

# NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP CHẤT KÍCH THÍCH SINH TRƯỞNG CÂY TRỒNG ETYL 1-NAPHTYLAXETAT CÓ HOẠT TÍNH SINH HỌC CAO, THÂN THIỆN MÔI TRƯỜNG

HOÀNG THANH ĐỨC, ĐINH VĂN KHA, ĐINH VĂN NAM, DƯƠNG THỊ HÀNG

## 1. MỞ ĐẦU

Hiện nay trong nông nghiệp, việc sử dụng các chất kích thích sinh trưởng cây trồng có hoạt tính sinh học cao, ít độc hại với con người và môi trường rất được quan tâm.

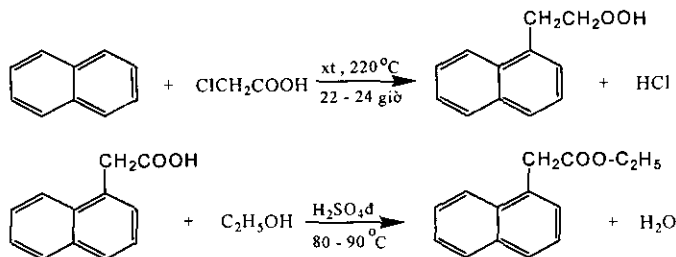
Etyl 1-naphtylaxetat hay còn gọi là tipoff, là một este hooc môn sinh trưởng cây trồng (Homo Logation Via Ynolate anions), một dẫn xuất este của axit  $\alpha$ -naphtylaxetic. Là chất kích thích sinh trưởng cây trồng có hoạt tính sinh học cao, tác dụng với nhiều loại cây ăn quả, ít độc hại với người, động vật và môi trường [1 - 3]. Etyl 1-naphtylaxetat được sử dụng để kích thích tăng trưởng cho cây táo, đào, lê, mận, nho, cà chua, dưa chuột, cam, quýt và một số cây khác [2, 3]. Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu "*tổng hợp chất kích thích sinh trưởng cây trồng etyl 1-naphtylaxetat*" từ những nguyên liệu sẵn có rẻ tiền, phù hợp với điều kiện ở nước ta.

## 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ THỰC NGHIỆM

### 2.1. Phương pháp tổng hợp etyl 1-naphtylaxetat

Etyl 1-naphtylaxetat có thể được tổng hợp theo một số phương pháp, tuy nhiên để tổng hợp được etyl 1-naphtylaxetat với hiệu suất, chất lượng cao. Chúng tôi đã nghiên cứu tổng hợp etyl 1-naphtylaxetat theo một phương pháp thuận tiện nhất, đi từ chất đầu là naphtalen và một số hóa chất dễ kiếm khác.

Quá trình tổng hợp etyl 1-naphtylaxetat được tiến hành qua hai bước: bước một từ naphtalen cho phản ứng với axit monocloaxetic để tạo thành 1-naphtylaxetic axit hay còn gọi là  $\alpha$ -naphtylaxetic axit [4]. Bước hai tiến hành este hóa 1-naphtylaxetic axit bằng etanol tuyệt đối có xúc tác là axit  $H_2SO_4$  đặc, sẽ thu được etyl 1-naphtylaxetat [5, 6]. Phản ứng diễn ra như sau:



### 2.2. Tổng hợp etyl 1-naphtylaxetat

#### 2.2.1. Tổng hợp 1-naphtylaxetic axit

1-naphtylaxetic axit được tổng hợp từ naphtalen và axit monocloaxetic, sử dụng xúc tác là oxit sắt  $Fe_2O_3$  và muối KBr ở nhiệt độ 200 đến 220°C, trong thời gian từ 22 đến 24 giờ. Hỗn hợp phản ứng được hòa tan bằng dung dịch xút 10%, sau đó lọc bỏ naphtalen dư và axit hóa dịch lọc bằng axit HCl đặc để thu lấy sản phẩm 1-naphtylaxetic axit ở dạng kết tủa trắng. Lọc rửa và kết tinh lại sản phẩm trong nước nóng được axit hóa bằng axit HCl tới pH = 4 - 5.

