NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP, XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC VÀ KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG CỦA 4,4'-AZOBIS(4-CYANOVALERIC ACID)

Chu Chiến Hữu*, Phạm Xuân Thạo

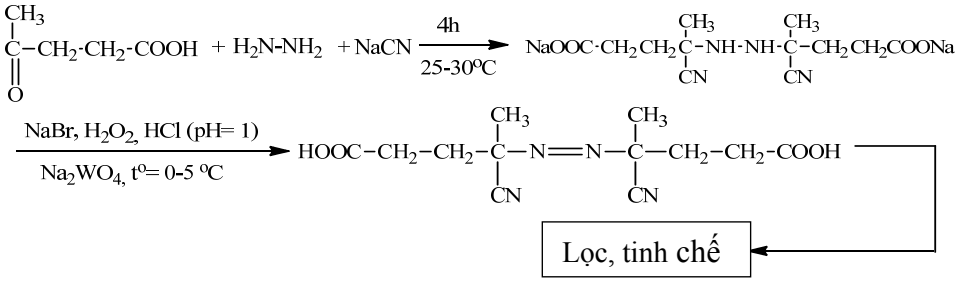
Tóm tắt: *Bài báo trình bày một số kết quả nghiên cứu để tổng hợp 4,4-azobis(4-cyanovaleric acid) (ACVA) trong môi trường nước, sử dụng xúc tác natri vonframat. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, khi sử dụng tỷ lệ mol của các cấu tử tham gia phản ứng là: Axit levulinic: NaCN: hydrazin hydrat: Na_2WO_4 = 0,15 : 0,15: 0,075: 0,0015; phản ứng được thực hiện theo 2 giai đoạn: giai đoan đầu tiến hành ở nhiệt độ 25÷30^oC trong thời gian 4 giờ, giai đoan hai tiến hành ở nhiệt độ 0^oC÷5^oC trong thời gian 2 giờ trong môi trường pH= 1 sẽ thu được ACVA với hiệu suất lên đến 89,57% và độ tinh khiết đạt 98,7%.*

Từ khóa: Chất khơi mào gốc tự do; Hợp chất azo; 4,4-azobis(4- cyanovaleric acid).

1. MỞ ĐẦU

Cao su butadien acrylonitril có chứa nhóm cacboxyl đầu mạch và chứa 10% nhóm acrylonitril (BAC-10) được dùng làm chất kết dính trong chế tạo thỏi thuốc phóng rắn hỗn hợp của một số loại tên lửa. BAC-10 được trùng hợp từ 2 nguyên liệu đầu chính là : 1,3-butadien, acrylonitril và dùng 4,4-azobis(4 cyanovaleric acid) (ACVA) làm chất khơi mào, đồng thời cũng đóng vai trò là chất tạo ra các nhóm chức cacboxyl đầu mạch của copolyme tạo thành [1]. Đây chính là đặc điểm quan trọng nhất tạo ra tính chất nổi trội của chất kết dính BAC-10 so với các chất kết dính khác đã được sử dụng để chế tạo nhiên liệu tên lửa rắn hỗn hợp. Tuy nhiên, 4,4-azobis(4 cyanovaleric acid) (ACVA) là loại hóa chất không có sẵn ở thị trường trong nước, rất khó nhập khẩu. Trong nước chưa có đơn vị nào nghiên cứu sản xuất loại hóa chất này. Do đó, vấn đề nghiên cứu tổng hợp chất khơi mào 4,4-azobis(4 cyanovaleric acid) là có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao.

Người ta sử dụng một vài phương pháp để tổng hợp ACVA [2]. Hầu hết các phương pháp đều sử dụng nguyên liệu đầu là axít 4-oxopentanoic hoặc natri oxopentanoat, axit xyanhidric hoặc muối của nó, hydrazin hydrat hoặc hydrazin sulfat… các phản ứng có thể được tiến hành trong môi trường nước hoặc hỗn hợp nước-axeton [2],[3]. Bằng việc sử dụng các hệ oxy hóa khác nhau, các chất xúc tiến khác nhau có thể thu được sản phẩm cũng như hiệu suất phản ứng khác nhau. Các công bố trên thế giới đến thời điểm này cho thấy các phần lớn các phương pháp tổng hợp ACVA đều sử dụng khí Clo làm chất oxy hóa [2],[3],[4]. Khí clo dư sau quá trình tổng hợp ACVA gây ảnh hưởng xấu đến môi trường, tốn kém chi phí xử lý và tiềm ẩn nhiều nguy hiểm cho người sản xuất.



Bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu tổng hợp ACVA trong môi trường nước sử dụng xúc tác Na_2WO_4. Phản ứng tổng hợp ACVA xảy ra theo hai giai đoạn chính:

Giai đoan đầu tiến hành ở nhiệt độ 25÷30^oC trong thời gian 4 giờ. Ở giai đoạn này xảy ra hai phản ứng liên tiếp nhau: axit 4-oxopentanoic tác dụng với muối xyanua natri và hydrazin hydrat tạo thành sản phẩm trung gian dạng hydrazo.

Giai đoạn hai là oxi hóa sản phẩm trung gian hydrazo để tạo thành ACVA. Giai đoạn này là giai đoạn quan trọng nhất ảnh hưởng đến tốc độ và chất lượng của ACVA tạo thành. Các yếu tố chính ảnh hưởng đến phản ứng ở giai đoạn hai này bao gồm: độ pH, nhiệt độ, thời gian phản ứng và đặc biệt là tỷ lệ xúc tác và đây cũng là những nội dung nghiên cứu chính của bài báo này.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất thí nghiệm

Các hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu là:
- Axit levunilic $C_5H_8O_3$ 98%, Merck;
- Natri cynua NaCN 96%, Merck;
- Natri tungstat $Na_2WO_4.2H_2O$ 96%, England;
- Hydrazine hydrate H_4N_2 50 – 60%, Sigma Aldrich;
- Natri bromua NaBr 99%, Merck;
- Axit clohydric HCl 36 – 38%, Merck;
- Nước cất 2 lần.

2.2. Thiết bị

- Máy khuấy từ gia nhiệt IKA C-MAG HS-7
- Cân điện tử: AAA250LE (Thụy Sỹ), độ chính xác 10^{-3} g.
- Bình cầu 3 cổ, dung tích 500 ml.
- Thiết bị phân tích phổ hồng ngoại Bruker Tensor II
- Máy sắc ký lỏng cao áp HPLC Agilent 1100

2.3 Tổng hợp ACVA bằng xác tác Na_2WO_4 trong môi trường nước

a/ Quy trình tổng hợp ACVA

Trong bình cầu có cánh khuấy, sinh hàn hồi lưu, bình nhỏ giọt và nhiệt kế, tiến hành nạp 70ml nước cất, 4g (0,075 mol) hydrazine hydrat 55% và 7,3g (0,15 mol) NaCN ở nhiệt độ phòng. Sau đó nhỏ từ từ vào hỗn hợp phản ứng 17,8g (0,15 mol) axit 4-oxopentanoic 99% và giữ 4 tiếng ở nhiệt độ 25÷30^oC. Sau đó hệ phản ứng được duy trì ở các nhiệt độ: 0^oC÷5^oC; 10 ^oC; 20 ^oC; 30 ^oC; 40 ^oC. Thêm $Na_2WO_4.2H_2O$ theo tỷ lệ % mol tương ứng (0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0) so với axit levulinic**.** Tiếp tục axit hóa hỗn hợp phản ứng bằng HCl đến các giá trị pH = (5,4,3,2,1). Thêm 1,6g (0,015 mol) NaBr rồi tiếp tục nhỏ giọt từ từ 20ml H_2O_2, giữ phản ứng ở các nhiệt độ khảo sát trong vòng (2; 3; 5; 10; 20) giờ ở giai đoạn 2 sau khi đã thêm xúc tác và chất oxy hóa. Sau khi kết thúc phản ứng, đuổi khí dư bằng sục khí Argon. Hỗn hợp có màu vàng nhạt, chất rắn được lọc tách, tinh chế sấy khô đến khối lượng không đổi, thu được bột màu trắng màu trắng. Cân xác định khối lượng sản phẩm tạo thành và hiệu suất của phản ứng.

