

Ewelina KLEM-MARCINIAK<sup>1</sup>, Tomasz OLSZEWSKI<sup>2</sup>, Krystyna HOFFMANN<sup>1</sup>  
Marta HUCULAK-MAŁCZKA<sup>1</sup> i Dariusz POPLAWSKI<sup>1</sup>

## ZASTOSOWANIE REAKCJI MANNICHA DO OTRZYMANIA CHELATÓW NAWOZOWYCH

### MANNICH REACTION APPLICATION TO OBTAIN THE FERTILIZER CHELATES

**Abstrakt:** Wzrost liczby ludności spowodował intensyfikację rolnictwa, co doprowadziło do zubożenia gleb w makro- i mikroelementy. Mikroskładniki pobierane są przez rośliny w niewielkich ilościach, jednak stanowią czynnik determinujący wielkość i jakość plonowania. Pełnią funkcję biochemiczne, a ich zastąpienie przez inne pierwiastki jest niemożliwe. Przemysł nawozów mikroelementowych istnieje stosunkowo od niedawna. W produkcji nawozów istotne jest, by zapewnić efektywność stosowanych preparatów oraz zminimalizować niekorzystny wpływ na środowisko. Coraz częściej mikroelementy aplikowane są w postaci chelatów, które cechują się dużą trwałością. Związki należące do grupy aminopolikarboksylowych są wykorzystywane w produkcji płynnych nawozów mikroelementowych. Nadal najczęściej stosowaną substancją jest sól disodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA). Doniesienia literaturowe świadczą o słabej biodegradacji tego związku. Nieustannie poszukuje się nowych związków, których rozkład nie będzie negatywnie wpływał na środowisko. Istotne jest także, by substancja chelatująca stabilizowała mikroelement w szerokim zakresie pH. Celem badań była próba otrzymania związków aminopolikarboksylowych z wykorzystaniem reakcji Mannicha. Jej zaletami są: jednoetapowość reakcji oraz dostępność substratów. Synteza ta posiada duży potencjał aplikacyjny.

**Słowa kluczowe:** chelaty, mikroelementy, nawozy płynne, reakcja Mannicha

### Wprowadzenie

Wzrost liczby ludności spowodował intensyfikację rolnictwa, co doprowadziło do zmniejszenia stężenia składników odżywczych w glebie. Prawidłowy rozwój roślin jest uwarunkowany obecnością w glebie zarówno makro-, jak i mikroelementów. Część składników odżywczych, zwłaszcza w glebach zasadowych, znajduje się w formie nieprzyswajalnej przez rośliny. Konieczne stało się uzupełnianie niedoborów składników pokarmowych. Mikroskładniki pobierane są przez rośliny w niewielkiej ilości, jednak stanowią czynnik determinujący wielkość i jakość plonowania. Pełnią one funkcje biochemiczne, a ich zastąpienie przez inny pierwiastek nie jest możliwe. Do grupy mikroelementów zalicza się 30 pierwiastków. Preparaty nawozowe produkowane są na bazie sześciu pierwiastków biorących bezpośredni udział w procesach metabolicznych: miedź, cynk, żelazo, mangan, bor oraz molibden. Produkowane są także nawozy zawierające związki tytanu, chloru, kobaltu oraz niklu [1, 2].

W celu zapewnienia wysokiej efektywności przyswajania składników odżywczych i zminimalizowania niekorzystnego wpływu na środowisko nawozy muszą

<sup>1</sup> Zakład Technologii i Procesów Chemicznych, Politechnika Wroclawska, ul. M. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 20 65, fax 71 328 04 25, email: ewelina.klem@pwr.edu.pl

<sup>2</sup> Zakład Chemii Organicznej, Politechnika Wroclawska, Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 24 27

\* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'15, Jarnołtówek, 14-16.10.2015

charakteryzować się zróżnicowanym składem chemicznym, odpowiednimi właściwościami fizykochemicznymi, a także dostosowaniem do różnorodnych technik aplikacji [1, 2].

Mikronawozy produkowane są w postaci:

- nawozów stałych z dodatkiem soli mikroelementowych,
- nawozów płynnych z dodatkiem soli mikroelementowych,
- szkli mikronawozowych (fryty),
- nawozów specjalnych,
- chelatów mikronawozowych [1].

