تجزيه اين ماده در مرجع [٦] برابر $113\text{-}115^oC$ گزارش شده است.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-03-29]

شكل۳- مسير سنتز كي‌ليت سديم آهن EDDHA (III)

N′,N – اتيلن بيس (۲- اورتوهيدروكسي فنيل) گلايسين (۱۲) [٦]

مخلوطي از ٦ گرم ۰/۰۱۹مول از دي‌سايانوي (۱۱) در ۵۰ ميلي ليتركلريدريك اسيد N ٦ به مدت يك ساعت ريفلاكس شد. پس از سرد شدن مخلوط تا دماي معمولي اتاق، PH آن تا حدود ٤ تنظيم شد. سپس مادهء "EDDHA" حاصل در آمونياك رقيق حل شد و مجدداً با افزايش اسيد تا PH=٤ رسوب داده شد ، و بدين ترتيب خالص گرديد. راندمان مادهء (۱۲) به دست آمده ۵/۳ گرم (۸۱%) است .

آناليز عنصري: محاسبه شده براي $C_{18}H_{20}N_2O_6$، C,۶۰/۲ ; H ,۵/۵ ; N,۷/۸

به دست آمده C,۵۹/۸ ; H ,۵/۶ ; N,۷/۶

كي ليت سديم آهن(III)(EDDHA)(۷) [٦]

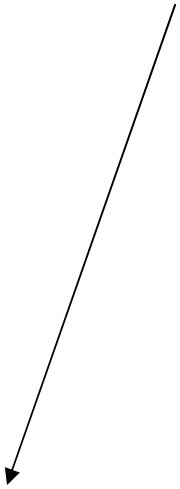
به محلول ۴/۶ گرم ۰/۰۱ مول دي‌اسيد (EDDHA)(۱۲) در ۱۵۰ ميلي ليترسود N ۰/۱، محلول ۱/۶۲ گرم ۰/۰۱ مول سولفات آهن (III) در ۲۰ ميلي ليترآب، قطره قطره با بهم زدن متوالي در دماي معمولي اضافه شد كه بلافاصله به رنگ قرمز سير درآمد. حجم محلول قرمز رنگ به دست آمده پس از سرد شدن به يك سوم تقليل يافت و در 5^oC به مدت ۲٤ ساعت نگه داشته شد و رسوب قرمز ـ ارغواني رنگ حاصل صاف گرديد. وزن

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-03-29]

كي‌ليت به دست آمده ۳/۶۵ گرم (۸۷٪) است. طيف IR و بررسيهاي TLC كي‌ليت به دست آمده (بوتانل ، آب، استيك اسيد به نسبت ۸۵-۱۰-۵; R_f = ۰/۴) كاملاً همانند مادهء تجارتي است .

آناليز عنصري: محاسبه شده براي $NaFeC_{18}H_{16}N_2O_6$، C,۴۹/۶ ; H ,۵/۳ ; N,۶/۴

به دست آمده C,۴۹/۳ ; H ,۵/۵ ; N,۶/۲



EDDHA

شكل ٤- مسير سنتز كي‌ليت EDDHA-Fe از دي كلرواستيك اسيد و فنل

بحث و نتيجه گيري

اولين روش سنتزي كه براي تهيه كي‌ليت(EDDHA-Fe) انتخاب شد، استفاده از دي‌كلرواستيك‌اسيد (۱۳) به عنوان ماده اوليه بوده است (شكل٤). تركيب اين اسيد با فنل در مجاورت سديم كربنات به تشكيل مخلوطي از تركيبهاي (۱۵) و (۱٦) منجر مي شود كه مقدار تشكيل استخلاف در موقعيت اورتو بيشتر است [۱٦].

اما انتخاب اين روش با اشكالاتي مواجه بود كه از جمله مي‌توان از جداسازيهاي پيچيده به وسيله كروماتوگرافي و همچنين راندمانهاي فوق‌العاده كم واكنشها نام برد. از اين رو تصميم بر اين گرفته شد كه كي‌ليت مورد نظر از روشي، كه در بخش تجربي به آن اشاره شد، از سالسيل آلدهيد تهيه شود.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-03-29]

سنتز بازشيف (١٠) مطابق روش ارائه شده در مرجع [٩] صورت گرفت و بهترين روش تهيه دي‌نيتريل (١١) توليد تدريجي گاز HCN در داخل محيط واكنش از پتاسيم سيانيد و استيك اسيد گلاسيال و استفاده از آن در همان محيط است. هرگونه اقدام براي تهيهء اين ماده مطابق روش ارائه شده در مرجع [٦] كه در آن مستقيماً از گاز HCN استفاده مي‌شود با شكست روبرو شد. دي‌نيتريل حاصل به علت ناپايداري زياد تخليص نگرديد و بلافاصله در واكنش بعدي به دي‌اسيد (١٢) آبكافت شد.

