

# Tổng hợp xúc tác dị thể manganese oxide ứng dụng cho phản ứng oxy hóa *p*-hydroxybenzyl alcohol thành *p*-hydroxybenzaldehyde trong không khí

Lê Viết Lâm Anh, Lưu Thị Xuân Thi, Lê Tiến Khoa\*



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, 227 Nguyễn Văn Cừ, Quận 5, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam.

## Liên hệ

**Lê Tiến Khoa**, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, 227 Nguyễn Văn Cừ, Quận 5, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam.

Email: ltkhoa@hcmus.edu.vn

## Lịch sử

- Ngày nhận: 2020-08-21
- Ngày chấp nhận: 2020-12-19
- Ngày đăng: 2021-01-23

DOI :10.32508/stdjns.v5i1.942



## Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



## TÓM TẮT

Nhằm có thể tổng hợp *p*-hydroxybenzaldehyde một cách đơn giản từ *p*-hydroxybenzyl alcohol ở điều kiện khí quyển thường, chúng tôi đã điều chế các hệ xúc tác dị thể manganese oxide bằng phản ứng oxy hóa – khử đơn giản trong dung dịch ở các giá trị pH khác nhau (pH = 2, 4, 6 và 8) rồi tiến hành nung kết tủa thu được trong không khí ở 500°C. Cấu trúc tinh thể, thành phần pha, hình thái hạt và các nhóm chức trên bề mặt xúc tác lần lượt được đánh giá thông qua kỹ thuật nhiễu xạ tia X, kính hiển vi điện tử quét và phổ hồng ngoại biến đổi Fourier. Kết quả thực nghiệm cho thấy các mẫu xúc tác đều có khả năng chuyển hóa hiệu quả *p*-hydroxybenzyl alcohol thành *p*-hydroxybenzaldehyde sau 6 giờ phản ứng. Đặc biệt, pH dung dịch sử dụng trong quá trình điều chế vật liệu được nhận thấy có ảnh hưởng rõ rệt đến đặc tính và hoạt tính của xúc tác. Khi pH tăng từ 2 đến 4, hàm lượng pha tinh thể  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tăng cùng với sự hiện diện ưu thế của các hạt hình que trong thành phần xúc tác, đồng thời lượng Mn trên bề mặt cũng gia tăng. Những yếu tố này được cho là tác nhân giúp nâng cao độ chuyển hóa của xúc tác trong khi độ chọn lọc không thay đổi quá nhiều (70–76%). Nhưng khi pH tăng hơn 4, lượng hạt hình que bị suy giảm cùng với lượng pha  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và lượng Mn trên bề mặt, khiến cho hoạt tính xúc tác giảm dần.

**Từ khoá:** Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, *p*-hydroxybenzaldehyde, *p*-hydroxybenzyl alcohol, phản ứng oxy hóa

## GIỚI THIỆU

Trong suốt một thời gian dài, *p*-hydroxybenzaldehyde (PHB) đã được biết đến rộng rãi như là một trong những hợp chất có giá trị cao trong công nghệ dược liệu, hóa chất nông nghiệp và đặc biệt là trong sản xuất vanilin<sup>1</sup>, hương liệu được sử dụng phổ biến trên thế giới. Bên cạnh đó, PHB còn được sử dụng để điều chế gastrodin (*p*-hydroxymethylphenol- $\beta$ -D-glucoside), một loại thuốc chống viêm, giảm đau, chống thiếu oxygen và tăng cường hệ thống miễn dịch cho sinh vật<sup>2</sup>. Gần đây, thông qua thử nghiệm trên chuột, PHB cũng được nhận thấy có thể đóng vai trò là một chất chống oxy hóa, giảm béo và ức chế dẫn truyền thần kinh hiệu quả<sup>3</sup>. Một lượng lớn dẫn xuất của PHB cũng được chứng minh có thể gây ức chế enzyme tyrosinase, từ đó giúp chữa trị hội chứng rối loạn sắc tố da<sup>4</sup>. Với hàng loạt ứng dụng như đã kể, sản xuất PHB đang dần trở thành một trong những nhu cầu lớn trên thế giới.

Để tổng hợp PHB, nhiều phương pháp đã được cộng đồng khoa học xây dựng, như phương pháp thủy phân muối diazonium<sup>5</sup> hoặc phản ứng Reimer-Tiemann với tiền chất phenol. PHB cũng có thể được điều chế từ *p*-cresol thông qua một loạt phản ứng oxy hóa với