Stosowanie chelatów nawozowych powoduje zwiększenie przyswajalności mikroelementów. Działają szybciej i skuteczniej, nawet w warunkach ograniczonej wilgotności. Nawozy te są 2-5 razy efektywniejsze niż sole siarczanowe. Struktura tego typu kompleksów ułatwia ich przemieszczanie się w roślinie. Wysoki stopień przyswajalności składników pokarmowych pozwala zmniejszyć dawkowanie nawozów, co minimalizuje niekorzystny wpływ na środowisko. Stosowanie chelatów umożliwia aplikację kilku mikroskładników jednocześnie, przez co mogą być stosowane interwencyjnie, jak również podczas całego cyklu wegetacji [3].

W produkcji nawozowych chelatów mikroelementowych najczęściej stosuje się związki należące do grupy aminopolikarboksyłowych (APCAs). Związki te są zdolne do tworzenia rozpuszczalnych w wodzie, trwałych chemicznie i termicznie kompleksów z jonami metali. W krajach Unii Europejskiej w zakresie stosowania nawozów obowiązuje Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 października 2003 roku, w którym zostały określone substancje chelatujące naturalne oraz syntetyczne, które są dopuszczone do stosowania [4].

Tabela 1

Substancje chelatujące stosowane do celów nawozowych [4]

Table 1

Fertilizers chelating agents [4]

Lp.	Kwasy lub ich sole sodowe, potasowe bądź amonowe	Skrót	Wzór sumaryczny
1	kwasy etylenodiaminotetraoctowy	EDTA	$C_{10}H_{16}O_8N_2$
2	kwasy 2-hydroksyetylenodiaminotrioctowy	HEEDTA	$C_{10}H_{18}O_7N_2$
3	kwasy dietylenotriaminopentaoctowy	DTPA	$C_{14}H_{25}O_{10}N_5$
4	kwasy [o,o]: etylenodiamino-di [(orto-hydroksyfenylo)octowy]	[o,o] EDDHA	$C_{18}H_{20}O_6N_2$
5	kwasy [o,p]: etylenodiamino-N-[(orto-hydroksyfenylo)octowy]-N'-[(para-hydroksyfenylo)octowy]	[o,p] EDDHA	$C_{18}H_{20}O_6N_2$
6	kwasy [o,o]: etylenodiamino-N,N'-di[(orto-hydroksymetylofenylo)octowy]	[o,o]EDDHMA	$C_{20}H_{24}O_6N_2$
7	kwasy [o,p]: etylenodiamino-N-[(orto-hydroksymetylofenylo)octowy]-N'-[(para-hydroksymetylofenylo)octowy]	[o,p]EDDHMA	$C_{20}H_{24}O_6N_2$
8	kwasy etylenodiamino-N,N'-di [(5-karboksy-2-hydroksyfenylo)octowy]	EDDCHA	$C_{20}H_{20}O_{10}N_2$
9	kwasy etylenodiamino-N,N'-di [(2-hydroksy-5-sulfofenylo)octowy] oraz produkty jego kondensacji	EDDHSA	$C_{18}H_{20}O_{12}N_2S_2 + n*(C_{12}H_{14}O_8N_2S)$
10	kwasy iminodiburszynowy	IDHA	$C_8H_{11}O_8N$
11	kwasy N,N'-di (2-hydroksybenzylo)-etylenodiamino-N,N'-dioctowy	HBED	$C_{20}H_{24}N_2O_6$

Kwasy etylenodiaminotetraoctowy lub jego sól należy do najczęściej stosowanych czynników kompleksujących dostępnych na rynku. Znajduje on zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, np. przy produkcji detergentów, w przemyśle tekstylnym,

papierniczym oraz nawozowym. Kwas etylenodiaminotetraoctowy ma sześć miejsc wiążących (4 atomy tlenu i 2 atomy azotu). Produkowany i stosowany jest w postaci soli disodowej ze względu na lepszą rozpuszczalność. EDTA stabilizuje mikroelementy w zakresie pH 1-8. EDTA uznaje się za cząsteczkę biologicznie trwałą, praktycznie nieulegającą biodegradacji. Związek ten może pozostawać w glebie nawet 15 lat. Wysokie stężenie EDTA w glebie może powodować remobilizację metali ciężkich z osadów dennych i rzecznych, zwiększając prawdopodobieństwo ich występowania w łańcuchu pokarmowym [5].