b/ Phương pháp tinh chế sản phẩm ACVA

Chất rắn thu được sau phản ứng được rửa bằng nước cất đã làm lạnh đến nhiệt độ 5-10^oC từ 3-5 lần, sau đó hòa tan trong dung dịch nước kiềm loãng (NaOH 10%). Khi toàn bộ chất rắn đã tan hết, thêm lượng dung dịch HCl vào dung dịch vừa hòa tan cho đến khi bắt đầu xuất hiện kết tủa trở lại, tiếp tục khuấy trong vòng 30 phút. Kết tủa được đem lọc rửa với nước cất 3-5 lần. Lặp lại quá trình hòa tan và làm kết tủa như trên, chất rắn thu được đem sấy ở áp suất thấp -0,1 MPa ở nhiệt độ 30-40^oC đến khối lượng không đổi.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của độ pH đến thời gian và hiệu suất phản ứng tổng hợp ACVA

Để nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến hiệu suất phản ứng, đã tiến hành thí nghiệm xác định hiệu suất phản ứng thực hiện tại các giá trị pH khác nhau từ 5 đến 1 trong điều kiện

phản ứng được thực hiện ở khoảng nhiệt độ $0^oC \div 5^oC$; tỷ lệ mol của các cấu tử tham gia phản ứng là: Axit levulinic: NaCN: hydrazin hydrat: Na_2WO_4 = 0,15 : 0,15: 0,075: 0,0015. Kết quả thu được thể hiện trên bảng 1 cho thấy, khi môi trường phản ứng có pH=3÷5 ACVA không được tạo thành trong thời gian 20 giờ kể từ khi bổ sung xúc tác và chất oxy hóa. Khi pH =2 thời gian xuất hiện kết tủa là 3 giờ sau khi bổ sung xúc tác và chất oxy hóa, hiệu suất 83,52%, đối với pH ≤ 1 thời gian hình thành kết tủa sau 1 giờ và hiệu suất cao nhất đạt 89,57%.

Bảng 1. *Ảnh hưởng của độ pH đến hiệu suất và thời gian phản ứng.*

Thí nghiệm	pH hệ phản ứng	Thời gian bắt đầu xuất hiện kết tủa (giờ)	Hiệu suất (%)
M1	pH = 5	sau 20 giờ kết tủa không tạo thành	0
M2	pH = 4	sau 20 giờ kết tủa không tạo thành	0
M3	pH = 3	sau 20 giờ kết tủa không tạo thành	0
M4	**pH = 2**	**3**	**83,52**
M5	**pH ≤ 1**	**1**	**89,57**

Trong giai đoạn 2 của phản ứng diễn ra quá trình oxy hóa khử, trong đó H_2O_2 đóng vai trò là chất oxy hóa, sản phẩm trung gian đóng vai trò chất khử.

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow 2H_2O$$

Theo phương trình Nernst về thế oxy hóa khử [5]:

$$E = E_0 + 2,3\frac{RT}{F}.(\log a_{H^+}) = E_0 - 2,3\frac{RT}{F}.pH \quad (1)$$

Trong đó:

E : Thế oxy hóa khử, V
E_0: Thế oxy hóa khử tiêu chuẩn, V
F: hằng số Faraday

Tại nhiệt độ 25^oC:

$$E = E_0 - 0,0592.pH \quad (2)$$

Từ công thức (2) cho thấy rằng, thế oxy hóa khử phụ thuộc vào pH, khi pH càng giảm thì E càng tăng, tính oxy hóa của chất oxy hóa càng mạnh.

Như vậy, đối với phản ứng tổng hợp ACVA cần giá trị pH đủ nhỏ để quá trình oxy hóa sản phẩm trung gian được diễn ra, đồng thời khi pH càng nhỏ thì quá trình oxy hóa diễn ra nhanh và mạnh. Kết quả phản ứng phù hợp với công thức (2), khi pH=1 thời gian phản ứng nhanh hơn, hiệu suất cao hơn so với pH=2.