### 2.2.2. Tổng hợp etyl 1-naphtylaxetat

Cho vào bình phản ứng có lắp sinh hàn tách nước 186 g (1 mol) axit 1-naphtylaxetic, 250 ml benzen, 10 ml axit  $H_2SO_4$  đặc và lượng etanol cần khảo sát. Đun sôi phản ứng trong thời gian 10 đến 12 giờ, sau đó cho vào phản ứng 300 - 400 ml nước khuấy đều và chuyển hỗn hợp phản ứng sang phễu chiết, tách bỏ lớp nước phía dưới. Dùng dietyl ete chiết sản phẩm còn lẫn ở phần nước tách ra, rửa sản phẩm vài lần bằng dung dịch  $NaHCO_3$  và rửa lại bằng nước sạch cho đến khi hết môi trường axit. Làm khô sản phẩm bằng canxi clorua khan, cất loại dung môi ở áp suất thường sau đó cất lấy sản phẩm dưới áp suất thấp, ở nhiệt độ sôi 158 - 160°C/3 mmHg hay ở nhiệt độ sôi 176 - 178°C/11 mmHg.

### 2.4. Thử nghiệm hoạt tính sinh học của etyl 1-naphtylaxetat

Thử nghiệm tính kích thích phát triển rễ của etyl 1-naphtylaxetat cho cành bưởi triết, cành hoa giấy. Thử nghiệm tính kích thích trổ hoa, đậu hoa và chống rụng quả non cho cây táo, cây cà chua và thử nghiệm khả năng kích thích nảy mầm ở hạt đỗ xanh.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Tổng hợp etyl 1-naphtylaxetat

#### 3.1.1. Tổng hợp axit 1-naphtylaxetic

\*Khảo sát ảnh hưởng của lượng naphtalen và axit monocloaxetic

Bảng 3.1 kết quả thực nghiệm khảo sát tỉ lệ naphtalen và axit monocloaxetic

STN	Tỉ lệ lượng Naphtalen : axit cloaxetic (mol)	Nhiệt độ phản ứng (t° C)	Thời gian phản ứng (giờ)	Hiệu suất phản ứng (%)
1	2,5 : 1	200 - 220°C	24 giờ	52,0
2	3,0 : 1	200 - 220°C	24 giờ	56,0
3	3,5 : 1	200 - 220°C	24 giờ	59,0
4	<b>3,8 : 1</b>	<b>200 - 220°C</b>	<b>24 giờ</b>	<b>62,5</b>
5	4,0 : 1	200 - 220°C	24 giờ	62,5
6	4,5 : 1	200 - 220°C	24 giờ	61,5

Hiệu suất của phản ứng ngưng tụ naphtalen với axit monocloaxetic phụ thuộc rất nhiều vào tỉ lệ chất phản ứng và thời gian phản ứng. Khảo sát lượng naphtalen cho phản ứng nhằm tìm ra tỉ lệ thích

hợp giữa naphtalen và axit monocloaxetic để phản ứng cho hiệu suất cao nhất. Kết quả khảo sát đã thu được: khi thực hiện phản ứng với tỉ lệ mol giữa naphtalen và axit monocloaxetic là 3,8:1 mol, thì hiệu suất phản ứng cao nhất 62,5%. Nếu dùng ít hoặc nhiều naphtalen hơn, hiệu suất không cao hơn (bảng 3.1).

*\*Khảo sát xác định thời gian phản ứng*

Khảo sát thời gian phản ứng nhằm tìm ra thời gian cần thiết để hiệu suất phản ứng đạt cao nhất, đã xác định được với thời gian 24 giờ hiệu suất phản ứng đạt cao nhất. Nếu kéo dài thời gian phản ứng hơn nữa hiệu suất không tăng (bảng 3.2).

