

TỔNG HỢP CÁC HỢP CHẤT THƠM VÀ CÁC HỢP CHẤT HOẠT ĐỘNG SINH HỌC TỪ DẦU THẦU DẦU

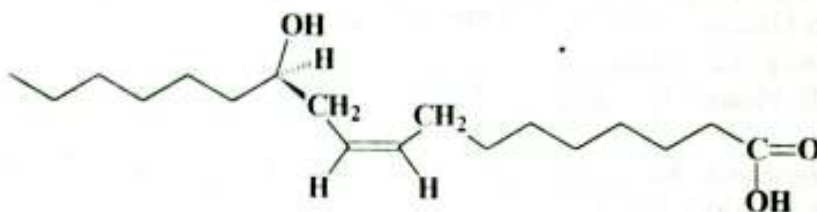
Bùi Quang Thuật, Phan Thị Sửu - Viện Công nghiệp Thực phẩm
Józef Kula - Đại học Bách khoa Łódź, Ba lan

Synthesis of odorous and bioactive compounds from castor oil

Castor oil is considered as cheap and available material for synthesizing odorous and bioactive substances. Basing on the ozonolysis product of commercial castor oil we obtained some valuable odorous compounds such as: (R)- γ -decalactone, (R)- δ -undecalactone, diacetate (R)-1,4-decandiol... Moreover, we tested anti-microbiological activities of selected compounds obtained from castor oil.

1. Mở đầu

Dầu thầu dầu là một trong những dầu công nghiệp quan trọng nhất, nó có thể sử dụng được trực tiếp (ở dạng liên kết glyxerit) hoặc gián tiếp (khi đã qua các biến đổi hoá học) ở trong rất nhiều lĩnh vực công nghiệp và đời sống (1). Trong những năm gần đây, dầu thầu dầu được xem như là một nguồn nguyên liệu rẻ tiền và dễ kiếm cho tổng hợp hữu cơ, đặc biệt là các hợp chất thơm hoạt động quang học và sinh học (2). Dầu thầu dầu chứa tới 80-90% axit ricinoleic hay còn gọi là axit (R,Z)-12-hydroxy-9-octadecadienoic (3). Axit này được cấu tạo từ bộ khung gồm 18 nguyên tử cacbon với một liên kết đôi ở giữa nguyên tử cacbon số 9 và số 10, một nhóm hydroxyl gắn với nguyên tử cacbon số 12 và với một trung tâm bất đối xứng ở nguyên tử cacbon số 12.



Axit ricinoleic hay axit (R,Z)-12-hydroxy-9-octadecadienoic

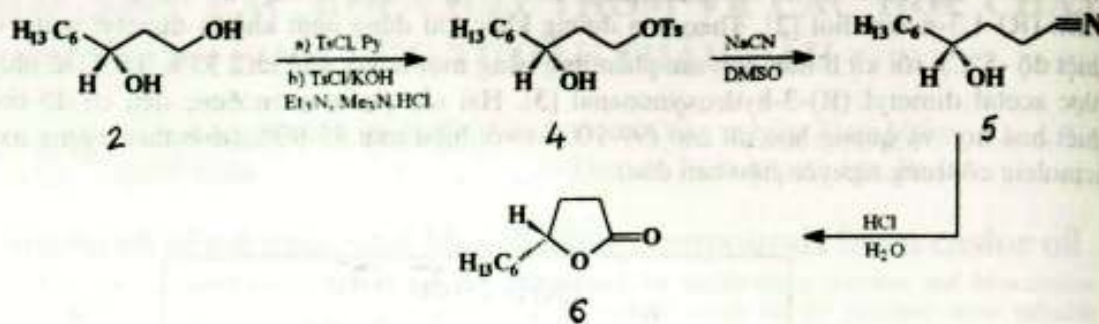
Chính những đặc tính quý báu của axit ricinoleic đã tạo nên những đặc tính hoá lý và giá trị sử dụng cao cho dầu thầu dầu. Hầu hết các hợp chất hữu cơ mà chúng tôi nhận được từ dầu thầu dầu đều có hoạt tính quang học và sinh học, chúng rất có giá trị cho công nghiệp tổng hợp chất thơm, công nghiệp thực phẩm, mỹ phẩm và dược phẩm.

