

سنتز و کارایی میکروالمنت فريك اتیلن دي آمین بیس (اورتوهیدروکسی - فنیل استات)^۱ در محیطهای خاکی ایران^۲

منصورکیانپورراد
پژوهشگاه مواد و انرژی

چکیده

در این تحقیق، میکروالمنت^۳ آهن EDDHA- (III) که به عنوان ماده اصلی فرآوردهای وارداتی «سیکسترین^۴ - ۱۳۸» محسوب می‌شود، از راه مناسبترین سری واکنشها از سالیسیل‌آلدهید سنتز و کارایی کالیبت حاصل به عنوان کود آهن در خاکهای کشاورزی ایران به وسیله روش نشاندار کردن ایزوتوپی مورد بررسی قرار گرفت.

مقدمه

نباتات برای رشد خود احتیاج به مواد مغذی مختلفی دارند، و البته نسبت نیاز به این مواد متفاوت است. بعضی مانند (P, K, N) باید به وفور در اختیار نبات قرار گیرند و برخی مانند (S, Mg, Ca) به مقدار کمتر. به کارگیری مواد «میکرومغذی» یک امر عادی و همگانی تلقی نمی‌شود، اما در خاکهایی که در آنها یک یا چند ماده میکرومغذی کم است و یا اینکه خاک به عللی آن را برای تغذیه نبات رها نمی‌کند لازم است که این مواد به خاک افزوده شود. فلزهایی مانند (Zn, Cu, Mn, Fe) عناصری هستند که بعضی از خاکها به سادگی پیوند خود را با آنها جدا نمی‌کنند و B نیز به همین ترتیب، در خاکهای آهنی و قلیایی، و Mo در خاکهای اسیدی به سادگی در اختیار نبات قرار نمی‌گیرند [۲].

آهن عنصر بسیار مفیدی برای رشد نباتات است، زیرا که در عمل تنفس، فتوسنتز، اکسایش و کاهش ترکیبهای نیتراته و سولفات در نباتات نقش حیاتی دارد. نبات، آهن مورد نیاز خود را از طریق خاک جذب می‌کند و اگر به عللی کمبودی در میزان آهن مورد نیاز نبات به وجود آید، برگهای آن زرد و سپس سفید می‌شود و به اصطلاح نبات به بیماری «کلروسیس»^۵ مبتلا می‌گردد. یکی از علل کمبود آهن برای جذب به نبات این است که ترکیبهای محلول آهن به صورت فسفاتها و اکسیدها در خاکهای قلیایی، مانند بیشتر خاکهای کشاورزی در

۱- نامگذاری سیستماتیکی مطابق Index Guide of Chemical Abstracts به صورت [N, N] - ۲ و ۱- اتان دایبل بیس
[۲- هیدروکسی فنیل] گلاسیناتو [(-۴) - O^۲, O^۲, O^۲, N', N] - فرات (۱-) یا آهن EHPG (III) است [۱].
۲- بخشی از این مقاله در یازدهمین کنگره شیمی و مهندسی شیمی ایران در تاریخ ۱۳-۱۵ شهریور ماه ۱۳۷۵ ارائه شده است.
۳- Microelement ۴- Sequestrent ۵- Chlorosis

ایران تثبیت شده اند. بهترین راه مقابله با این کمبود افزایش کی لیتها به صورت کودهای شیمیایی کیلاته به زمین اطراف نبات و یا پاشیدن محلول آنها مستقیماً به برگ، برای جذب آهن مورد احتیاج در نبات است. در بررسیهای انجام گرفته مشخص شده است که خاکهای ایران ماهیت قلیایی دارند ($PH \cong 8/3$) [۳]، زیرا به مقدار زیادی املاح کلسیم به صورت آهک و غیره در آنها موجود است و از این رو لازم است از میکروالمنت ویژه‌ای، که در این نوع خاکها رسوب نمی دهند و به راحتی جذب نبات می شوند، استفاده کرد. افزایش ملح آهن اتیلن دی‌آمین تتراسنتیک اسید(EDTA-Fe) (۱)، ملح آهن سیکلو هگزان دی‌آمین تتراسنتیک اسید (CDTA-Fe) (۲)، ملح آهن دی‌آمین تری‌آمین پنتاسنتیک اسید(DTPA-Fe) (۳) به این نوع خاکها جایز نیست، زیرا این میکروالمنتها مختص خاکهای اسیدی‌اند و عموماً در PH پیش گفته به صورت رسوب از خاک جدا می گردند و در نتیجه به راحتی جذب نبات نمی‌شوند [۵-۱۰].