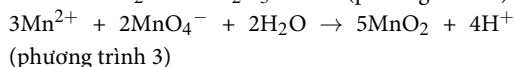
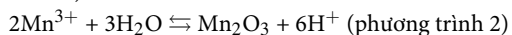
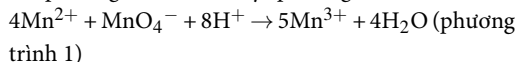
tác nhân oxy hóa là KMnO<sub>4</sub> hay K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>6</sup>. Đáng tiếc, hầu hết những phương pháp này đều có nguy cơ tạo ra các chất thải vô cơ hay hữu cơ độc hại, cũng như đòi hỏi các điều kiện, thiết bị phản ứng phức tạp và tốn kém<sup>7</sup>. Do đó, để có thể tổng hợp PHB theo cách đơn giản và thân thiện với môi trường hơn, một số nhà khoa học đã đề nghị phát triển các hệ vật liệu xúc tác dị thể dựa trên oxide kim loại chuyển tiếp, thí dụ như Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>6</sup> và CuO<sup>8</sup>, vốn có khả năng xúc tác cho phản ứng oxy hóa chọn lọc *p*-cresol thành PHB trong không khí. Trong nhiều vật liệu xúc tác khác nhau, MnO<sub>2</sub> và Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thường xuyên thu hút sự chú ý nhờ giá thành thấp, có độ tùy biến về cấu trúc, hình thái và đặc biệt có hoạt tính xúc tác tốt cho nhiều phản ứng khác nhau<sup>9,10</sup>. Tuy nhiên, qua các tài liệu tham khảo, vẫn chưa có nghiên cứu nào cho đến thời điểm hiện tại ứng dụng các manganese oxygen này vào phản ứng tổng hợp PHB với tác nhân oxy hóa là oxy có sẵn trong không khí. Chính vì vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp xúc tác oxy hóa dị thể dựa trên manganese oxide bằng phương pháp tổng hợp trong dung dịch ở các giá trị pH khác nhau nhằm làm hợp chất xúc tác cho phản ứng oxy hóa *p*-hydroxybenzyl alcohol thành PHB ở khí quyển thường.

**Trích dẫn bài báo này:** Anh L V L, Thi L T X, Khoa L T. Tổng hợp xúc tác dị thể manganese oxide ứng dụng cho phản ứng oxy hóa *p*-hydroxybenzyl alcohol thành *p*-hydroxybenzaldehyde trong không khí. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(1):942-948.

## PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

### Tổng hợp xúc tác

Quy trình tổng hợp xúc tác manganese oxide được thực hiện dựa trên quá trình oxy hóa khử đơn giản giữa các ion  $Mn^{2+}$  và  $MnO_4^-$  trong dung dịch theo các phương trình dưới đây (phương trình 1 – 3).



Cụ thể, 3,78 g  $MnSO_4$  được hòa tan vào nước cất, tạo thành 100 mL dung dịch  $Mn^{2+}$  ( $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Dung dịch này được chỉnh pH đến các giá trị 2, 4, 6, 8 bằng HCl hoặc NaOH. Song song với đó, 11,85 g  $KMnO_4$  cũng được hòa vào nước cất để tạo thành 250 mL dung dịch  $MnO_4^-$  ( $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Sau đó, lượng dung dịch  $MnO_4^-$  được nhỏ từ từ vào dung dịch  $Mn^{2+}$  dưới điều kiện khuấy từ liên tục. Hỗn hợp dung dịch được tiếp tục khuấy từ trong suốt một giờ để thu được kết tủa có màu đen. Kết tủa được lọc, sấy ở  $150^\circ\text{C}$  trong 1 giờ và cuối cùng được nung ở  $500^\circ\text{C}$  trong 6 giờ để thu được sản phẩm xúc tác. Các mẫu xúc tác được ký hiệu là M500pH2, M500pH4, M500pH6 và M500pH8, lần lượt tương ứng với các giá trị pH 2, 4, 6 và 8.

### Phân tích vật liệu xúc tác

Cấu trúc tinh thể và thành phần pha của các mẫu xúc tác được khảo sát thông qua phương pháp XRD trên máy BRUKER XRD-D8 ADVANCE với nguồn bức xạ đơn sắc  $Cu K\alpha$  ( $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ) hoạt động ở 40 kV và 40 mA. Các giản đồ XRD được ghi từ  $10 - 70^\circ$  với bước nhảy  $0,020273^\circ$ . Phần mềm Fullprof 2009 được sử dụng để phân tích hàm lượng các pha tinh thể dựa theo thuật toán Rietveld.

Hình thái bề mặt và kích thước hạt của các mẫu xúc tác được quan sát thông qua ảnh FE-SEM chụp trên máy HITACHI S-4800. Các ảnh được chụp ở độ phóng đại 70k – 80k với thế gia tốc 10 kV. Các nhóm chức và liên kết trên bề mặt mẫu cũng được phân tích thông qua kỹ thuật FTIR với máy BRUKER VERTEX 70, trong đó phổ đồ được ghi ở nhiệt độ phòng với số sóng dao động từ  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ .

### Đánh giá hoạt tính xúc tác chuyển hóa *p*-hydroxybenzyl alcohol thành PHB

Để đánh giá khả năng tổng hợp PHB trong không khí của các mẫu xúc tác manganese oxide, đầu tiên, 1 mmol *p*-hydroxybenzyl alcohol và 0,15 g xúc tác được cho vào một bình cầu đáy tròn dung tích 25 mL, sau đó tiếp tục cho 2 mL toluene vào bình cầu. Toàn bộ

hỗn hợp được lắc đều trong 5 phút, lắp vào hệ đun hoàn lưu và đun ở  $120^\circ\text{C}$  trong 6 giờ. Sau khi kết thúc phản ứng, hệ được để nguội đến nhiệt độ phòng. 40 mL acetone được cho vào bình cầu, xúc tác rắn được lọc tách ra khỏi hệ chất lỏng qua phễu lọc xốp có lớp trợ lọc celite. Thành phần của sản phẩm sau phản ứng được phân tích bằng phương pháp GC-FID trên thiết bị GC-FID Agilent trang bị cột DB-5:  $30 \text{ m} \times 320 \mu\text{m} \times 0,25 \mu\text{m}$ . Độ chuyển hóa và độ chọn lọc PHB được tính toán theo các công thức sau đây:

Độ chuyển hóa (%) =  $(\text{Số mol sản phẩm thu được}) \times 100 / (\text{Số mol sản phẩm theo lý thuyết})$

Độ chọn lọc (%) =  $(\text{Số mol PHB thu được}) \times 100 / (\text{Số mol sản phẩm thu được})$

Sản phẩm mong muốn được tinh chế bằng phương pháp sắc ký cột với hệ giải ly hexane và ethyl acetate ( $6 : 4 \text{ v/v}$ ) và sau đó được xác định cấu trúc bằng phổ cộng hưởng từ hạt nhân  $^1\text{H-NMR}$  và khối phổ ( $(C_7H_6O_2)$ :  $m/z = 122 [M]^+$ , 93, 65, 39). Bảng 1 trình bày dữ liệu phổ Phổ  $^1\text{H-NMR}$ , ở vùng từ trường thấp không thấy xuất hiện tín hiệu proton mũi đơn của nhóm OH vì nhóm này không bị kiểm nối, chỉ xuất hiện tín hiệu cộng hưởng của 1 proton mũi đơn bị giảm chắn bởi nhóm C=O [ $\delta_H$  9,87 (s 1H<sub>d</sub>)], chứng minh rằng trong cấu trúc có một nhóm CHO. Ngoài ra, ở vùng từ trường thấp cũng cho thấy có 2 tín hiệu mũi đôi của 2 loại proton ghép cặp với nhau với hằng số ghép  $J$  là 10,0 Hz [ $\delta_H$  7,81 (d,  $J = 10,0 \text{ Hz}$ , 2H<sub>b</sub>), 6,95 (d,  $J = 10,0 \text{ Hz}$ , 2H<sub>c</sub>)], tương ứng với 2 nhóm proton của vòng benzene. Những kết quả này tương thích với phổ đã công bố<sup>11</sup>.

## KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### Cấu trúc tinh thể và thành phần pha của xúc tác

Giản đồ XRD của các mẫu xúc tác tổng hợp ở các giá trị pH khác nhau được thể hiện trong Hình 1. Tất cả các mẫu đều thể hiện sự hiện diện của hai pha tinh thể, trong đó pha ưu thế trong hầu hết các mẫu là pha  $\alpha$ - $Mn_2O_3$  (nhóm không gian I2\_13, JCPDS No. 31-0825) được đại diện bởi các vạch nhiễu xạ ở  $23,15^\circ$  (mặt 112),  $32,96^\circ$  (mặt 222),  $38,20^\circ$  (mặt 040) và  $55,16^\circ$  (mặt 440). Pha thứ hai được xác định là  $\alpha$ - $MnO_2$  (nhóm không gian I4/m, JCPDS No. 44-0141) đặc trưng bởi các vạch nhiễu xạ ở  $12,76^\circ$  (mặt 110),  $18,08^\circ$  (mặt 200),  $28,76^\circ$  (mặt 310) và  $37,66^\circ$  (mặt 211). Bảng 2 trình bày biến thiên thành phần pha của các mẫu xúc tác khi pH thay đổi. Có thể nhận thấy, khi pH tăng từ 2 lên 4, thành phần pha  $\alpha$ - $Mn_2O_3$  tăng. Tuy nhiên, khi pH được tiếp tục tăng đến 6 và 8, hàm lượng pha  $\alpha$ - $Mn_2O_3$  lại giảm đi, trong khi pha  $\alpha$ - $MnO_2$  dần chiếm phần chủ đạo. Đồng thời, đường

**Bảng 1:** Dữ liệu phổ <sup>1</sup>H-NMR của *p*-hydroxybenzaldehyde trong dung môi CDCl<sub>3</sub>

Stt	Sản phẩm <sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, δ ppm)	Phổ so sánh <sup>11</sup> <sup>1</sup> H-NMR (400 MHz, δ ppm)
1	-	10,60 (s, 1H <sub>d</sub> )
2	9,87 (s, 1H <sub>a</sub> )	9,82 (, 1H <sub>a</sub> )
3	7,81 (d, J = 10,0 Hz, 2H <sub>b</sub> )	7,79 (d, 2H)
4	6,95 (d, J = 10,0 Hz, 2H <sub>c</sub> )	6,96 (d, 2H)

nền của mẫu M500pH8 gỗ ghe và bị nâng cao hơn hẳn các mẫu còn lại, cho thấy mức độ tinh thể hóa giảm khi mẫu được điều chế ở pH cao. Như vậy, việc thay đổi pH có ảnh hưởng rõ ràng đến thành phần pha của các mẫu vật liệu manganese oxide.