*Bảng 3.2. Kết quả khảo sát thời gian phản ứng tổng hợp axit 1-naphtylaxetic*

STN	Lượng chất phản ứng (mol)		Nhiệt độ phản ứng (t° C)	Thời gian phản ứng (giờ)	Hiệu suất phản ứng (%)
	naphtalen	Axit cloaxetic			
1	3,8	1	200 – 220°C	20	54,5
2	3,8	1	200 – 220°C	22	57,0
3	3,8	1	200 – 220°C	23	60,0
<b>4</b>	<b>3,8</b>	<b>1</b>	<b>200 – 220°C</b>	<b>24</b>	<b>62,5</b>
5	3,8	1	200 – 220°C	25	62,5
6	3,8	1	200 – 220°C	27	62,0

Như vậy phản ứng tổng hợp 1-naphtylaxetic cho hiệu quả cao nhất khi sử dụng tỉ lệ giữa naphtalen và axit monocloaxetic là 3,8:1 mol, thời gian phản ứng là 24 giờ.

*3.1.2. Tổng hợp etyl 1-naphtylaxetat*

*Bảng 3.3. Kết quả thực nghiệm xác định lượng etanol và 1-naphtylaxetic cho phản ứng*

STN	Lượng chất phản ứng		Thời gian phản ứng (giờ)	Lượng nước tách ra (ml)	Hiệu suất phản ứng (%)
	1-naphtylaxetic (mol)	Etanol (mol)			
1	1	1,5	12	19,0	83,0
2	1	2,0	12	21,0	87,0
3	1	2,5	12	24,0	88,5
<b>4</b>	<b>1</b>	<b>3,0</b>	<b>12</b>	<b>26,5</b>	<b>91,6</b>
5	1	3,5	12	26,5	91,5
6	1	4,0	12	26,5	91,5

Chúng tôi đã tiến hành este hóa 1-naphtylaxetic axit tổng hợp được, bằng etanol tuyệt đối, sử dụng axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đặc làm xúc tác. Để loại nước sinh ra trong quá trình phản ứng nhằm tạo điều kiện cho phản ứng luôn chuyển dịch theo chiều thuận. Chúng tôi đã sử dụng benzen làm

dung môi cho phản ứng, benzen có tác dụng tạo hỗn hợp sôi đẳng phí với cồn và nước sinh ra trong phản ứng, do vậy nước liên tục được tách ra khỏi phản ứng.

Khảo sát xác định tỉ lệ lượng etanol và axit 1-naphtylaxetic cho phản ứng đã thu được với tỉ lệ lượng etanol và axit 1-naphtylaxetic là 3:1 mol thì hiệu suất phản ứng đạt cao nhất 91,6% (bảng 3.3).

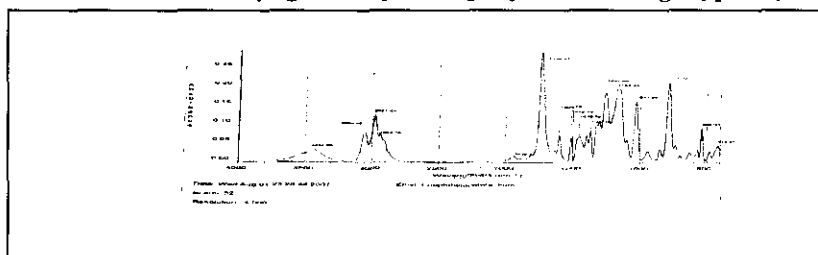
Khảo sát thời gian phản ứng nhằm tìm ra thời gian cần thiết nhất cho phản ứng đạt hiệu suất cao nhất, đã cho kết quả với thời gian 12 giờ hiệu suất phản ứng đạt cao nhất (bảng 3.4).