2. Kết quả và thảo luận

Dầu thầu dầu chứa 80-85% axit ricinoleic được sử dụng làm nguyên liệu để tổng hợp các hợp chất thơm và các hợp chất hoạt động sinh học theo sơ đồ 1

2.1. Tổng hợp các bán sản phẩm đa năng

Hai bán sản phẩm quan trọng nhất mà chúng tôi nhận được từ dầu thầu dầu là: (R)-1,3-nonandiol [2] và acetal dimetyl (R)-3-hydroxynonanal [3]. Hai hợp chất này là những chất định hương có khả năng chống vi sinh vật cao, rất hữu ích cho các tổ hợp hương liệu đồng thời là những cơ chất đa năng để tổng hợp các hợp chất thơm hoạt động quang học và sinh học có giá trị cao. Chúng là sản phẩm của quá trình ozon hoá dầu thầu dầu trong metanol ở nhiệt độ

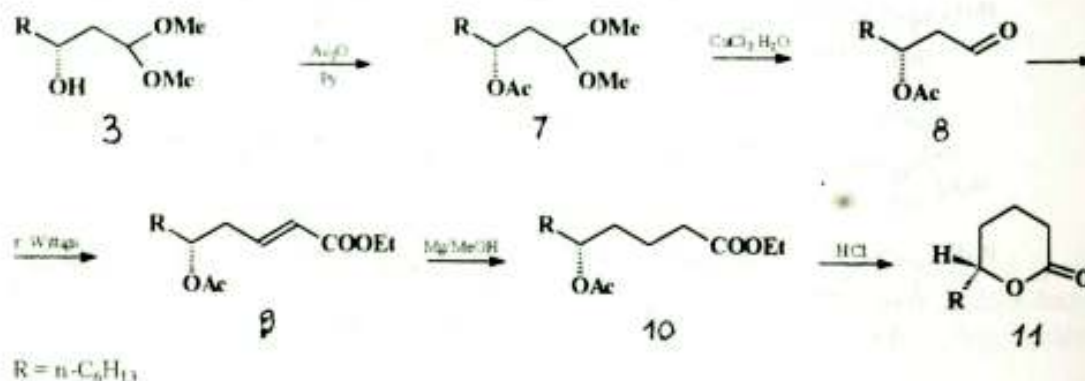


Sơ đồ 2. Tổng hợp (R)- γ -decalacton 6 từ (R)-1,3-nonandiol 2

Giai đoạn quan trọng nhất của quá trình này là tosylat hoá có chọn lọc nhóm hydroxyl bậc một của diol **2** thành tosylat **4** nhờ sự tác nhân của tosyl chlorid với sự có mặt của một lượng lớn pyridin. Tosylat **4** nhận được kém bền nhiệt nên không qua giai đoạn cất chân không mà được chuyển hoá luôn thành nitril **5**, rồi được thủy phân và lacton hoá cho sản phẩm lacton **6** với độ tinh khiết hoá học và quang học cao. Hiệu suất của toàn bộ quá trình này đạt trên 50%.

2.3. Tổng hợp (R)- δ -undecalacton

(R)- δ -undecalacton [**11**] có mùi rất mạnh đặc trưng của sữa và mùi dứa, được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp hương liệu. Cho tới nay, trên thế giới chưa có qui trình sản xuất loại chất thơm này ở qui mô lớn mà chỉ tổng hợp được ở phòng thí nghiệm với qui trình phức tạp và hiệu suất thấp. Trong quá trình chuyển hoá gồm 5 giai đoạn chúng tôi đã nhận được lacton **11** từ acetal **3** (sơ đồ 3).



Sơ đồ 3. Thu nhận (R)- δ -undecalacton **11** từ acetal dimetyl (R)-3-hydroxynonanal **3**

Giai đoạn chìa khoá cho quá trình tổng hợp này là phản ứng Wittig để mở rộng mạch carbon thêm hai nguyên tử carbon. Trong phân tử aldehyd **8** sự có mặt của nhóm acetoxyl nằm ở vị trí β đòi hỏi điều kiện phản ứng phải ôn hoà sao cho vẫn tạo điều kiện tốt cho tác nhân nucleofil - Ylid tấn công vào nguyên tử carbon của nhóm cacboxyl nhưng không gây ra sự tách ra khỏi phân tử của nhóm acetoxyl. Ở đây, chúng tôi sử dụng tác nhân Ylid bền vững - carboetoxymetylenephosphoran triphenyl (được tổng hợp theo qui trình của Denney và Ross (5)) với sự có mặt silicagel trong dung môi hexan. Dieste chưa bão hoà **9** nhận được từ phản ứng Wittig được đem bão hoà liên kết đôi thành disete **10**, rồi được lacton hoá cho ta sản phẩm lacton **11** với độ tinh khiết hoá học và quang học khá cao. Hiệu suất toàn bộ quá trình tổng hợp này đạt khoảng 30%.