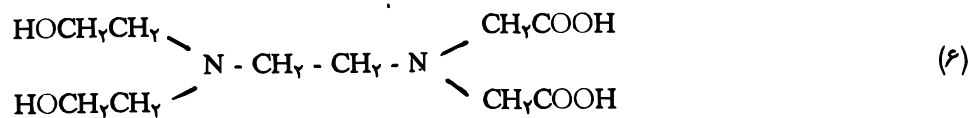
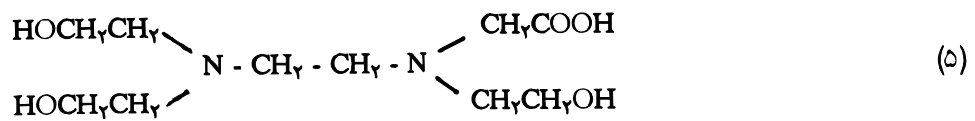
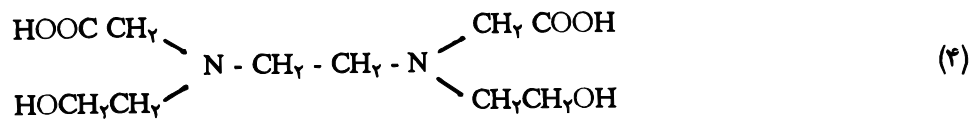
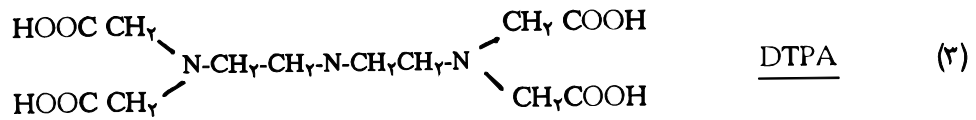
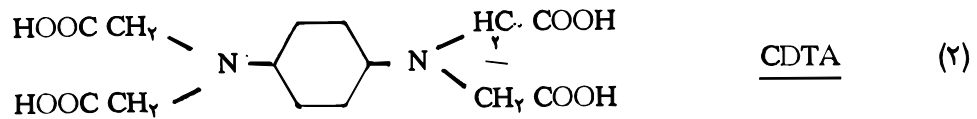
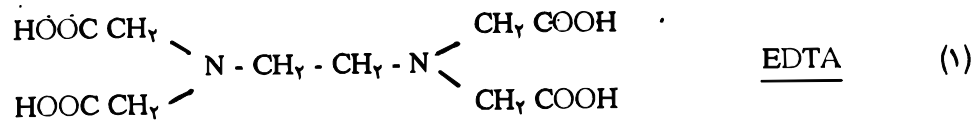
برای مقابله با کمبود عنصرها، از جمله آهن در خاکهای اسیدی، از ملح آمینو کاربوکسیلیک (۴) و برای خاکهای قلیایی از ملح هیدروکسی الکیل آمین (۵) و برای خاکهای خنثی از میکروالمنت‌های حد واسط میکروالمنت‌های (۴) و (۵)، مانند میکروالمنت نوع (۶)، استفاده می‌شود. یکی از مناسبترین میکروالمنت‌هایی که از آن برای رفع کمبود آهن نباتات در ایران استفاده می‌شود کمپلکس آهن (III) (EDDHA) (۷) است که به عنوان ماده اصلی کود آهن تجارتي «سیکوسترین ۱۳۸»، که فرآورده‌ای وارداتی است، به شمار می‌رود. این ماده برعکس (EDTA-Fe) که در محیط‌های قلیایی ناپایدار است، در این گونه محیطها پایدار است و تجزیه نمی‌شود [۴] و همچنین فلزهای موجود در خاکهای آهک‌دار به آسانی توانایی جایگزینی آهن این کیلات را ندارند [۸].