*Bảng 3.4. Khảo sát thời gian phản ứng tổng hợp etyl 1-naphtylaxetat*

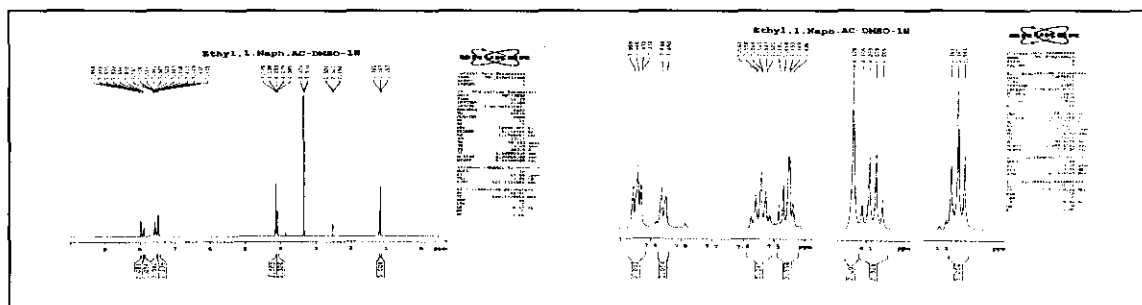
STN	Lượng chất phản ứng		Thời gian phản ứng (giờ)	Lượng nước tách ra (ml)	Hiệu suất phản ứng (%)
	1-naphtylaxetic (mol)	Etanol (mol)			
1	1	3	8	17,6	85,5
2	1	3	9	19,0	87,0
3	1	3	10	20,0	89,5
4	1	3	12	26,5	91,6
5	1	3	14	27,5	91,5
6	1	3	15	27,5	91,6

\* Với phương pháp tổng này chúng tôi đã tổng hợp được etyl 1-naphtylaxetat đạt hiệu suất 91,6%. Các số liệu được dùng cho phản ứng là: 3,8 mol naphthalen với 1 mol axit mono cloaxetic trong thời gian phản ứng 24 giờ và 3 mol etanol với 1 mol 1-naphtylaxetic trong thời gian phản ứng là 12 giờ. Hàm lượng của etyl 1-naphtylaxetat đạt 97%.

### 3.3. Xác định cấu trúc và hàm lượng của etyl 1-naphtylaxetat tổng hợp được



*Hình 3.5 phổ hồng ngoại của etyl 1-naphtylaxetat*



*Hình 3.6. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân <sup>1</sup>H của etyl 1-naphtylaxetat*

Phổ hồng ngoại của sản phẩm etyl 1-naphtylaxetat cho đỉnh hấp thụ đặc trưng của nhóm C=O trong liên kết este ở số sóng  $V_{C=O} = 1730 \text{ cm}^{-1}$ . Các đỉnh hấp thụ của liên kết trong vòng thơm naphthalen  $V_{C=C}$ :  $1604,2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1512,7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1449,7 \text{ cm}^{-1}$ , và các đỉnh hấp thụ đặc trưng của nhóm  $\text{CH}_3$  và  $\text{CH}_2$  trong phân tử ở số sóng  $V_{C-H} = 2981 \text{ cm}^{-1}$  hình 3.5.

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân  $^1\text{H}$  và  $^{13}\text{C}$  cho số nguyên tử hydro và số nguyên tử cacbon trong phân tử đều là 14. Độ chuyển dịch hóa học và tương tác spin giữa các nguyên tử thể hiện đúng cấu tạo của phân tử etyl 1-naphtylaxetat. hình 3.6.

Sắc kí lỏng khối phổ LC-MS cho tín hiệu của  $(\text{M}+\text{H})^+ = 215$ , đã thể hiện đúng khối lượng phân tử của etyl 1-naphtylaxetat, kết quả sắc kí cho hàm lượng etyl 1-naphtylaxetat bằng 97,6%.

### 3.4. Thử nghiệm hoạt tính kích thích sinh trưởng cây trồng

Kết quả thử nghiệm đã cho thấy khả năng kích thích phát triển rễ của etyl 1-naphtyl axetat là rất cao, mặc dù các cây bưởi, hoa giấy đều là những cây khi chiết, giâm cành rất khó ra rễ, nhưng khi được phun etyl 1-naphtylaxetat đã ra rất nhiều rễ (bảng 3.7).

Bảng 3.7. Kết quả thử nghiệm tính kích thích sinh trưởng rễ cây của etyl 1-naphtylaxetat

TT	Loại cây thử nghiệm	Nồng độ chất kích thích (ppm)	Thời gian thử nghiệm (ngày)	Số rễ sau khi chiết, giâm cành		
				Rễ non	Rễ bánh tẻ	Rễ già
1	Cành bưởi chiết	0	45	3	0	4
		300	45	10	6	19
		500	45	11	9	24
2	Cành hoa giấy	0	42	0	0	0
		300	42	0	5	15
		500	42	6	3	9

Bảng 3.8. Kết quả thử nghiệm tính kích thích đậu quả, chống rụng quả non của etyl-1-naphtylaxetat

