

# سنتر و کارآیی میکروالمنت فریک اتیلن دی آمین بیس (اورتوهیدروکسی - فنیل استات)<sup>۱</sup> در محیطهای خاکی ایران<sup>۲</sup>

منصور کیانپور راد  
پژوهشگاه مواد و انرژی

## چکیده

در این تحقیق، میکرو المنت<sup>۳</sup> آهن (III)- EDDHA که به عنوان ماده اصلی فرآوردهای وارداتی «سیکوسترین<sup>۴</sup>- ۱۳۸» محسوب می‌شود، از راه مناسبترین سری واکنشها از سالیسیل‌آدھید سنتر و کارآیی کیلیت 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 متقاوم 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 نلقی نمی‌شود، اما در خاکهایی که در آنها یک یا چند ماده میکرومغذی کم است و یا اینکه خاک به علی 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 آهکی و فلیایی، و Mo در خاکهای اسیدی به سادگی در اختیار نبات قرار نمی‌گیرند<sup>[۲]</sup>.

آهن عنصر بسیار مفیدی برای رشد نباتات است، زیرا که در عمل تنفس، فتوسنتر، اکسایش و کاهش ترکیب‌های نیتراته و سولفاته در نباتات نقش حیاتی دارد. نبات، آهن مورد نیاز خود را از طریق خاک جذب می‌کند و اگر به علی کمبودی در میزان آهن مورد نیاز نبات به وجود آید، برگهای آن زرد و سپس سفید می‌شود و به اصطلاح نبات به بیماری «کلروسیس»<sup>۵</sup> 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] - ۱ و ۲- اtan دایبل بیس

۲- هیدروکسی فنیل [گلایسیناتو] (۴)- O', O'', N', O''' - فرات (۱)- آهن (III) EHPG است<sup>[۱]</sup>.

۳- بخشی از این مقاله در یازدهمین کنگره شیمی و مهندسی شیمی ایران در تاریخ ۱۵-۱۳ شهربور ماه ۱۳۷۵ ارائه شده است.

۴- Microelement ۵- Sequestrent ۶- Chlorosis

ایران ثبت 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 ( $\text{PH} \cong 8/3$ )<sup>[۳]</sup>، زیرا به مقدار زیادی املح 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 نمی‌دهند و به راحتی جذب نبات می‌شوند، استفاده کرد. افزایش ملح آهن اتیلن دی‌آمین تراستیک اسید(EDTA-Fe) (۱)، ملح آهن سیکلوهگزان دی‌آمین تراستیک اسید (CDTA-Fe) (۲)، ملح آهن دی‌اتیلن تری‌آمین پنتاستیک 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 می‌گردند و در نتیجه به راحتی جذب نبات نمی‌شوند [۵-۱۰].

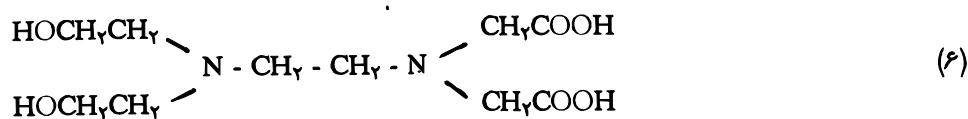
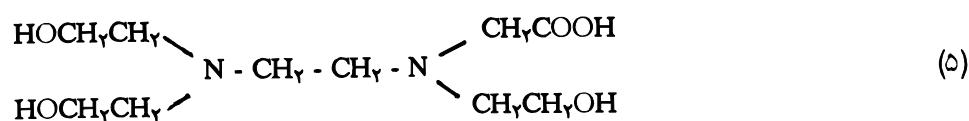
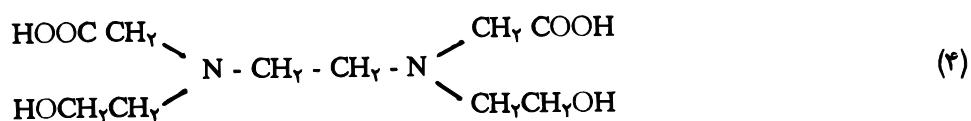
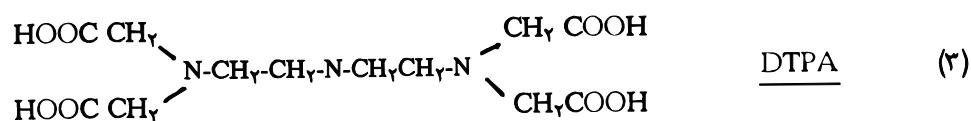
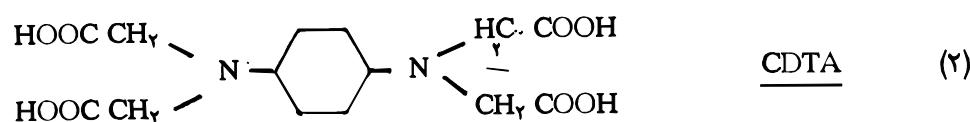
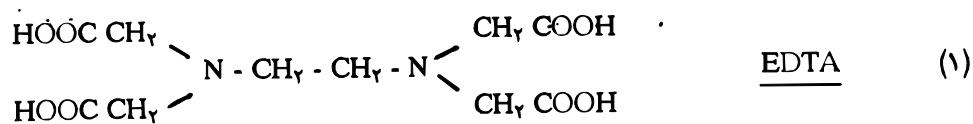
برای مقابله با کمبود عنصرها، از جمله آهن در خاکهای اسیدی، از ملح آمینو کاربوبکسیلیک (۴) و برای خاکهای قلیایی از ملح هیدروکسی الکل آمین (۵) و برای خاکهای خنثی از میکروالمنتهای حد واسط میکروالمنتهای (۴) و (۵)، مانند میکروالمنت نوع (۶)، استفاده می‌شود. یکی از مناسبترین میکروالمنتهایی که از آن برای رفع کمبود آهن نباتات در ایران استفاده می‌شود کمپلکس آهن (III) (EDDHA)<sup>[۷]</sup> است که به عنوان ماده اصلی کود آهن تجاری «سیکوسترین ۱۳۸»، که فرآورده‌ای وارداتی است، به شمار می‌رود. این ماده بر عکس (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 میکرومغذی جامد