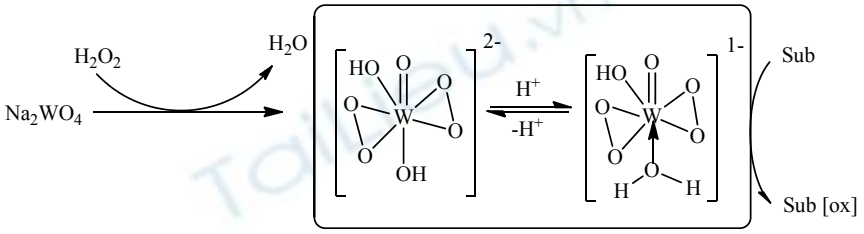
3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng chất xúc tác đến hiệu suất phản ứng

Trong cùng một điều kiện về tỷ lệ mol các chất tham gia phản ứng, ở cùng một điều kiện nhiệt độ ($0^oC \div 5^oC$) và thời gian quá trình oxy hóa 2 giờ, với pH=1, tỷ lệ chất xúc tác tham gia phản ứng khác nhau ảnh hưởng khác nhau đến hiệu suất phản ứng như trình bày ở bảng 2.

Theo kết quả bảng 2 cho thấy, mẫu M8 với tỷ lệ mol Na_2WO_4 bằng 1% so với axít levulinic cho hiệu suất phản ứng cao nhất 88,52%. Khi tỷ lệ mol Na_2WO_4 nhỏ hơn 1% so với axít levulinic, có thể chưa đủ tác động đến chất oxy hóa, làm quá trình oxy hóa diễn ra chậm nên hiệu suất phản ứng thấp, và thể hiện rõ rệt khi quá trình oxy hóa không có sự tham gia của Na_2WO_4 hiệu suất phản ứng chỉ đạt 6,38%. Cơ chế tác động của chất xúc tác được thể hiện như hình 1.

Bảng 2. *Ảnh hưởng của hàm lượng chất xúc tác đến hiệu suất phản ứng.*

Thí nghiệm	NaCN (mol)	hydrazin hydrat (mol)	axit levulinic (mol)	Na_2WO_4/ axit levulinic (% mol)	Khối lượng sản phẩm (g)	Hiệu suất (%)
M6	0,15	0,075	0,15	0,0	1,34	6,38
M7	0,15	0,075	0,15	0,5	7,23	34,43
M8	**0,15**	**0,075**	**0,15**	**1,0**	**18,59**	**88,52**
M9	0,15	0,075	0,15	1,5	18,14	86,38
M10	0,15	0,075	0,15	2,0	15,45	73,57
M11	0,15	0,075	0,15	3,0	13,8	65,71



Hình 1. *Cơ chế hoạt động của xúc tác Na_2WO_4 trong quá trình oxy hóa[6,7].*

Ngược lại, khi tăng tỷ lệ mol Na_2WO_4 lớn hơn 1,5% so với axít levulinic thì gây ra hiện tượng tương tác giữa Na_2WO_4 với H_2O_2, NaBr nhanh hơn và mạnh mẽ hơn làm giảm nhanh nồng độ của các chất oxy hóa, dẫn đến giảm lượng ACVA tạo thành. Quan sát hiện tượng phản ứng cho thấy, càng tăng lượng xúc tác Na_2WO_4 (thí nghiệm M10, M11) thì lớp bọt trắng nổi trên mặt dung dịch phản ứng càng dày, quá trình oxy hóa diễn ra mạnh và sinh ra nhiều bọt khí. Như vậy, để quá trình oxy hóa đạt hiệu suất cao nhất thì tỷ lệ mol tối ưu của chất xúc tác Na_2WO_4 là 1% so với axít levulinic (mẫu M8).