تولید و آماده سازی کودهای میکرو مغذی جامد

کودهای میکرو مغذی جامد را می‌توان با روش‌های گوناگون تهیه کرد. به عنوان مثال ، يك یا چند سولفات فلزی با عامل‌های کی‌لیت کننده آسیاب می‌شوند و سپس به مخلوط به دست آمده بوراتها، مولبیداتها و سولفات منیزیم افزوده می‌شوند [۱۱-۱۲]. عمل کی‌لیت شدن در هنگام حل کردن مواد در آب، درست قبل از مصرف انجام می‌پذیرد. در روش دیگر ابتدا اسیدهای کی‌لیت کننده و اکسیدهای فلزی در دماهای بالا در آب حل می‌شوند و سپس موادی را که نمی‌توان کی‌لیت کرد، مانند بوراتها و مولبیداتها، ضمن هم زدن به آنها افزوده می‌شوند. سپس مخلوط به دست آمده را صاف می‌کنند و به صورت کودپاشی، خشک و یا متبلور می‌کنند [۱۳-۱۵].

روشهای تجربی

ماده اصلی فرآوردهای تجارتي سیکوسترین-۱۳۸، آهن (III) اتیلن دی‌آمین دی اورتو هیدروکسی فنیل استیک اسید(EDDHA) است. این کی‌لیت با استفاده از مسیر سننژ ارائه شده در شکل (۱) تهیه شده است که جزئیات



شكل 1. ساختمان مولكولى برخى از كى ليتهائى مورد استفاده در كشاورزى

شکل ۲- کیفیت سدیم آهن(III) (EDDHA)

سنترز آن را در این بخش ارائه کرده ایم .

تمام واکنشهای نشاندار شدن ایزوتوپی در محفظه دستکش‌دار (GLOVE BOX) انجام پذیرفته است، و کیلیتهای فریک به مقدار ۵ میلی گرم از $FeCl_3$ تهیه شده‌اند. ماهای ذوب به وسیله دستگاه کوفلر - رایخرت تعیین شده و تصحیحی در مورد آنها انجام نگرفته است. مواد اولیه برای سنترز کیفیت مورد نظر از شرکت آلدریج و حلالها از شرکت مرک تهیه شده و بدون تقطیر مورد استفاده قرار گرفته‌اند. سیلیکاژل لازم برای کروماتوگرافی نیز از شرکت مرک آلمان تهیه شده است.

N',N بیس (سالیسیلین) اتیلن دی‌آمین (۱۰)

به محلول ۱۲/۲ گرم ۰/۱ مول سالیسیل آلدهید (۸) در ۵۰ میلی لیتر اتانل چند قطره کلریدریک اسید رقیق افزوده شد و سپس به محلول به دست آمده در دمای $5^{\circ}C$ ، مقدار ۳ گرم ۰/۰۵ مول اتیلن دی‌آمین (۹) با همزدن متوالی اضافه شد. رسوب زرد به دست آمده صاف شد و پس از خشک کردن در دمای معمولی در اتانل نو بلور شد. بازده واکنش ۲۱/۴ گرم (۸۰٪) از بلورهای زرد کم رنگ با نقطه ذوب $126-128^{\circ}C$ mp است. نقطه ذوب این ماده قبلاً $126-127^{\circ}C$ گزارش شده است [۸].

