

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Izomery kwasu *N,N'*-di(2-hydroksybenzyl)-etylenodiamino-*N,N'*-diocetowego i aplikacja ich chelatów mikroelementowych w nawożeniu doglebowym

Joanna Stegient-Nowicka

Podczas syntezy kwasu *N,N'*-di(2-hydroksybenzylowego)etylenodiamino-*N,N'*-diocetowego (HBED) metodą opartą na reakcji Mannicha otrzymuje się trzy izomery tj. *o,o*-HBED, *o,p*-HBED i *p,p*-HBED, przy czym tym najbardziej pożądanym jest izomer *o,o*-HBED. Jak dotąd w literaturze dostępne są informacje dotyczące właściwości fizykochemicznych i możliwości aplikacyjnych tylko dla *o,o*-HBED.

Biorąc to pod uwagę, przeprowadzono syntezę izomerów *o,p*-HBED i *p,p*-HBED. Strukturę otrzymanych związków potwierdzono za pomocą technik spektroskopowych ^1H i ^{13}C NMR, FTIR oraz HPLC MS. Określono również czystość otrzymanych izomerów.

Metodą miareczkowania potencjometrycznego wyznaczono sześć stałych protonowania dla każdego z trzech izomerów. Dla izomeru *o,o*-HBED porównano uzyskane wartości z literaturowymi, otrzymując dobrą zgodność. Dodatkowo w celu wyznaczenia najwyższych stałych protonowania wykonano pomiary spektrofotometryczne.

W etapie badań prowadzonych metodą miareczkowania potencjometrycznego określono wartości stałych trwałości chelatów wybranych metali o znaczeniu agronomicznym Ca(II), Fe(II), Fe(III), Mg(II), Mn(II) i Zn(II) z izomerami HBED. Na podstawie uzyskanych danych wyznaczono:

- warunkowe stałe trwałości,
- energię swobodną Gibbsa,
- przeprowadzono symulację komputerową (VisualMinteq3.1) zachowania się otrzymanych chelatów w roztworach nawozowych. Zastosowanie symulacji komputerowej pozwala na dokładne odzwierciedlenie procesów zachodzących w roztworach nawozowych, które oprócz chelatów mogą zawierać również inne jony (siarczany, fosforany, kationy metali). Wyniki uzyskane dla chelatów izomerów HBED porównano z tymi dla komercyjnie dostępnych chelatów (EDDHA, EDTA).

- obliczono potencjał redoks w układach Fe(II) / Fe(III) wybrany ligand. Współczynnik ten obrazuje tendencję chelatów żelaza do ulegania reakcjom redoks np. pod wpływem światła (fotolabilność).

Wykonano analizę spektrofotometryczną UV-Vis dla chelatów Fe(III) i Cu(II) izomerów HBED w zależności od pH. Dodatkowo dla analizowanych chelatów żelaza przeprowadzono badania FTIR. Uzyskane wyniki pozwoliły na określenie możliwego sposobu koordynacji tworzących się chelatów.

Opracowano metodę analityczną z wykorzystaniem wysoko sprawnej chromatografii cieczerwowej (HPLC) pozwalające na identyfikację oraz ilościowe oznaczenie chelatów Fe(III) izomerów *o,p*- i *p,p*-HBED. Parametry (temperatura, szybkość przepływu, skład fazy ruchomej) dobrano w taki sposób aby uzyskać jak najlepsze rozdzielanie dla sygnałów pochodzących od badanych chelatów żelaza(III) z izomerami HBED.

Podjęto badania stabilności w roztworze wodnym, w zależności od pH, chelatów mikroelementowych (Cu, Fe, Mn, Zn) izomerów *o,o*-, *o,p*- i *p,p*-HBED i porównano je z komercyjnie dostępnymi związkami Fe(III)-EDDHA oraz chelatami EDTA z wybranymi metalami (Cu, Fe, Mn, Zn).

Przeprowadzono analizę stabilności chelatów Fe(II) i Fe(III) izomerów HBED jako źródła żelaza w celu niwelowania jego niedoborów w roztworach nawozowych wykorzystywanych w hydroponice (roztwory Hoaglanda).

Wykonano testy stabilności chelatów żelaza izomerów *o,o*-, *o,p*- i *p,p*-HBED w glebie alkalicznej. W celach porównawczych analogiczne testy przeprowadzono dla komercyjnych chelatów Fe(III)-EDDHA i Fe(III)-EDTA.

Sprawdzono zdolność rozpuszczania tlenków żelaza obecnych w glebie przez czynniki chelatujące jakimi są izomery HBED. Wykonano badania na trzech modelowych tlenkach, które mogą występować w glebach o wysokim pH tj. getyt, magnetyt i amorficzny wodorotlenek żelaza(III). Sprawdzono również czy izomery HBED w obecności innych związków zawartych w glebach alkalicznych będą zdolne do utworzenia chelatów żelaza.

Przeprowadzono doświadczenie biologiczne na roślinach – soi (*Glycine max* (L.) Merrill) odmiana Obelix, w których zastosowano dwa rodzaje gleb alkalicznych. W badaniach uwzględniono dwa stężenia żelaza wprowadzanego do gleby (1,25 i 2,5 mg Fe/kg gleby).

Badania na roślinach przeprowadzono również w warunkach hydroponicznych (roztwór nawozowy Hoaglanda). Skuteczność chelatów Fe(III) z izomerami HBED w niwelowaniu niedoborów żelaza w roślinach porównano z dostępnymi na rynku Fe(III)-EDDHA i Fe(III)-EDTA.

W trakcie prowadzenia doświadczeń roślinnych mierzono SPAD Indeks (stopień zazielenienia liści), oznaczono stężenie mikro- i makroelementów oraz zawartość chlorofilu w najmłodszych piętach roślin.