

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP CÁC NHÓM CHỨC OXAZOL VÀ IMIDAZOL TỪ DẦU THỰC VẬT VIỆT NAM BẰNG HỆ XÚC TÁC RUTHENIUM-TIN VÀ PALADIUM-TIN

Mã số đề tài: 511-101

Tên chủ nhiệm đề tài: **PGS.TS. HỒ SƠN LÂM**

Cơ quan công tác: Phân viện khoa học vật liệu tại TPHCM

Địa chỉ liên lạc: Số 1. Mạc Đĩnh Chi, Q1, TPHCM

+Điện thoại: 84.8.8243507

Thành viên tham gia: TS. Lê Việt Tiến, TS. Trần Thanh Lương, KS. Lê Thị Hòa, KS. Phạm Thanh Hà, Th.S. Nguyễn Hoàng Hải, Th.S. Lê Thị Thanh Xuân, CN. Trần Hồng Trang, CN. Đặng Nguyễn Phương Thảo.

1. Tóm tắt mục đích, nội dung nghiên cứu

Các nhóm chức của 2-alkylbenzoxazol và 2-alkyl-benzimidazol được tổng hợp trên cơ sở phản ứng trùng hợp giữa o-aminophenol (hay o-phenylendiamin) với sự tham gia của SnC_2 như là xúc tác. Phản ứng tiến hành trong autoclave ở nhiệt độ 180°C , trong điều kiện khuấy liên tục trong 10 giờ. Hiệu suất và thành phần sản phẩm được xác định bằng các phương pháp phân tích hóa lý như GC và GCMS

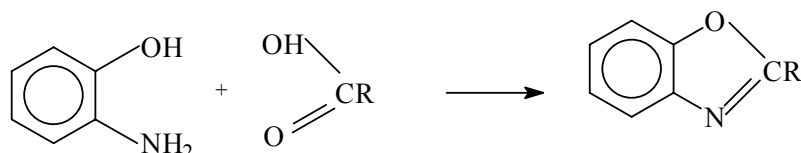
2. Kết quả nghiên cứu của đề tài về mặt khoa học

2.1. OXAZOL và các đồng đẳng của nó

Các hợp chất có cấu trúc dạng OXAZOL đóng một vai trò rất quan trọng trong tổng hợp hữu cơ, đặc biệt trong tổng hợp các chất có hoạt tính sinh học và Hoá màu. Trong gần 10 năm trở lại đây, trên tất cả các tạp chí thế giới có liên quan đến vấn đề này, có khoảng 20 công trình được công bố, chủ yếu dùng xúc tác Rutenium Chloride, phức Rutenium Chloride, Triphenylphosphine($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$), hay dùng công nghệ Microwaver với những tần số khác nhau.

Trên cơ sở thực tế của Việt nam, là một nước có nguồn dầu thực vật phong phú và chưa sử dụng hết tiềm năng to lớn đó, chúng tôi cho rằng tổng hợp nhóm chức OXAZOL từ O-aminophenol và các đồng đẳng của axit hữu cơ sẽ tạo khả năng ứng dụng một cách hiệu quả nguồn hợp chất thiên nhiên này để nâng cao giá trị kinh tế của nó. Do các phức của các kim loại quý như Rutenium rất đắt nên nghiên cứu để thay thế bằng những xúc tác khác như SnCl_2 , là một chất rất thông dụng, rẻ tiền là một vấn đề có ý nghĩa kinh tế và khoa học.

Phản ứng giữa O-aminophenol và các dạng axit cacboxylic mạch thẳng do chúng tôi tiến hành với sự tham gia của xúc tác SnCl_2 được biểu diễn theo công thức dưới đây:



Tổng các chất tham gia phản ứng và sản phẩm tạo thành cũng như hiệu suất sản phẩm thu được sau phản ứng, được liệt kê trong bảng dưới đây:

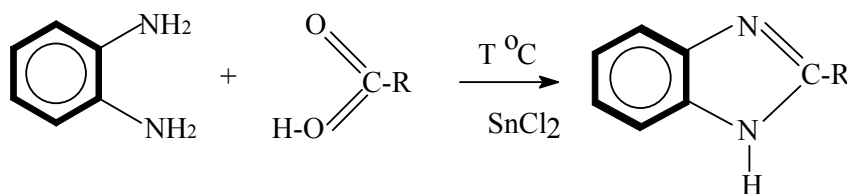
STT	Chất tham gia phản ứng 1	Chất tham gia phản ứng 2	Tên sản phẩm	Hiệu suất SP (ma.%)
1	O -amino-Phenol	Axit Benzoic	2-Phenylbenzoxazol	98
2	O -amino-Phenol	Axit Propionic	2-Ethylbenzoxazol	65
3	O -amino-Phenol	Axit Butyric	2-Propylbenzoxazol	70
4	O -amino-Phenol	Axit Amylic	2-Butylbenzoxazol	75
5	O-amino-Phenol	Axit Hexaoic	2-Pentylbenzoxazol	45,5
6	O-amino-Phenol	Axit Heptanoic	2-Hexylbenzoxazol	30
7	O-amino-Phenol	Axit Octanoic	2-Heptylbenzoxazol	27
8	O-amino-Phenol	Axit Nonanoic	2-Octylbenzoxazol	29

Sản phẩm được phân tích bằng IR, GCMS. Đang tiếp tục làm sạch để phân tích MNR

2.2. IMIDAZOL và các đồng đẳng của nó

Nghiên cứu để tổng hợp Benzimidazol và các đồng đẳng của nó từ lâu vẫn là một vấn đề lý thú trong nghiên cứu tổng hợp hữu cơ cơ bản. Nhiều phương pháp để tổng hợp Benzimidazol và các đồng đẳng của nó đã được công bố trên các tạp chí khoa học.

Phản ứng giữa O-Phenylendiamin và Carboxylic Axit do chúng tôi tiến hành với sự tham gia của xúc tác SnCl₂ được biểu diễn theo công thức sau:



R = (C₂-C₉) Carboxylic Axit và Axit Benzoic.

Tổng các chất tham gia phản ứng và sản phẩm rắn tạo thành cũng như hiệu suất sản phẩm rắn thu được sau phản ứng được liệt kê trong bảng dưới đây. Các sản phẩm rắn chủ yếu là các hợp chất 2-alkylbenzimidazol:

STT	Chất tham gia phản ứng 1	Chất tham gia phản ứng 2	Tên sản phẩm	Hiệu suất SP (ma.%)
1	O-Phenylen-diamin	Axit Benzoic	2-Phenylbenzimidazol	67,8
2	O-Phenylen-diamin	Axit Etanoic	2-Metylbenzimidazol	59,5
3	O-Phenylen-diamin	Axit Propionic	2-Etylylbenzimidazol	56,1
4	O-Phenylen-diamin	Axit Butyric	2-Propylbenzimidazol	51,5
5	O-Phenylen-diamin	Axit Amylic	2-Butylbenzimidazol	40,2
6	O-Phenylen-diamin	2-Metyl Propionic	2-Isopropylbenzimidazol	46,7
7	O-Phenylen-diamin	Axit Hexanoic	2-Pentylbenzimidazol	19,5
8	O-Phenylen-diamin	Axit Heptanoic	2-Hexylbenzimidazol	14,0
9	O-Phenylen-diamin	Axit Oktanoic	2-Heptylbenzimidazol	11,0
10	O-Phenylen-diamin	Axit Nonanoic	2-Octylbenzimidazol	9,7

Sản phẩm được phân tích bằng IR, GCMS và tiếp tục làm sạch để phân tích MNR

Như vậy, qua theo dõi các tài liệu đã được công bố trên thế giới trong gần 20 năm qua, có thể rút ra mấy nhận xét về ý nghĩa khoa học của những nghiên cứu mà chúng tôi đã tiến hành trong ba năm qua, như sau:

1. Oxazol, Imidazol và các đồng đẳng của nó luôn được sự quan tâm của các nhà nghiên cứu tổng hợp hữu cơ. Điều này nói lên tầm quan trọng của các hợp chất này trong thực tiễn, cũng như vai trò nghiên cứu bản chất các phản ứng tạo ra chúng có giá trị lý thuyết rất lớn.
2. Hầu hết các tác giả đều sử dụng O-Phenylendiamin và O-aminophenol làm nguyên liệu cơ bản cho tổng hợp Imidazol và Oxazol. Thành phần thứ 2 tham gia phản ứng thường là Aldehyde hay alcohol. Việc sử dụng các Axit mạch thẳng để làm thành phần thứ hai hầu như chưa có một công trình nghiên cứu nào, ngoại trừ việc sử dụng Axit Benzoic để tổng hợp 2-Phenylbenzimidazol và 2-Phenylbenzoxazol
3. Chưa có công trình nào sử dụng SnCl₂ làm xúc tác cho tổng hợp Imidazol, Oxazol và các đồng đẳng của chúng.
4. Chưa có công trình nào sử dụng axit cacboxylic mạch thẳng(hoặc iso) làm thành phần thứ 2 của nguyên liệu cho phản ứng.

3. Ý nghĩa thực tiễn và hiệu quả ứng dụng thực tiễn

– Việc tổng hợp các 2-alkylbenzoxazol và 2-alkylbenzimidazol bằng xúc tác SnCl₂ cho phép tiếp tục nghiên cứu tổng hợp các POLYOXAZOL và POLYIMIDAZOL, là những polyme có khả năng tự phân hủy sinh học, đồng thời, với việc nghiên cứu cấu trúc nano cũng như cấu trúc phân tử của nó, có thể tạo ra những hệ polyme có nhiều giá trị sử dụng. Dự kiến các bước nghiên cứu tiếp theo này sẽ được thực hiện trong giai đoạn 2004-2005.

– Qua các kết quả nghiên cứu trên, có thể thấy rằng, việc sử dụng xúc tác SnCl₂ trong quá trình tổng hợp OXAZOL và IMIDAZOL sẽ góp phần giảm giá thành sản phẩm.

4. Kết quả đào tạo sau đại học

Thạc sỹ: số đã bảo vệ: 01
Tiến sỹ: số đã bảo vệ: 00

5. Sản phẩm khoa học đã hoàn thành:

5.1. Các công trình đã công bố trong các tạp chí khoa học Quốc tế

Son lam Ho, Chan SiK Cho, Dong Tak Kim et al: Tin (II) Chloride-Mediated Synthesis of 2-Substituted Benzoxazoles
*J.Heterocyclic Chem...*39,422(2002)

5.2. Các công trình đã công bố trong các tạp chí khoa học Quốc gia

- [1]. Hồ Sơn Lâm và các tác giả: Tổng hợp 2-alkyl(C₆-C₉)Benzoxazol bằng xúc tác SnCl₂. *Tạp chí Hóa học*, T42(3) Tr.329-331.2004
- [2]. Hồ Sơn Lâm và các tác giả: Nghiên cứu tổng hợp các đồng đẳng 2-alkylbenzimidazol bằng xúc tác SnCl₂. *Tạp chí Hóa học* T42(4),Tr.415-418,2004
- [3]. Hồ Sơn Lâm và các tác giả: Nghiên cứu sự hình thành các sản phẩm phụ trong quá trình tổng hợp 2-alkylbenzimidazol và 2-alkylbenzoxazol bằng xúc tác SnCl₂. *Tạp chí Hóa học*, T43(1) Tr. 14-18,2005

5.3. Các báo cáo khoa học tại hội nghị Quốc gia

Hồ Sơn Lâm và các tác giả: Tổng hợp OXAZOL bằng xúc tác SnCl₂. *Hội nghị khoa học và công nghệ hóa hữu cơ toàn quốc lần II, Hà nội tháng 12-2001*

RUTHENIUM-TIN AND PALADIUM-TIN-SYSTEM CATALYZED SYNTHESIS OF OXAZOLE AND IMIDAZOLE DERIVATIVES FROM VIETNAMESE VEGETABLE OILS

ABSTRACT

2-Substituted benzoxazol (or 2-Substituted benzimidazol) is synthesized by condensation of o-aminophenol (or o-phenylenediamine) and derivatives of carboxylic acid with SnCl₂ as condensing reagent. The reaction was refluxed with equivalent weight of dioxan in stainless steel autoclave for 10 hours with stirring at 180°C. The yields and the reaction products with GC and GCMS was studied.