TT	Loại cây thử nghiệm	Nồng độ chất kích thích (ppm)	Số lần phun	Thời gian thử nghiệm (ngày)	Tác dụng
1	Cây táo	0	-	15	- Cây phát triển bình thường, rụng nhiều hoa, quả non, số lượng quả ít
		100	2	15	- Lá xanh, nhiều hoa, đậu khá nhiều quả, quả non ít rụng
		300	2	15	- Có chồi non, lá xanh, hoa nhiều, đậu nhiều quả, không rụng quả non.
2	Cây cà chua	0	-	25	- Cây phát triển bình thường, hoa ít, rụng nhiều hoa và quả non
		100	2	25	- Lá xanh, nụ, hoa nhiều, đậu quả nhiều, quả non rụng ít.
		300	2	25	- Lá xanh, có chồi non, hoa nở nhiều, quả đậu nhiều, không rụng quả non, quả đều, số quả nhiều

Về khả năng kích thích đậu quả, chống rụng quả non cũng chứng tỏ rằng etyl 1-naphtylaxetat là chất kích thích sinh trưởng cây trồng có hoạt tính sinh học cao. ở nồng độ 100 ppm đã có tác dụng làm tăng sự đậu quả, hạn chế rụng quả non cho táo và cà chua, ở nồng độ 300 tác dụng kích thích là rõ nhất (bảng 3.8).

Thử nghiệm khả năng kích thích nảy mầm ở các hạt đỗ xanh của etyl-1-naphtyl axetat và  $\alpha$ -naphtylaxetic ở cùng nồng độ 30 mg/l, đã cho kết quả tỉ lệ nảy mầm ở hạt đỗ xanh với etyl 1-naphtylaxetat cao hơn so với  $\alpha$ -naphtylaxetic 5,4 và 1,2% sau 24 và 36 giờ ủ mầm. So với mẫu đối chứng không dùng chất kích thích, tỉ lệ này cao hơn 13,6 và 11,2% sau 24 và 36 giờ ủ mầm (bảng 3.9).

Bảng 3.9. Kết quả thử nghiệm kích thích nảy mầm hạt đỗ xanh

Chất kích thích	Nồng độ (mg/l)	Số hạt nảy mầm trung bình trên tổng số 30 hạt			
		Sau 24 giờ		Sau 36 giờ	
		số hạt nảy mầm	% so với đối chứng	số hạt nảy mầm	% so với đối chứng
Nước cất (đối chứng)	0	24,33	100	26,66	100
$\alpha$ -naphtylaxetic( $\alpha$ -NAA)	30	26,33	108,2	29,33	110
Etyl 1-naphtylaxetat	30	27,66	113,6	29,66	111,2

#### 4. KẾT LUẬN

Xác lập được phương pháp tổng hợp etyl 1-naphtylaxetat với hiệu suất, chất lượng cao, từ nguyên liệu đầu là naphthalen.

Kết quả phân tích xác định cấu trúc và hàm lượng của etyl 1-naphtylaxetat tổng hợp được, đã khẳng định đúng cấu trúc và hàm lượng của etyl 1-naphtylaxetat như dự kiến.

Kết quả thử nghiệm hoạt tính kích thích sinh trưởng cây trồng của etyl 1-naphtyl axetat tổng hợp được, cho hoạt tính sinh học cao đối với nhiều loại cây.

Etyl 1-naphtylaxetat có hoạt tính sinh học cao, có độc tính thấp, là chất kích thích sinh trưởng cây trồng khá an toàn cho con người và môi trường trong quá trình sử dụng.

Lời cảm ơn. Các tác giả xin chân thành cảm ơn Bộ Công thương đã cấp kinh phí cho việc thực hiện công trình này.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Douglas Hartley - The Agrochemical Handbook, 2Ed. London, 1987.
2. Dictionary of organic compounds, Vol. 4, New York-London-Toronto, 1982.
3. L. J. Audus - Plant growth Substance, Vol.1, Leonard Hill, London, 1972.
4. Yoshiro Ogata and Jino, Ishiguro - Preparation of  $\alpha$ -Naphthalenacetic acid by the condensation of Naphthalene with Chloroacetic acid, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 4302.