**Bảng 2:** Thành phần pha tinh thể của các mẫu xúc tác

Mẫu	% khối lượng	
	α-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α-MnO <sub>2</sub>
M500pH2	60,52	39,48
M500pH4	65,69	34,31
M500pH6	55,70	44,30
M500pH8	33,20	66,80

Hình 2 thể hiện ảnh FE-SEM của các mẫu xúc tác. Theo đó, mẫu M500pH2 (Hình 2a) sở hữu một tập hợp nhiều loại hạt tụ hợp với hình dáng và kích thước khác nhau. Loại hạt dài hình que có độ dài dao động từ 100–1150 nm trong khi loại hạt hình khối đa diện có kích thước khoảng 20–60 nm. Đáng chú ý, khi pH điều chế tăng đến 4 (Hình 2b), chiều dài và rộng của dạng hạt hình que tăng lên đáng kể (khoảng 50 nm × 300 nm). Ngược lại khi pH đạt giá trị 6 (Hình 2c) và 8 (Hình 2d), lượng hạt hình que bị suy giảm mạnh, trong khi dạng hạt hình khối đa diện kích thước nhỏ chiếm đa số. Sự thay đổi lượng hạt hình que này rất tương đồng với sự biến thiên hàm lượng của pha tinh thể α-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong các mẫu, cho thấy nhiều khả năng các hạt hình que lớn thuộc về pha tinh thể α-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> còn các hạt hình khối nhỏ là pha tinh thể α-MnO<sub>2</sub>.

Hình 3 so sánh phổ FTIR của các mẫu xúc tác M500pH2, M500pH4 và M500pH6. Cả 3 mẫu đều có các vùng hấp thụ ở số sóng tương đối giống nhau, trong đó nổi bật là vùng hấp thụ ở khoảng 3377 cm<sup>-1</sup> thuộc về dao động hóa trị của nhóm OH<sup>12</sup> và vùng hấp thụ từ 420 – 720 cm<sup>-1</sup> được cho là thuộc về dao động của liên kết Mn–O trên bề mặt<sup>13,14</sup>. Đặc biệt, vùng hấp thụ thứ hai này bao gồm 2 peak cường độ cao định vị lần lượt tại 578 và 528 cm<sup>-1</sup>. Một cách

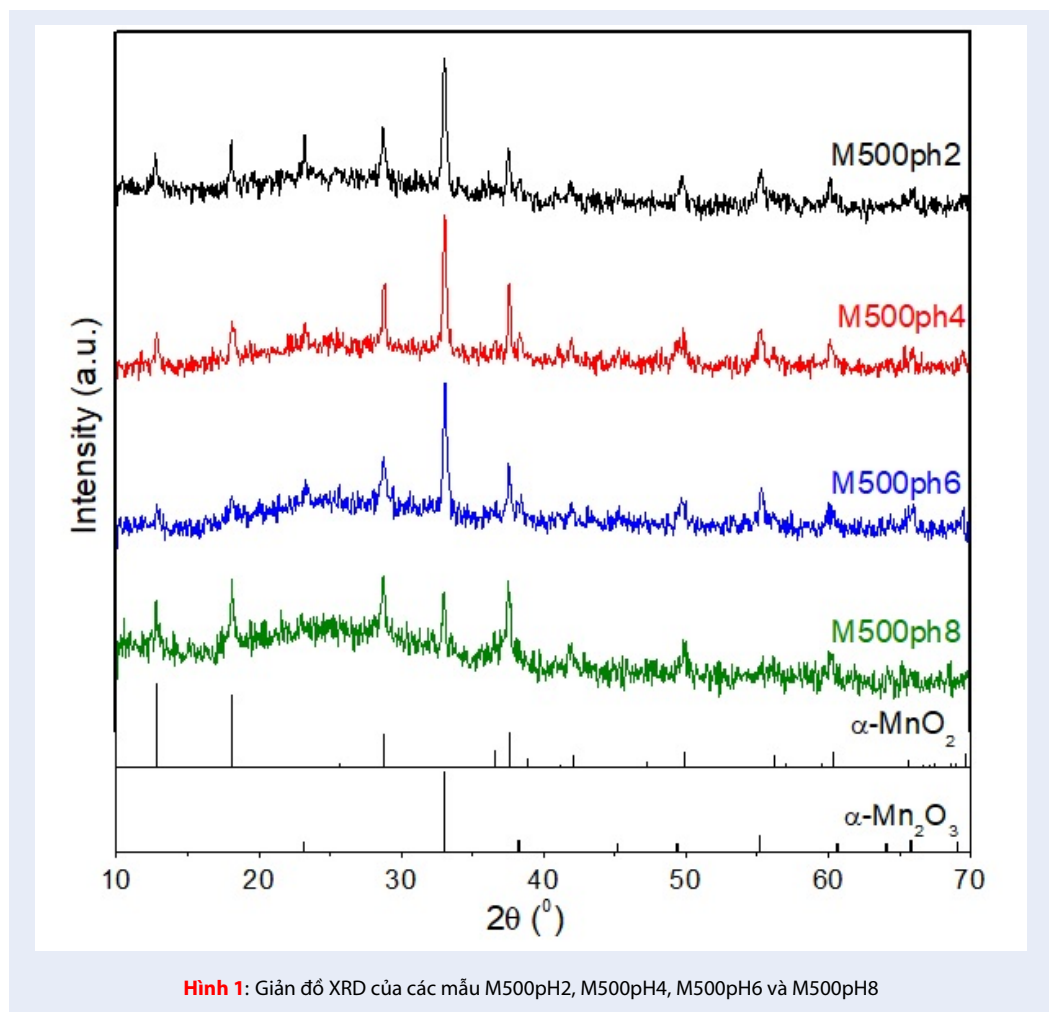
tổng quát, số sóng của các peak trong phổ FTIR tỷ lệ thuận với độ bền liên kết và tỷ lệ nghịch với khối lượng rút gọn của liên kết. Chính vì vậy, peak đầu tiên định vị tại vùng số sóng cao hơn (578 cm<sup>-1</sup>) rất có khả năng tương ứng với dao động của liên kết Mn<sup>4+</sup>–O<sup>2-</sup>, còn peak tại vùng số sóng nhỏ hơn (528 cm<sup>-1</sup>) được dự đoán thuộc về liên kết Mn<sup>3+</sup>–O<sup>2-</sup>, vốn có độ bền liên kết kém hơn liên kết Mn<sup>4+</sup>–O<sup>2-</sup>. Mặc dù vị trí các vùng và peak hấp thụ không khác biệt đáng kể, chúng tôi nhận thấy cường độ của các peak hấp thụ đặc trưng cho liên kết Mn–O có sự thay đổi khi pH điều chế tăng từ 2 đến 4. Cụ thể, mẫu M500pH4 thể hiện peak Mn–O có độ hấp thụ lớn nhất, còn khi pH thay đổi, cường độ hấp thụ của peak trên đều giảm. Điều này gợi ý rằng giữa các mẫu được điều chế ở pH khác nhau, mẫu M500pH4 sở hữu lượng liên kết Mn–O lớn nhất trên bề mặt.