3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phản ứng

Điều kiện nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phản ứng được trình bày ở bảng 3

Bảng 3. *Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phản ứng.*

Thí nghiệm	NaCN (mol)	hydrazin hydrat (mol)	axit levulinic (mol)	Nhiệt độ (^oC)	Khối lượng sản phẩm (g)	Hiệu suất (%)
M12	**0,15**	**0,075**	**0,15**	**0-5**	**18,78**	**89,43**
M13	0,15	0,075	0,15	10	18,21	86,714
M14	0,15	0,075	0,15	20	12,54	59,71
M15	0,15	0,075	0,15	30	1,62	7,714
M16	0,15	0,075	0,15	40	0	0

Kết quả cho thấy tại giai đoạn 2 của phản ứng khi tăng nhiệt độ trên 5^oC, hiệu suất phản ứng giảm. Nguyên nhân có thể là do phản ứng ở giai đoạn 2 là phản ứng tỏa nhiệt mạnh trong khi ACVA lại không bền ở môi trường nhiệt độ cao và có chất oxy hóa mạnh. Chính vì vậy mà khi tăng nhiệt độ thì hiệu suất phản ứng có xu hướng giảm và nếu đưa nhiệt độ phản ứng lên 40^oC thì ACVA không được tạo thành. Kết quả thí nghiệm hoàn

toàn phù hợp với phương trình Nernst (1), khi nhiệt độ tăng thì thế oxy hóa khử giảm, dẫn đến quá trình oxy hóa hydrazo diễn ra không mạnh, không hoàn toàn làm hiệu suất phản ứng giảm. Khoảng nhiệt độ thích hợp nhất cho phản ứng này là từ $0^oC \div 5^oC$.

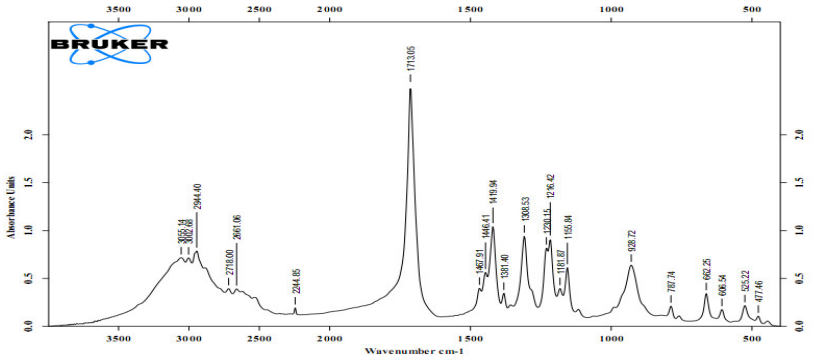
3.4. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất phản ứng

Bảng 4. *Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất phản ứng.*

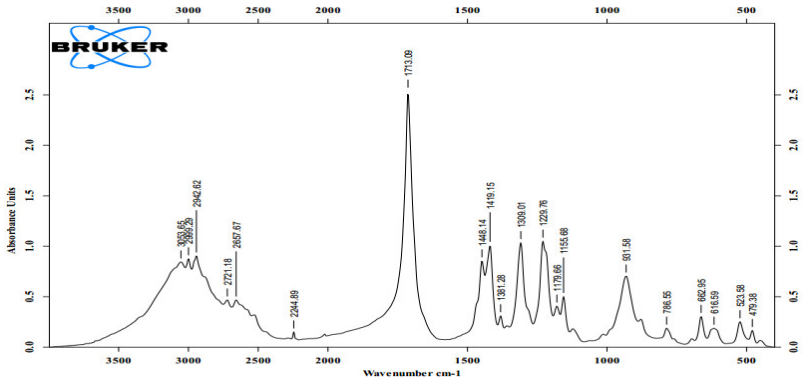
Thí nghiệm	NaCN (mol)	hydrazin hydrat (mol)	axit levulinic (mol)	Thời gian quá trình oxy hóa (giờ)	Khối lượng sản phẩm (g)	Hiệu suất (%)
M17	**0,15**	**0,075**	**0,15**	**2**	**18,56**	**88,38**
M18	0,15	0,075	0,15	3	18,34	87,33
M19	0,15	0,075	0,15	4	18,49	88,04
M20	0,15	0,075	0,15	10	18,12	86,29
M21	0,15	0,075	0,15	20	18,22	86,76

Trong phản ứng tổng hợp ACVA sau khi bổ sung Na_2WO_4, NaBr và H_2O_2 vào hệ phản ứng, sau khoảng 1 giờ kết tủa trắng xuất hiện. Ở thí nghiệm M17, sản phẩm phản ứng được lọc rửa sau 1 giờ kể từ khi kết tủa trắng xuất hiện (thời gian quá trình oxy hóa là 2 giờ). Ở các phản ứng tiếp theo kéo dài quá trình oxy hóa lên 3 giờ, 4 giờ, 10 giờ và 20 giờ cho thấy hiệu suất phản ứng gần như không đổi. Như vậy, đối với thời gian quá trình oxy hóa 2 giờ phản ứng đủ để ACVA được tạo thành với hiệu suất cao nhất.