Nadal poszukuje się nowych substancji chelatujących, które będą charakteryzowały się wysokim stopniem skompleksowania oraz odpowiednim czasem biodegradacji, który powinien być zbliżony do czasu pobrania mikroelementu przez roślinę.

W ostatnich latach Komisja Europejska zakwalifikowała jako chelator nawozowy dwa związki, a mianowicie EDDHA i EDDHSA [6].

### EDDHA

Kwas etylenodiamino-*N,N'*-di[*orto*-hydroksyfenylo]octowy] ze względu na dobre właściwości kompleksujące oraz wysoką stabilność jest uważany za jeden z najlepszych dostępny na rynku nawozowym. Stabilizuje mikroelement w szerokim zakresie pH 4-9. W wyniku syntezy EDDHA otrzymuje się mieszaninę racemiczną składającą się z izomerów: (*o,o*) EDDHA, *mezo* (*o,o*) EDDHA, cztery konfiguracje izomeru (*o,p*) EDDHA oraz resztę, czyli izomer (*p,p*) EDDHA. Największą trwałością oraz najlepszymi właściwościami z punktu widzenia interakcji z glebą cechuje się izomer *o,o*- EDDHA. Izomer *o, p*- EDDHA oraz *mezo* posiada mniejszą wartość stałej trwałości, przez co stosowanie tego chelatu jako komponent nawozów mikroelementowych jest mniej efektywne. Adsorpcja racemicznej formy *o,o*-EDDHA zachodzi głównie na poziomie materiału organicznego, formy *mezo* na poziomie wodorotlenków żelaza, natomiast *o,p*-EDDHA minerałów ilastych [7-10].

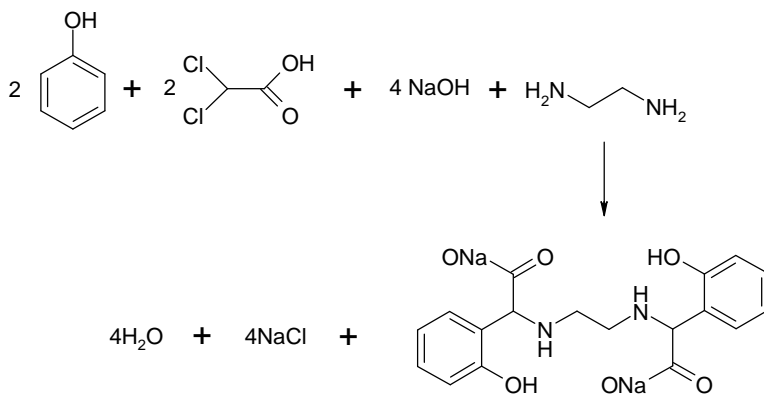
### EDDHSA

Kwas etylenodiamino-*N,N'*-di[2-hydroksy-5-sulfofenylo]octowy] po raz pierwszy zsyntezowano w 2010 roku. EDDHSA stabilizuje kation w szerokim zakresie pH od 4-12. Dawki stosowane w celu osiągnięcia rezultatów porównywalnych z użyciem FeEDDHA były w przybliżeniu 1,4 razy niższe. Cząsteczka FeEDDHSA posiada bardzo wysoki ładunek ujemny (-3) w porównaniu do FeEDDHA, który posiada ładunek (+3). Konieczne są dalsze badania nad szczegółami przebiegu procesu sorpcji, który może odbywać się nie tylko przez oddziaływanie elektrostatyczne. Obecność grupy sulfonowej wpływa na wzrost kwasowości związku, co z pewnością przyczynia do większej jego skuteczności na glebach wapiennych. Nie występuje zjawisko izomerii ze względu na zablokowaną pozycję *para*. Rozpuszczalność chelatora jest prawie 4-krotnie wyższa niż w przypadku EDDHA [11].