### Hoạt tính xúc tác tổng hợp PHB

Hoạt tính xúc tác của các mẫu manganese oxide cho phản ứng oxy hóa chọn lọc *p*-hydroxybenzyl alcohol thành PHB ở môi trường khí quyển thường được đánh giá thông qua hai đại lượng: độ chuyển hóa và độ chọn lọc. Các kết quả thực nghiệm được trình bày trong Bảng 3. Theo đó, các mẫu đều cho thấy khả năng chuyển hóa *p*-hydroxybenzyl alcohol thành PHB, với độ chọn lọc PHB tương đối xấp xỉ nhau (từ 70–76%). Tuy nhiên giữa các mẫu có sự khác biệt rõ ràng về độ chuyển hóa. Mẫu M500pH4 thể hiện độ chuyển hóa cao nhất, đạt 86,9 % sau 6 giờ phản ứng, trong khi hai mẫu còn lại chỉ đạt 59,5% (M500pH2) và 66,3% (M500pH6).

### THẢO LUẬN

Các kết quả thực nghiệm trên chứng tỏ giá trị pH của dung dịch Mn<sup>2+</sup> sử dụng trong quá trình điều chế xúc tác không chỉ ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể, thành phần pha, hình thái, liên kết bề mặt mà còn tác động rõ ràng đến hoạt tính xúc tác. Dù có độ chọn lọc kém hơn một ít, mẫu M500pH4 thể hiện độ chuyển hóa vượt trội hơn hẳn so với các mẫu còn lại. Hoạt tính cao của mẫu này nhiều khả năng đến từ



Hình 1: Giản đồ XRD của các mẫu M500pH2, M500pH4, M500pH6 và M500pH8

**Bảng 3:** So sánh độ chuyển hóa và độ chọn lọc PHB trong phản ứng oxy hóa *p*-hydroxybenzyl alcohol trên các mẫu xúc tác