بررسيهاي مقايسه‌اي كروماتوگرافي TLC كي‌ليت سديم آهن(III)(EDDHA) با كود آهن تجارتي سيكوسترين ١٣٨ با استفاده از سيستم حلال بوتانل، آب، استيك‌اسيد به نسبت ٨٥-١٠-٥ و همچنين سيليكاژل به عنوان فاز ثابت، مشخص كرد كه دو لكهء يكنواخت با R_f ٠/۴ بر روي TLC به وجود مي‌آيد كه تك بودن لكه مربوط به كي‌ليت سنتز شده, حاكي از خالص بودن آن است .

در بررسيهاي كارآيي كي‌ليت سنتز شده از طريق جذب آن به وسيلة برگهايي كه با استفاده از گياه لوبيا يك نمونه خاك كشاورزي ايران (منطقة كرج) (PH ~ ٨/۴) پرورانده شده بود در مقايسه با ($FeCl_3$) و آهن(III) (EDTA)، مشخص شد كه جذب آهن نشاندار شده Fe^{59} به وسيلة كي‌ليت سنتز شده در سه برگ اول اين گياه به ترتيب حدود ۴۶ و ۶ برابر جذب آن به وسيله مواد فوق است و در مقايسه با سيكوسترين ١٣٨ تجارتي جذب آن تقريباً يكسان است. روش به كار گرفته شده در اين مطالعه همانند روشي است كه به وسيل(منجل و گورتزن [۴] در مطالعات مشابه انجام يافته است.

نوع خاك قليائي **PH ٨/۴** **PPM Fe**	**نمونه**
۶	$FeCl_3$
۴۵	آهن (III) EDTA
٢٨٠	كي‌ليت سنتز شده
٢٨٥	سيكوسترين ١٣٨تجارتي

جدول شماره (١): ميزان جذب آهن نشاندار شده توسط برگهاي گياه لوبيا

تشكر و قدرداني

كار بررسي كارآيي كي‌ليت بر روي گياه لوبيا درمركز تحقيقات وزارت كشاورزي صورت گرفته است كه بدينوسيله از مسئولين محترمي كه با ما نهايت همكاري را كرده اند تشكر و قدرداني مي‌گردد.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-03-29]

مراجع

1. Chemical Abstracts, Eighth Collective Index, Index Guide, Appendix IV F., Par., 215, (1972-1976), 1801-1841.

2. K. Mengel, E. A. Kirkby, Principles of Plant Nutrition, 4th ed. Berne (1987).

۳- خاكهاي ايران، وزارت كشاورزي و عمران روستايي – موسسه تحقيقات خاك و آب، چاپ دوم، شماره ۲٤۰، شهريور ماه ۱۳۵۸، ص ۱۸۹.

4. K. Mengel, G. Geurtzen, J. Plant Nutr, **9** (1986) 161-173.

5. D. Schroeder, Soils–Facts and Concepts, International Postash Institute, Berne, 1984).

6. H. Kroll, M. Knell, J. Powers, J. Simonian, J. Am. Chem. Soc. **79** (1957) 2024.

7. U. H. Pandya, et al., J. Inst. Chemists (India) **52** (1980) 157.

8. U. S. Patent, 2 921847 (Jan. 1960) CA:54, 12070 d.

9. A. E. Frost and H. H. Freeman, J. Org. Chem. **24** (1959) 1904.

10. J. H. G. Slangen, P. Kerkhoff, Fert. Res. S. (1984) 1-76.

11. BASF, De 2313921 (1973) (J. Jung, B. Leutner, H. Sturm).

12. C. A. Whitcomb, EP 0023364 (1980).

13. BASF, EP 0053246 (1981) (B. Leutner et.al.).

14. DE 3044903 (1980) (B. Leutner et al).

15. EP – A0173089 = DE – S 3427980 (1984) (B. Leutner et.al.).

16. J. C. Duff, J. Chem. Soc. (1941) 547.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-03-29]