کودهای میکرومغذی جامد را می‌توان با روش‌های گوناگون تهیه کرد. به عنوان مثال، یک یا چند سولفات فلزی با عاملهای کی‌لیت کننده آسیاب می‌شوند و سپس به مخلوط به دست آمده بوراتها، مولیبداتها و سولفات‌منیزیم 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 دمایی بالا در آب حل می‌شوند و سپس موادی را که نمی‌توان کی‌لیت کرد، مانند بوراتها و مولیبداتها، ضمن هم زدن به آنها افزوده می‌شوند. سپس مخلوط به دست آمده را صاف می‌کنند و به صورت کوپاپی، خشک و یا متبلور می‌کنند [۱۳-۱۵].

### روشهای تجربی

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



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

### شکل ۲ - کیلیت سدیم آهن (III) (EDDHA)

سنتر آن را در این بخش ارائه کرده ایم.

تمام واکنشهای نشاندار شدن ایزوتوپی در محفظه دستکشدار (GLOVE BOX) انجام پذیرفته است، و کیلیتهاي فريک به مقدار ۵ ميلي گرم از (FeCl<sub>2</sub>) تهيه شده‌اند.

دماهای ذوب به وسیله دستگاه کوفلر - رایختر تعیین شده و تصحیحی در مورد آنها انجام نگرفته است. مواد اولیه برای سنتر کیلیت مورد نظر از شرکت آدریج 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 (سالیسیلیدن) اتیلن دی‌آمین (۱۰)

به محلول ۱۲/۲ گرم ۰/۰ مول سالیسیل آلدھید (۸) در ۵۰ میلی لیتر اتانول چند قطره کلریدریک اسید رفیق افزوده شد و سپس به محلول به دست آمده در دمای ۵°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 اتانول نو بلور شد. بازده واکنش ۲۱/۴ گرم (%) از بلورهای زرد کم رنگ با نقطه ذوب C=۱۲۶-۱۲۸ mp است. نقطه ذوب این ماده قبلاً C=۱۲۶-۱۲۷ 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 اتانول ۹۵٪ مخلوط و تا ۰°C سرد شد. به مخلوط سرد شده به ترتیب 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 با بهم 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 ۱۱۰-۱۱۴°C تجزیه می‌شود. دمای تجزیه این ماده در مرجع [۶] برابر C=۱۱۳-۱۱۵ گزارش شده است.

### شکل ۳- مسیر سنتر کی لیت سدیم آهن (III)

**N'N - اتیلن بیس (۲- اورتوهیدروکسی فنیل) گلایسین (۱۲) [۶]**

مخلوطی از ۶ گرم ۰/۰۱۹ مول از دیسایانوی (۱۱) در ۵۰ میلی لیتر کلرید ریک 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 ۴ PH رسوب داده شد، و بدین ترتیب خالص گردید. راندمان ماده (۱۲) به دست آمده ۵/۳ گرم (%۸۱) است.