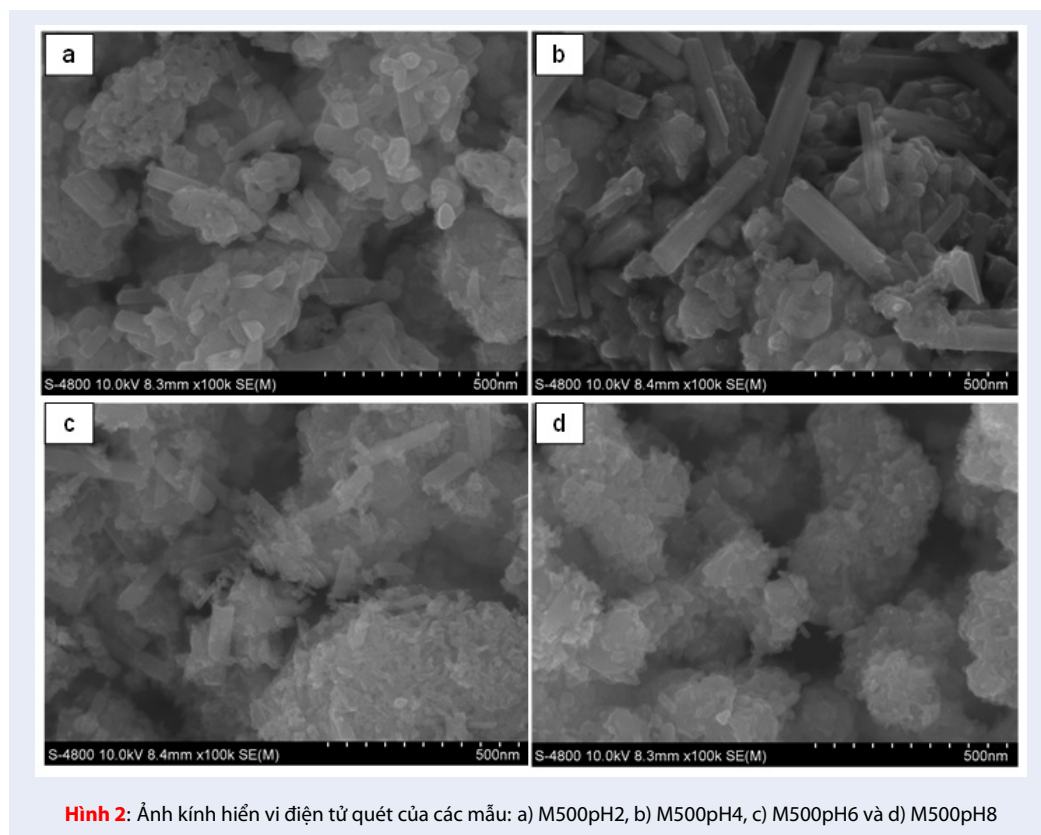
Mẫu	Độ chuyển hóa (%)	Độ chọn lọc PHB (%)
M500pH2	59,5	76,0
M500pH4	86,9	70,5
M500pH6	66,3	73,6

hàm lượng ưu thế của pha  $\alpha$ - $Mn_2O_3$ , tương ứng với các hạt hình dạng que có trong mẫu. Thật vậy, theo một nghiên cứu gần đây của Rahaman và các cộng sự, các hạt  $Mn_2O_3$  dạng que có thể chuyển hóa hiệu quả các dẫn xuất benzyl alcohol thành các benzaldehyde tương ứng ở điều kiện êm dịu<sup>15</sup>. Bên cạnh đó, hàm lượng Mn trên bề mặt, được thể hiện thông qua cường độ liên kết Mn–O trong phổ FTIR, cũng là một yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hoạt tính của xúc tác. Một cách tổng quát, hầu như tất cả các quá trình phản ứng có sự tham gia của xúc tác dị thể đều diễn ra trên bề mặt xúc tác, nơi các chất nền hữu cơ sẽ phản ứng

với các nhóm chức trên bề mặt xúc tác để chuyển qua trạng thái trung gian rồi dần hình thành sản phẩm. Vì vậy, việc gia tăng hàm lượng Mn trên bề mặt thông qua việc điều chỉnh giá trị pH khi điều chế mẫu rất có khả năng đã gia tăng lượng tâm hoạt tính của xúc tác, và nhờ đó giúp nâng cao độ chuyển hóa của phản ứng oxy hóa *p*-hydroxybenzyl alcohol.

## KẾT LUẬN

Hệ xúc tác dị thể manganese oxide được điều chế thành công nhằm xúc tác cho phản ứng oxy hóa chọn



lọc *p*-hydroxybenzyl alcohol thành PHB ở khí quyển thường. Quá trình điều chế xúc tác được thực hiện trong dung dịch với các giá trị pH khác nhau, qua đó cho thấy pH có ảnh hưởng mạnh không chỉ đến thành phần pha, hình dáng, kích thước hạt mà còn đến nhóm chức trên bề mặt và hoạt tính xúc tác. Giữa các mẫu vật liệu, mẫu điều chế ở pH = 4 rồi nung ở 500°C cho kết quả độ chuyển hóa tốt nhất (86,9%) với độ chọn lọc khoảng 70%. Hoạt tính cao của mẫu này được giải thích đến từ hàm lượng ưu thế của pha  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, với sự hiện diện của các hạt que lớn và sự gia tăng lượng Mn trên bề mặt xúc tác. Ở các giá trị pH khác, khi lượng hạt hình que, pha  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và lượng Mn trên bề mặt giảm, hoạt tính xúc tác cũng giảm theo.

### DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT

FE-SEM: Kính hiển vi điện tử quét trường điện từ  
 FTIR: Quang phổ hồng ngoại chuyển hóa Fourier  
 GC/FID: Sắc ký khí đầu dò nguyên tử hóa ngọn lửa (Gas Chromatography/Flame Ionization Detector).  
<sup>1</sup>H-NMR: Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của proton (Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy)  
 XRD: Nhiễu xạ tia X

### XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Các tác giả tuyên bố rằng họ không có xung đột lợi ích.

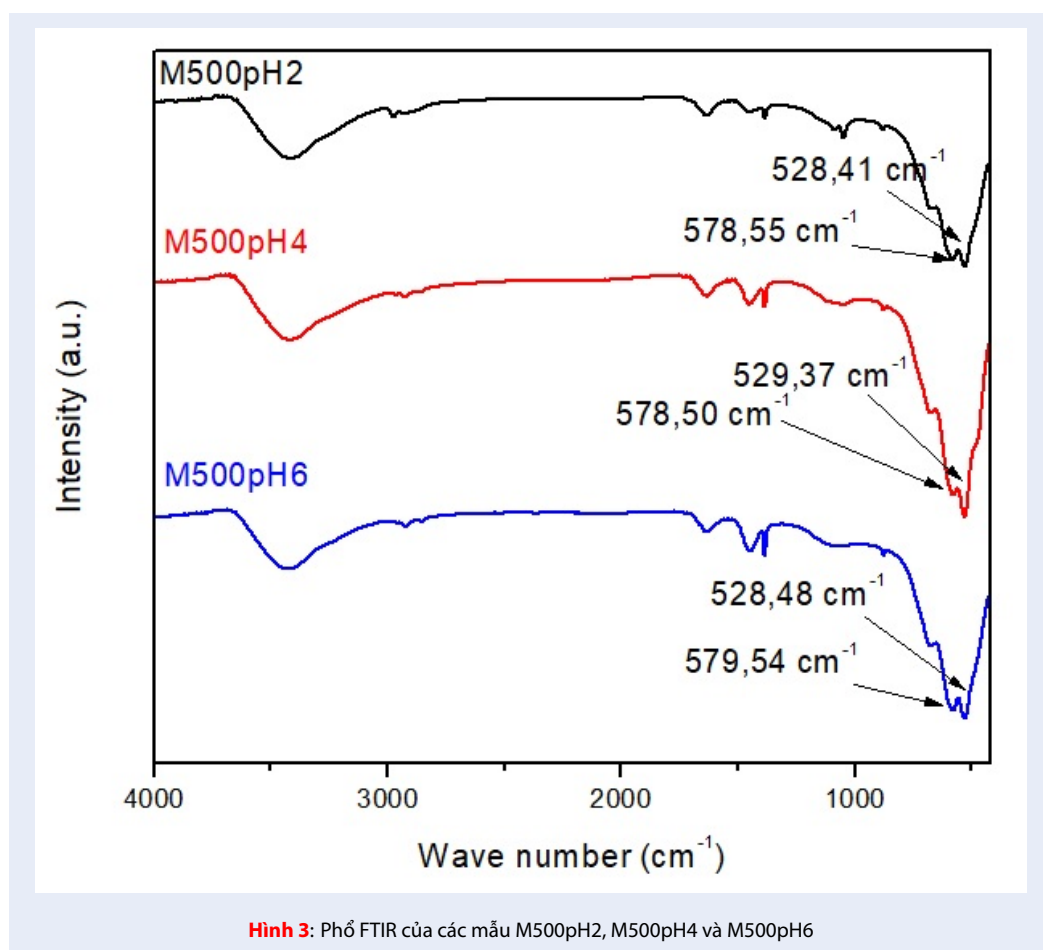
### ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Lê Viết Lâm Anh thực hành tất cả các thí nghiệm, phân tích mẫu hỗn hợp sản phẩm, cô lập và tinh chế sản phẩm, xác định cấu trúc sản phẩm dưới sự hướng dẫn, thiết kế phản ứng và tài trợ hóa chất của Lê Tiến Khoa và Lưu Thị Xuân Thi. Ngoài ra, các tác giả còn chung sức trong việc đăng báo.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Barton B, Logie CG, Schoonees BM, Zeelie B. Practical process for the air oxidation of cresols: part a. mechanistic investigations. *Org Process Res Dev.* 2005;9:62–69. Available from: <https://doi.org/10.1021/op049845b>.
2. Gong JS, Ma WP, Pu JX, Xu SG, Zheng SQ, Xiao CJ. Production of gastrodin through biotransformation of *p*-hydroxybenzaldehyde using cell suspension cultures of *Datura tatula* L. *Chin J Biotechnol.* 2006;22:800–805. Available from: [https://doi.org/10.1016/S1872-2075\(06\)60056-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2075(06)60056-3).
3. Ha JH, Lee DU, Lee JT, Kim JS, Yong CS, Kim JA, Ha JS, Huh K. 4-hydroxybenzaldehyde from *Gastrodia elata* B1. is active in the antioxidation and GABAergic neuromodulation of the rat brain. *J Ethnopharmacol.* 2000;73:329–333. Available from: [https://doi.org/10.1016/S0378-8741\(00\)00313-5](https://doi.org/10.1016/S0378-8741(00)00313-5).
4. Yi W, Cao R, Peng W, Wen H, Yan Q, Zhou B, Ma L, Song H. Synthesis and biological evaluation of novel 4-hydroxybenzaldehyde derivatives as tyrosinase inhibitors. *Eur*