Oba związki produkowane są przez firmy azjatyckie. Nabywcami takich związków są firmy z całego świata, w tym również polskie. Opracowanie nowej, alternatywnej metody syntezy obu związków byłoby korzystne dla krajowej gospodarki.



etylu. Warstwę organiczną pozostawiono w lodówce. Brązowy osad odsączono i poddano analizie.

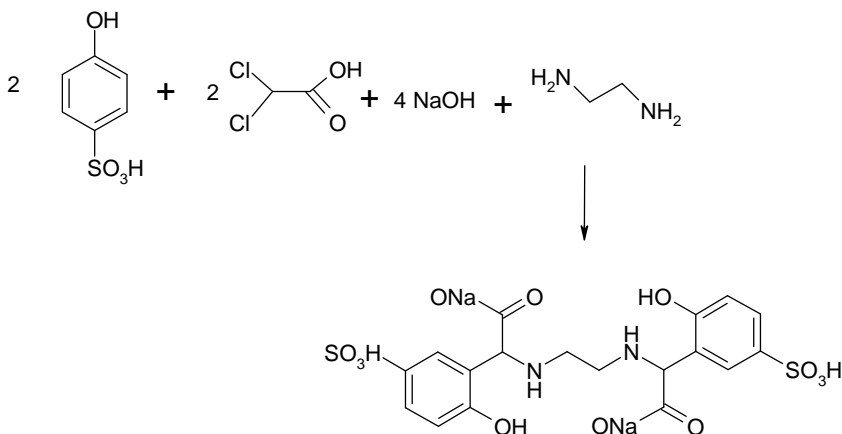


Rys. 2. Równanie reakcji otrzymywania EDDHA (reakcja Mannicha)

Fig. 2. Synthetic route for EDDHA (Mannich reaction)

### EDDHSa

W kolbie umieszczono 0,05 mola kwasu dichlorooctowego oraz hydroksybenzoesulfonowego w niewielkim nadmiarze 1:1,1. Dodawano wodny roztwór wodorotlenku sodu do osiągnięcia pH równego 8,5. Reakcję prowadzono w łaźni lodowej, energicznie mieszając. Następnie dodano 0,008 mola roztworu etylenodiaminy i mieszaninę ogrzewano przez 24 godziny w temperaturze ok. 90°C w refluksie.



Rys. 3. Równanie reakcji otrzymywania EDDHSa (reakcja Mannicha)

Fig. 3. Synthetic route for EDDHSa (Mannich reaction)

Następnie roztwór zakwaszono i przeprowadzono trzykrotną ekstrakcję 30 cm<sup>3</sup> octanem etylu. Kolejno warstwę organiczną pozostawiono w lodówce. Osad odsączono i poddano analizie.

Struktury obu związków zostały potwierdzone klasycznymi metodami analiz (ESI-MS, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR).

### Omówienie wyników badań

W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymano obie substancje chelatujące. Chelator EDDHA otrzymano z wydajnością 45%, a chelator EDDHSA z wydajnością 36%.

W przypadku EDDHA konieczne jest zastosowanie 20-krotnego nadmiaru fenolu w celu zwiększenia stereoselektywności syntezy, co dodatkowo zwiększa koszty produkcji. W końcowym etapie konieczna jest ekstrakcja eterem dietylowym w celu usunięcia nadmiaru fitotoksycznego fenolu z układu.

EDDHSA nie występuje w postaci izomerów, pozycja *para* zablokowana jest przez grupę sulfonową. Zastosowano niewielki nadmiar kwasu hydroksybenzoesulfonowego w stosunku do kwasu dichlorooctowego (1,1:1). Usunięcie substratu nie jest konieczne. Na widmie MS obserwuje się pik pochodzący od nieprzereagowanego substratu. Synteza ta wymaga kolejnych prób, zmiany temperatury, w jakiej prowadzona była reakcja, czasu oraz nadmiarów zastosowanych reagentów.

### Wnioski

Celem pracy było przeprowadzenie wstępnych prób otrzymania chelatorów wykorzystywanych w przemyśle nawozowym. Chelaty FeEDDHA oraz FeEDDHSA ze względu na stabilizację mikroelementów w szerokim zakresie pH znajdują coraz szersze zastosowanie w rolnictwie. Związki te produkowane są jedynie na rynku azjatyckim, dlatego tak ważne jest opracowanie metody syntezy, która pozwoliłaby uzyskać czysty konkurencyjny produkt.