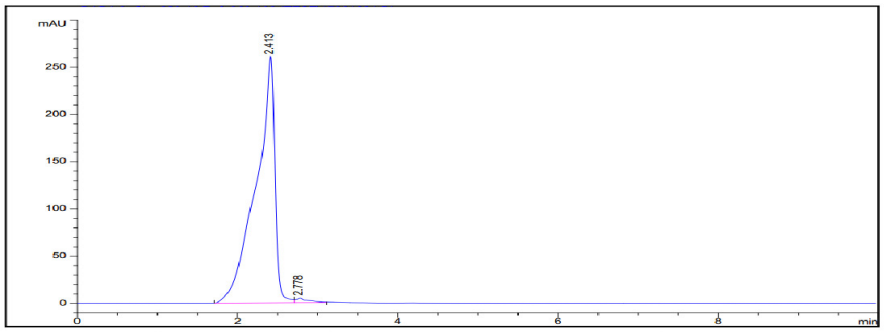
3.5. So sánh kết quả phân tích IR và HPLC giữa ACVA tổng hợp được với mẫu ACVA do nước ngoài sản xuất



Hình 2. *Phổ IR mẫu ACVA-VH.M8.*



Hình 3. *Phổ IR mẫu ACVA-M0 (mẫu chuẩn Sigma-Aldrich).*

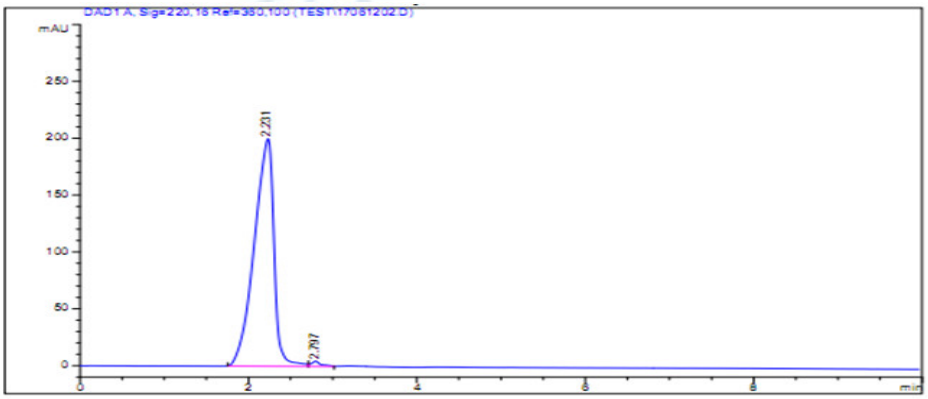


Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	2.413	BV	0.2152	4273.64307	260.72421	98.7268
2	2.778	VB	0.1811	55.11374	5.07294	1.2732

Hình 4. *Kết quả phân tích HPLC của Mẫu ACVA-VH.M8.*

So sánh phổ hồng ngoại của mẫu ACVA-VH.M8 của đề tài (hình 2) và của mẫu ACVA-Sigma- Aldrich (Hình 3) cho thấy chúng gần như trùng hợp hoàn toàn

với nhau. Cụ thể, trên cả hai phổ đều xuất hiện phổ đặc trưng của nhóm CN tại 2244 cm^{-1}, nhóm C=O tại 1713 cm^{-1}, nhóm CH_2 tại 1419 cm^{-1}, nhóm CH_3 tại 1381 cm^{-1}.



Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	2.231	BV	0.2561	3262.18945	200.23204	98.8031
2	2.797	VP	0.1388	39.51785	4.74438	1.1969

Hình 5. *Kết quả phân tích HPLC của Mẫu ACVA-M0 (mẫu chuẩn Sigma-Aldrich).*

Kết quả phân tích HPLC cho thấy mẫu thời gian lưu của mẫu ACVA-VH.M8 của đề tài tương đương với thời gian lưu của mẫu ACVA- Sigma-Aldrich. Kết quả phân tích HPLC cho thấy mẫu ACVA-VH.M8 đạt độ tinh khiết tiêu chuẩn (98,73%).

Các kết quả phân tích IR và HPLC chứng tỏ ACVA do đề tài tổng hợp được trong môi trường nước sử dụng xúc tác Na_2WO_4 đạt được chất lượng tương đương sản phẩm cùng loại do nước ngoài sản xuất.

4. KẾT LUẬN

- Hiệu suất phản ứng tổng hợp chất khơi mào ACVA phụ thuộc nhiều vào điều kiện phản ứng: độ pH, hàm lượng chất xúc tác, nhiệt độ và thời gian phản ứng. Với điều kiện phản ứng pH ≤1, tỷ lệ mol Na_2WO_4 so với a xít levulic là 1%, với nhiệt độ giai đoạn oxy hóa 0^oC-5^oC trong tổng thời gian 6 giờ sẽ thu được ACVA với hiệu suất lên tới 89,57%.

- Kết quả phân tích phổ hồng ngoại và HPLC cho phép khẳng định sản phẩm ACVA do đề tài tổng hợp được đạt chất lượng tương đương mẫu ACVA của hãng Sigma- Aldrich và đạt độ tinh khiết lên tới 98,7%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Alan R. Siebert, Maple Height, Ohio, US Patent 3,285,949 "*Carboxyl- terminated butadiene polymers prepared in tertiary butanol with bis- azocyano acid initiation*" (1966).

[2]. Hidetomo Ashitaka, Kazuya Jinda, Yoshiyuki Miwa, Patent 4,684,717 "*Preparation of azo compounds having carboxyl and cyano groups*"**,** (1987).

[3]. John T. Lai, Deborah S. Filla, Patent US 5,010,177 "*Process for the preparation of an azonitrile dicarboxylic acid intiator in acetone having a low salt and low water content*" (1991).

[4]. John T. Lai, Patent 5,010,178 "*Process for the preparation of mixed azonitrile carboxylic acid initiators*" (1991)

[5]. C. Van Dijk, C. Veeger, "*The effects of pH and Redox Potential on the hydrogen production activity of the hydrogenase from megasphaera elsdenii*", Eur. J. Biochem, **114** (1981), pp. 209-219 (1981).

[6]. Ryoji Noyori, Masao Aoki, Kazuhiko Sato, *"Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide"*, Chem. Commun, (2003), pp. 11977-1986.

[7]. Duarte, T.A.G, "*Sodium tungstate dihydrate*", Rev. Virtual Quim, , **Vol. 5** No.2 (2013), pp. 318-325.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF 4,4'-AZOBIS (4-CYANOVALERIC ACID) IN WATER BY SODIUM TUNGSTAT CATALYST.

This paper presents some research results for the synthesis of 4,4-azobis (4-cyanovaleric acid) (ACVA) in water, using sodium tungstate catalyst. Research results show that when using the molar ratio of the reagents: levulenic acid: NaCN: hydrazine hydrate: Na_2WO_4 = 0.15: 0.15: 0.075: 0.0015; The reaction was carried out in two stages: The first stage was conducted at 25÷30^oC for 4 hours, the second phase was carried out at 0^oC ÷ 5^oC for 2 hours in pH = 1. The ACVA product obtained with 89.57% yeild and 98.7% purity.

Keywords: Free radical initiator; Azo compound; 4,4-azobis (4-cyanovaleric acid).

Nhận bài ngày 29 tháng 6 năm 2018
Hoàn thiện ngày 30 tháng 7 năm 2018
Chấp nhận đăng ngày 11 tháng 12 năm 2018

Địa chỉ: Viện Hóa học – Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự.

* Email: chienhuu62@yahoo.com.vn.