- J Med Chem. 2010;45:639–646. PMID: 19932528. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2009.11.007>.
5. Zhang Q, Liu Y, Li G, Li J. Preparation of p-hydroxybenzaldehyde by hydrolysis of diazonium salts using rotating packed bed. *Chin J Chem Eng.* 2011;19:140–144. Available from: [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(09\)60190-7](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(09)60190-7).
  6. Lou JD, Xu ZN. Selective solvent-free oxidation of alcohols with potassium dichromate. *Tetrahedron Lett.* 2002;43:8843–8844. Available from: [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(02\)02234-7](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(02)02234-7).
  7. Rode CV, Sonar MV, Nadgeri JM, Chaudhari RV. Selective synthesis of p-hydroxybenzaldehyde by liquid-phase catalytic oxidation of p-cresol. *Org Proc Res Dev.* 2004;8:873–878. Available from: <https://doi.org/10.1021/op0498619>.
  8. Wang F, Yang G, Zhang W, Wu W, Xu J. Copper and manganese: two concordant partners in the catalytic oxidation of p-cresol to p-hydroxybenzaldehyde. *Chem Commun.* 2003;10:1172–1173. PMID: 12778720. Available from: <https://doi.org/10.1039/b300610g>.
  9. Morales MR, Barbero BP, Cadús LE. Evaluation and characterization of Mn-Cu mixed oxide catalysts for ethanol total oxidation: Influence of copper content. *Fuel.* 2008;87:1177–1186. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.07.015>.
  10. Hu Z, Zhao Y, Liu J, Wang J, Zhang B, Xiang X. Ultrafine MnO<sub>2</sub> nanoparticles decorated on graphene oxide as a highly efficient and recyclable catalyst for aerobic oxidation of benzyl alcohol. *J Colloid Interface Sci.* 2016;483:26–33. PMID: 27544446. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.08.010>.
  11. (truy cập ngày: 18/08/2020); Available from: [https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi).
  12. Yeung KL, Yau ST, Maira AJ, Coronado JM, Soria J, Yue PL. The influence of surface properties on the photocatalytic activity of nanostructured TiO<sub>2</sub>. *J Catal.* 2003;219:107–116. Available from: [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00187-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00187-8).
  13. Parikh SJ, Chorover J. FTIR spectroscopic study of biogenic Mn-oxide formation by *Pseudomonas putida* GB-1. *J Geomicrobiol.* 2005;22:207–218. Available from: <https://doi.org/10.1080/01490450590947724>.
  14. Ashoka S, Chithaiah P, Tharamani CN, Chandrappa GT. Synthesis and characterisation of microstructural  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials. *J Exp Nanosci.* 2010;5:285–293. Available from: <https://doi.org/10.1080/17458080903495003>.
  15. Rahaman H, Laha RM, Maiti DK, Ghosh SK. Fabrication of Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods: an efficient catalyst for selective transformation of alcohols to aldehydes. *RSC Adv.* 2015;5:33923–33929. Available from: <https://doi.org/10.1039/C5RA02504D>.

# Synthesis of heterogeneous catalysts based on manganese oxides applied for the aerobic oxidation of *p*-hydroxybenzyl alcohol to *p*-hydroxybenzaldehyde

Lam Anh Le Viet, Thi Xuan Thi Luu, Tien Khoa Le\*



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

## ABSTRACT

In order to synthesize *p*-hydroxybenzaldehyde from *p*-hydroxybenzyl alcohol under oxygen atmosphere, we prepared the new heterogeneous catalysts based on manganese oxides by in-situ growth method at different pH values. The crystal structure, phase composition, morphology, and surface groups of catalysts were characterized by powder X-ray diffraction, field emission electron scanning microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy. According to the experimental results, the solution pH used for the preparation of the catalysts strongly affected their properties and their catalytic activities. When the pH was increased from 2 to 4, the  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content increased with the dominant presence of the rod-like particles. The quantity of Mn on the surface also enhanced which might improve the conversion of *p*-hydroxybenzyl alcohol while maintaining the high selectivity to *p*-hydroxybenzaldehyde (about 70%). However, when the pH was higher than 4, the quantity of rod-like particles,  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and surface Mn species decreased which lowered the catalytic activity.

**Key words:** Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, *p*-hydroxybenzaldehyde, *p*-hydroxybenzyl alcohol, in-situ growth method

Faculty of Chemistry, University of Science, Vietnam National University Ho Chi Minh City, 227 Nguyen Van Cu, District 5, HCMC, Vietnam

## Correspondence

**Tien Khoa Le**, Faculty of Chemistry, University of Science, Vietnam National University Ho Chi Minh City, 227 Nguyen Van Cu, District 5, HCMC, Vietnam

Email: ltkhoa@hcmus.edu.vn

## History

- Received: 2020-08-21
- Accepted: 2020-12-19
- Published: 2021-01-23

DOI : 10.32508/stdjns.v5i1.942



## Copyright

© VNU-HCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



**Cite this article:** Viet L A L, Luu T X T, Le T K. Synthesis of heterogeneous catalysts based on manganese oxides applied for the aerobic oxidation of *p*-hydroxybenzyl alcohol to *p*-hydroxybenzaldehyde. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(1):942-948.