Przeprowadzone syntezy pozwoliły otrzymać obie substancje chelatujące. Wydajność obu reakcji jest niska. Reakcja ta wymaga przeprowadzenia kolejnych prób, w których zostaną zmienione parametry reakcji.

### Literatura

- [1] Hoffmann J, Hoffmann K. Nawozy mikroelementowe. *Przem Chem.* 2006;8-9:827-830.
- [2] Fagria NK, Filho MP, Moreira A, Guimaraes CM. Foliar fertilization of crop plants. *J Plant Nutr.* 2009;32(6):1044-1064. DOI: 10.1080/01904160902872826.
- [3] Shuman LM. Micronutrient fertilizers. *J Crop Prod.* 1997;1(2):165-195. DOI: 10.1300/J144v01n02\_07.
- [4] Regulation (EC) No 2003/2003 of the European Parliament and of the Council of 13 October 2003 relating to fertilisers. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:304:0001:0194:en:PDF> (data dostępu 4.07.2016).
- [5] Oviedo C, Rodriguez J. EDTA: The chelating agent under environmental scrutiny, *Quim Nova.* 2003;6:901-905. DOI: 10.1590/S0100-40422003000600020.
- [6] Commission Regulation (EC) No 2076/2004 of 3 December 2004 adapting for the first time Annex I of Regulation (EC) No 2003/2003 of the European Parliament and of the Council relating to fertilisers (EDDHSA and triple superphosphate). <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32004R2076&from=PL>, data dostępu 4.07.2016.

- [7] Hernandez-Apaolaza L, Lucena JJ. Influence of irradiation time and solution concentration on the photo chemical degradation of EDDHA/Fe<sup>3+</sup>: effect of its photodecomposition products on soybean growth. *J Sci Food Agric.* 2011;91(11):2024-2030. DOI:10.1002/jsfa.4414.
- [8] Molassiotis AN, Dimassi K, Therios I, Diamantidis G. Fe-EDDHA promotes rooting of rootstock GF-677. *Biologia Plantarum.* 2003;47:141-144. DOI: 10.1023/A:1027309705022.
- [9] Schankeveld WDC, Reichwein AM. The behavior of EDDHA isomers in soils as influenced by soil properties. *Plant Soil.* 2007;290:85-102. DOI: 10.1007/s11104-006-9135-y.
- [10] Hernandez-Apaolaza L, Garcia-Marco S, Nadal P, Lucna J, Sierra M, Gomez-Gallego M, et al. Structure and fertilizer properties of byproducts formed in the synthesis of EDDHA. *J Agric Food Chem.* 2006;54:4355-4363. DOI: 10.1021/jf0605749.
- [11] Pierre De R, Evrard A, Weckman A. Patent WO 2004050583 A1, 2004.
- [12] Dexter M. Cranston RI. Patent US 2824128, 1958.

## MANNICH REACTION APPLICATION TO OBTAIN THE FERTILIZER CHELATES

Department of Technology and Chemical Processes and Department of Organic Chemistry  
Chemistry Faculty, Wrocław University of Science and Technology

**Abstract:** The population growth caused an increase in agriculture, which led to the impoverishment of the soil in macro- and microelements. Micronutrients are assimilated by plants in small amounts, however, are a factor in determining the size and quality of crops. They serve as biochemical, and their replacement by other elements is impossible. Micronutrient fertilizers industry has developed relatively recently. The production of fertilizers is essential to ensure the effectiveness of assimilated, and minimize the adverse impact on the environment. Increasingly, micronutrients are applied in the form of chelates, which are characterized by high stability. The compounds belonging to the group aminopolycarboxylic compounds are used in the production of micronutrients liquid fertilizer. Still most commonly used substance is the disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA). Literature reports indicate poor biodegradability of this compound. Still looking for new compounds whose distribution does not have a negative impact on the environment. It is also important that the trace element chelator stabilized in a wide pH range. The aim of this study was to obtain aminopolycarboxylic compounds using Mannich reaction. One-step this reaction and the availability of substrates is a big advantage this reaction. This synthesis has a large application potential.

**Keywords:** chelate, micronutrients, liquid fertilizers, Mannich reaction