C<sub>۶</sub>H<sub>۱۰</sub>O<sub>۲</sub> ; H<sub>۵</sub>O<sub>۵</sub> ; N<sub>۷</sub>H<sub>۸</sub>

آنالیز عنصری: محاسبه شده برای C<sub>۱۸</sub>H<sub>۲۰</sub>N<sub>۲</sub>O<sub>۶</sub>

C<sub>۵</sub>H<sub>۹</sub>O<sub>۸</sub> ; H<sub>۵</sub>O<sub>۶</sub> ; N<sub>۷</sub>H<sub>۶</sub>

به دست آمده

### کی لیت سدیم آهن(III)(EDDHA)(۷) [۶]

به محلول ۴/۶ گرم ۰/۰۱ مول دی اسید (EDDHA) (۱۲) در ۱۵۰ میلی لیتر سود N ۱/۰۰، 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 بلا فاصله به رنگ قرمز سیر درآمد. حجم محلول قرمز رنگ به دست آمده پس از سرد شدن به یک سوم تقلیل یافت و در ۵۰°C 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 (بوتائل ، آب، استیک اسید به نسبت ۱۰-۸۵ : ۵-۰ =  $R_f$ ) کاملاً همانند ماده تجاری است.

C<sub>۴۹</sub>/۶ ; H<sub>۵</sub>/۳ ; N<sub>۶</sub>/۴

C<sub>۴۹</sub>/۳ ; H<sub>۵</sub>/۵ ; N<sub>۶</sub>/۲

آنالیز عنصري: محاسبه شده برای NaFeC<sub>۸</sub>H<sub>۱۰</sub>N<sub>۲</sub>O<sub>۶</sub>

به دست آمده



شکل ۴- مسیر سنتر کیلیت EDDHA-Fe از دی کلرواستیک اسید و فنل

### بحث و نتیجه گیری

اولین روش سنتری که برای تهیه کیلیت (EDDHA-Fe) انتخاب شد، استفاده از دی کلرواستیک اسید (۱۳) به عنوان ماده اولیه بوده است (شکل ۴). ترکیب این اسید با فنل در مجاورت سدیم کربنات به تشکیل مخلوطی از ترکیبهاي (۱۵) و (۱۶) منجر مي شود که مقدار تشکيل استخلاف در موقعیت اورتو بیشتر است [۱۶].  
اما انتخاب اين روش با اشکالاتي مواجه بود که از جمله میتوان از جداسازيهای پيچide به وسیله کروماتوگرافی و همچنین راندمانهای فوق العاده کم واکنشها نام برد. از اين رو تصميم بر اين گرفته شد که کیلیت مورد نظر از روشي، که در بخش تجربی به آن اشاره شد، از سالسيل آدھيد تهیه شود.

- سنتر 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 پتانسیم 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 [۱۰] که در آن مستقیماً از گاز HCN استفاده می‌شود با شکست روبرو شد. دی‌نیتریل حاصل به علت ناپایداری زیاد تخلیص نگردید و بلافضلله در واکنش بعدی به دی‌اسید (۱۲) آبکافت شد.

بررسیهای مقایسه‌ای کروماتوگرافی TLC کی‌لیت سدیم آهن(III)(EDDHA) با کود آهن تجاری سیکوسترین ۱۳۸ با استفاده از سیستم حلal بوتائل، آب، استیک اسید به نسبت ۵-۸۵-۱۰ با همچنین سیلیکاژل به عنوان فاز ثابت، مشخص کرد که دو لکه بکنوخت با  $4/0 \text{ cm}^2$  بر روی TLC به وجود می‌آید که تک بودن لکه مربوط به کی‌لیت سنتر شده، حاکی از خالص بودن آن است.

در بررسیهای کارآیی کی‌لیت سنتر شده از طریق جذب آن به وسیله برگ‌هایی که با استفاده از گیاه لوبيا یک نمونه خاک کشاورزی ایران (منطقه کرج) (PH ~ ۸/۴) پرورانده شده بود در مقایسه با (FeCl<sub>3</sub>) و آهن(III) (EDTA)، مشخص شد که جذب آهن نشاندار شده Fe<sup>3+</sup> به وسیله کی‌لیت سنتر شده در سه برگ اول این گیاه به ترتیب حدود ۶ و ۴۵ برابر جذب آن به وسیله مواد فوق است و در مقایسه با سیکوسترین ۱۳۸ تجاری جذب آن تقریباً یکسان است. روش به کار گرفته شده در این مطالعه همانند روشی است که به وسیله (منجل و گورتن) [۴] در مطالعات مشابه انجام یافته است.

نمونه	نوع خاک قلیانی	
	PH ۸/۴	PPM Fe
FeCl <sub>3</sub>		۶
آهن (III)		۴۵
کی‌لیت سنتر شده		۲۸۰
سیکوسترین ۱۳۸ تجاری		۲۸۵

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

### تشکر و قدردانی

کار بررسی کارآیی کی‌لیت بر روی گیاه لوبيا در مرکز تحقیقات و 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, 4<sup>th</sup> ed. Berne (1987).  
۳- خاکهای ایران، وزارت کشاورزی و عمران روسنایی - 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.