2.4. Tổng hợp các hợp chất thơm khác

Ngoài các chất trên, từ dầu thầu dầu chúng tôi còn nhận được nhiều hợp chất khác có giá trị về mùi thơm, về tính định hương và về khả năng hoạt động sinh học. Đó là các dieste hoặc mônôeste nhận được khi acetyl hoá (R)-1,3-nonanandiol hay (R)-1,4-decadiol mà trong đó chất có mùi thơm giá trị nhất là diacetate (R)-1,4-decandiol [16] (Có mùi rất mạnh, bền, hấp dẫn của hoa, gần giống mùi của nerolidol).

Ngoài ra, từ sản phẩm phụ của quá trình ozon hoá dầu thầu dầu - axit 9-hydroxynonanoic chúng tôi đã nhận được một chuỗi các este của axit 8-nonenoic có mùi thơm hoa quả, đặc biệt là etyl 8-nonenoat có mùi dứa rất mạnh.

2.5. Kiểm tra khả năng chống vi sinh vật của một số hợp tổng hợp được từ dầu thầu dầu

Từ các tài liệu khoa học cho biết rằng các hợp chất dễ bay hơi ngoài khả năng cho ít hay nhiều hương thơm chúng còn có khả năng chống vi sinh vật và được sử dụng làm chất bảo quản cho mỹ phẩm. Ví dụ 1,3-nonandiol được dùng làm chất bảo quản cho kem và sữa rửa mặt với hàm lượng 0,2-5,0% (6,7,8). Vì vậy, chúng tôi tiến hành kiểm tra khả năng chống vi sinh vật của một số chất chúng tôi nhận được từ dầu thầu dầu như: acetal dimetyl (R)-3-hydroxynonanal [3], acetal dimetyl (R)-3-acetoxynonanal [7] và diacetat (R)-1,3-nonandiol [13]. Đó là những hợp chất chứa hai nhóm oxy phân cực nên có thể tan tốt trong dầu và tan một phần đáng kể trong nước. Chúng tôi kiểm tra đặc tính chống vi sinh vật của các chất trên đối với *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Candida albicans* và *Penicillium expansum*. Các vi sinh vật trên được cấy vào các canh trường có chứa các chất cần kiểm tra với các nồng độ khác nhau. Việc xác định khả năng của các chất (phụ thuộc vào nồng độ) kìm hãm sự phát triển đối với từng chủng vi sinh vật dựa vào sự so sánh với các mẫu trắng kiểm chứng. Từ kết quả thực nghiệm có thể rút ra kết luận:

- Cả ba chất 3,7 và 13 đều có khả năng tiêu diệt hoàn toàn các vi sinh vật trên (ngoại trừ *Penicillium expansum*) với nồng độ 0,2-1,0%.
- Trong số ba chất thử hợp chất acetal dimetyl (R)-3-acetoxynonanal [7] có đặc tính chống vi sinh vật tốt nhất. Ở nồng độ 0,1-0,2% nó có thể tiêu diệt hoàn toàn vi khuẩn Gram (+): *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*.

3. Kết luận

Từ dầu thầu dầu dựa vào phản ứng ozon hoá chúng tôi đã tổng hợp được các hợp chất có giá trị mùi thơm cao như: (R)- γ -decalactone, (R)- δ -undecalactone, diacetate (R)-1,4-decandiol và khoảng 20 hợp chất thơm khác có hoạt tính quang học và sinh học, có thể sử dụng tốt trong công nghiệp Thực phẩm, Mỹ phẩm và Dược phẩm. Tất cả các chất thu nhận được đều được kiểm tra và xác nhận bằng các phép phân tích: Phân tích nguyên tố, phổ hồng ngoại IR, phổ ^1H NMR, ^{13}C NMR, phổ MS ...

Tài liệu tham khảo

1. F. C. Naughton; *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 1974, **51**, 65
2. Józef Kula, Thuat Bui Quang; *Tetrahedron Asymmetry* 2000, **11**, 943
3. C.Borch-Jensen, B. Jensen, K. Mathiasen; *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 1997, **74**, 277.
4. A. Bernreuther et al; *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1990, **119**, 299
5. D. B. Denny, S. T. Ross, *J. Org. Chem.* 1962, **27**, 998.
6. T. Beurele, W. Z. Schwab, *Lebensm. Unters. Forsch.* 1996, **205**, 215
7. D. Kavvadias et al. *J. Agric. Food Chem.* 1999, **47**, 5178
8. Patent US 3970759 (1976).