N',N بیس (۲- هیدروکسی - α - نیتریل بنزیل) اتیلن دی‌آمین (۱۱)

مقدار ۵/۳۶ گرم ۰/۰۲ مول از ماده (۱۰) با ۲۰ میلی لیتر اتانل ۹۵٪ مخلوط و تا $0^{\circ}C$ سرد شد. به مخلوط سرد شده به ترتیب قطره قطره محلولی از ۱/۳ گرم ۰/۰۲ مول پتاسیم سیانید در ۵ میلی لیتر آب و سپس ۱/۲ گرم ۰/۰۲ مول استیک اسید گلاسیال باهم زدن متوالی افزوده شد. مخلوط به دست آمده سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای معمولی قرار داده شد و پس از این مدت رسوب آجری رنگ به دست آمده صاف شد و بعد از خشک شدن در دمای معمولی به وسیله اتر خشک شستشو داده شد. مقدار ماده (۱۱) حاصل از این واکنش بالغ بر ۶ گرم (۹۷٪) گردید. این ماده در میان دمای $114-110^{\circ}C$ تجزیه می‌شود. دمای تجزیه این ماده در مرجع [۶] برابر $113-115^{\circ}C$ گزارش شده است.

شکل ۳- مسیر سنتز کیلیت سدیم آهن (III) EDDHA

N',N - اتیلن بیس (۲- اورتو هیدروکسی فنیل) گلايسين (۱۲) [۶]

مخلوطی از ۶ گرم ۰/۰۱۹ مول از دیسایانوی (۱۱) در ۵۰ میلی لیتر کلریدریک اسید N ۶ به مدت یک ساعت ریفلکس شد. پس از سرد شدن مخلوط تا دمای معمولی اتاق، PH آن تا حدود ۴ تنظیم شد. سپس ماده "EDDHA" حاصل در آمونیاک رقیق حل شد و مجدداً با افزایش اسید تا PH=۴ رسوب داده شد، و بدین ترتیب خالص گردید. راندمان ماده (۱۲) به دست آمده ۵/۳ گرم (۸۱٪) است.

C, ۶۰/۲ ; H, ۵/۵ ; N, ۷/۸

آنالیز عنصری: محاسبه شده برای $C_{18}H_{20}N_2O_6$

C, ۵۹/۸ ; H, ۵/۶ ; N, ۷/۶

به دست آمده

کیلیت سدیم آهن (III) (EDDHA) (۷) [۶]

به محلول ۴/۶ گرم ۰/۰۱ مول دیاسید (EDDHA) (۱۲) در ۱۵۰ میلی لیتر سود N ۰/۱، محلول ۱/۶۲ گرم ۰/۰۱ مول سولفات آهن (III) در ۲۰ میلی لیتر آب، قطره قطره با بهم زدن متوالی در دمای معمولی اضافه شد که بلافاصله به رنگ قرمز سیر درآمد. حجم محلول قرمز رنگ به دست آمده پس از سرد شدن به یک سوم تقلیل یافت و در ۵۰C به مدت ۲۴ ساعت نگه داشته شد و رسوب قرمز - ارغوانی رنگ حاصل صاف گردید. وزن

کیلیت به دست آمده ۳/۶۵ گرم (۸۷٪) است. طیف IR و بررسیهای TLC کیلیت به دست آمده (بوتانل ، آب ، استیک اسید به نسبت ۸۵-۱۰-۵؛ $R_f = ۰/۴$) کاملاً همانند مادهء تجارتي است .

C, ۴۹/۶ ; H , ۵/۳ ; N, ۶/۴

آنالیز عنصری: محاسبه شده برای $\text{NaFeC}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$

C, ۴۹/۳ ; H , ۵/۵ ; N, ۶/۲

به دست آمده

EDDHA

شکل ۴- مسیر سنتز کیلیت EDDHA-Fe از دي كلرواستيك اسيد و فنل

بحث و نتیجه گیری

اولین روش سنتزی که برای تهیه کیلیت (EDDHA-Fe) انتخاب شد، استفاده از دي كلرواستيك اسيد (۱۳) به عنوان ماده اولیه بوده است (شکل ۴). ترکیب این اسید با فنل در مجاورت سدیم کربنات به تشکیل مخلوطی از ترکیبهای (۱۵) و (۱۶) منجر می شود که مقدار تشکیل استخلاف در موقعیت اورتو بیشتر است [۱۶]. اما انتخاب این روش با اشکالاتی مواجه بود که از جمله می توان از جداسازیهای پیچیده به وسیله کروماتوگرافی و همچنین راندمانهای فوق العاده کم و اکنتشها نام برد. از این رو تصمیم بر این گرفته شد که کیلیت مورد نظر از روشی، که در بخش تجربی به آن اشاره شد، از سالیسیل آلدهید تهیه شود.

سنتز بازشیف (۱۰) مطابق روش ارائه شده در مرجع [۹] صورت گرفت و بهترین روش تهیه دی‌نیتریل (۱۱) تولید تدریجی گاز HCN در داخل محیط واکنش از پتاسیم سیانید و استیک اسید گلاسیال و استفاده از آن در همان محیط است. هرگونه اقدام برای تهیه این ماده مطابق روش ارائه شده در مرجع [۶] که در آن مستقیماً از گاز HCN استفاده می‌شود با شکست روبرو شد. دی‌نیتریل حاصل به علت ناپایداری زیاد تخلیص نگردید و بلافاصله در واکنش بعدی به دی‌اسید (۱۲) آبکافت شد.

بررسیهای مقایسه‌ای کروماتوگرافی TLC کی‌لایت سدیم آهن(III)(EDDHA) با کود آهن تجارتي سیکوسترین ۱۳۸ با استفاده از سیستم حلال بوتانل، آب، استیک‌اسید به نسبت ۵-۱۰-۸۵ و همچنین سیلیکاژل به عنوان فاز ثابت، مشخص کرد که دو لکهء یکنواخت با R_f ۰/۴ بر روی TLC به وجود می‌آید که تک بودن لکه مربوط به کی‌لایت سنتز شده، حاکی از خالص بودن آن است.

در بررسیهای کارآبی کی‌لایت سنتز شده از طریق جذب آن به وسیله برگهایی که با استفاده از گیاه لوبیا یک نمونه خاک کشاورزی ایران (منطقه کرج) ($PH \sim ۸/۴$) پرورنده شده بود در مقایسه با $(FeCl_2)$ و آهن(III) (EDTA)، مشخص شد که جذب آهن نشاندار شده Fe^{59} به وسیله کی‌لایت سنتز شده در سه برگ اول این گیاه به ترتیب حدود ۴۶ و ۶ برابر جذب آن به وسیله مواد فوق است و در مقایسه با سیکوسترین ۱۳۸ تجارتي جذب آن تقریباً یکسان است. روش به کار گرفته شده در این مطالعه همانند روشی است که به وسیله (منجل و گورتزن [۴] در مطالعات مشابه انجام یافته است.

نوع خاک قلیانی PH ۸/۴ PPM Fe	نمونه
۶	$FeCl_2$
۴۵	آهن (III) EDTA
۲۸۰	کی‌لایت سنتز شده
۲۸۵	سیکوسترین ۱۳۸ تجارتي

جدول شماره (۱): میزان جذب آهن نشاندار شده توسط برگهای گیاه لوبیا

تشکر و قدردانی

کار بررسی کارآبی کی‌لایت بر روی گیاه لوبیا در مرکز تحقیقات وزارت کشاورزی صورت گرفته است که بدینوسیله از مسئولین محترمی که با ما نهایت همکاری را کرده اند تشکر و قدردانی می‌گردد.

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- خاکهای ایران، وزارت کشاورزی و عمران روستایی - موسسه تحقیقات خاک و آب، چاپ دوم، شماره ۲۴۰، شهریور 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.