

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP HẠT NANO α -Fe₂O₃ VÀ HOẠT TÍNH XÚC TÁC CHO PHẢN ỨNG BENZYL HÓA BENZENE

Lê Thùy Trang¹, Lê Trung Hiếu¹, Trần Thanh Minh¹,
Nguyễn Quang Mẫn², Nguyễn Vĩnh Phú², Lê Lâm Sơn^{1*}

¹Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

²Trường Đại học Y Dược, Đại học Huế

*Email: lelamson1804@gmail.com

Ngày nhận bài: 26/5/2021; ngày hoàn thành phản biện: 01/6/2021; ngày duyệt đăng: 02/11/2021

TÓM TẮT

Sử dụng polymer sinh học làm chất nền định hướng cấu trúc để chế tạo các oxide kim loại có kích thước nano đã và đang thu hút được sự quan tâm rộng rãi. Trong bài báo này, quá trình tổng hợp nano α -Fe₂O₃ dạng hạt sử dụng glucomannan (GM) làm chất nền định hướng cấu trúc đã được làm sáng tỏ. Hoạt tính xúc tác của α -Fe₂O₃ cho phản ứng benzyl hóa benzene đã được nghiên cứu. Vật liệu được đặc trưng bằng các kỹ thuật như kính hiển vi điện tử quét (SEM), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), nhiễu xạ tia X (XRD) và phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX). Cách tiếp cận này sẽ cung cấp một giải pháp hiệu quả để chế tạo vật liệu nano oxide kim loại.

Từ khóa: α -Fe₂O₃, benzyl hóa benzene, glucomannan.

1. MỞ ĐẦU

Nhờ có các đặc điểm như mật độ tâm hoạt tính cao, phân tử chất phản ứng dễ dàng khuếch tán vào bên trong vật liệu... các vật liệu nano oxide kim loại có độ xốp cao đã được nghiên cứu ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như xúc tác [1], cảm biến khí [2] và vật liệu điện cực [3]. Sử dụng polymer tự nhiên làm chất nền định hướng cấu trúc để tổng hợp các vật liệu có độ xốp cao ngày càng được chú ý. Là nguồn nguyên liệu phong phú, cấu trúc độc đáo, chi phí thấp và thân thiện với môi trường, các biopolymer như peptide [4], dextran [5], cellulose [6], chitin [7] và chitosan [9] ... đã được sử dụng để tổng hợp nhiều vật liệu nano oxide kim loại và vật liệu composite có độ xốp cao.

Glucomannan (GM) là polysaccharide tự nhiên được chiết xuất từ củ của loài *Amorphophallus konjac*, phần lớn có cấu tạo mạch thẳng được tạo nên từ các đơn vị cấu trúc là D-glucose và D-mannose, liên kết với nhau bởi liên kết β -1,4-glycoside [9]. Việc

sử dụng GM làm chất nền định hướng cấu trúc để tổng hợp các cấu trúc nano oxide kim loại có độ xốp cao ít được báo cáo trong tài liệu trước đây.

Oxide sắt là một trong những chất bán dẫn oxide kim loại rất được quan tâm do có nhiều ứng dụng [10, 11]. Bằng các phương pháp khác nhau, nhiều cấu trúc nano oxide sắt đã được tổng hợp thành công [12, 13]. Tuy nhiên, việc sử dụng GM làm chất nền định hướng cấu trúc để tổng hợp các cấu trúc nano oxide kim loại này rất ít được công bố.

Gần đây, chúng tôi đã tổng hợp thành công cấu trúc nano NiO xốp bằng cách sử dụng GM làm chất nền định hướng cấu trúc và vật liệu này cho thấy khả năng phát hiện tốt đối với khí H₂S ở nồng độ thấp [14]. Từ phương pháp này, chúng tôi đã nghiên cứu mở rộng để điều chế các oxide kim loại khác như nano Co₃O₄, α -Fe₂O₃ xốp dạng tấm (2D), trong đó α -Fe₂O₃ xốp dạng tấm có khả năng xúc tác tốt cho phản ứng benzyl hóa benzene với độ chuyển hóa 100% trong thời gian 1 phút và độ chọn lọc với sản phẩm diphenylmethane gần 95% [15]. Ảnh hưởng của nồng độ muối Fe(NO₃)₃ đến hình thái và cấu trúc pha của Fe₂O₃ thu được cũng đã được làm rõ trong một công bố khác của nhóm chúng tôi [16].

Cũng trong chuỗi các nghiên cứu này, sử dụng glucomannan làm chất nền định hướng cấu trúc nhưng với một cách tiếp cận khác với các công bố trước đây, vật liệu α -Fe₂O₃ dạng hạt đã được chúng tôi tổng hợp và thử hoạt tính xúc tác cho phản ứng benzyl hóa benzene. Phương pháp tổng hợp và các kết quả được trình bày trong bài báo này.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất

Konjac glucomannan (GM, Shimizu Chemical Co., Japan), Iron (III) nitrate nonahydrate (Fe(NO₃)₃.9H₂O, Sigma-Aldrich), Ethanol (C₂H₅OH 96°, Việt Nam), Benzyl chloride (C₆H₅-CH₂-Cl, Sigma-Aldrich), Benzene (C₆H₆, Sigma-Aldrich).

2.2. Các phương pháp đặc trưng vật liệu

Phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) dùng để phân tích nguyên tố trên bề mặt của vật liệu. Cấu trúc tinh thể, hình thái và kích thước của vật liệu được đặc trưng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM).

2.3. Phương pháp tổng hợp vật liệu

+ Cho 1,0 g GM vào cốc chứa 50 mL dung dịch Fe(NO₃)₃ có nồng độ 1,0 M đã thêm trước 1 mL HCl đậm đặc, khuấy 30 phút để tạo gel, sau đó để yên trong 24 giờ.

+ Thêm từ từ 50 mL ethanol 96° vào cốc đựng gel trên, khuấy 5 phút để kết tủa các sợi GM đã hấp phụ ion Fe³⁺. Lọc thu được glucomannan đã hấp phụ ion Fe³⁺, ký hiệu

Fe-GM. Sấy mẫu ở 50°C trong 15 giờ, sau đó nung mẫu trong không khí từ nhiệt độ phòng đến 600°C (tốc độ 2°C/phút), giữ trong 6 giờ, thu được nano α -Fe₂O₃.

2.4. Phương pháp nghiên cứu hoạt tính xúc tác của vật liệu α -Fe₂O₃ cho phản ứng benzyl hóa benzene

2.4.1. Phương pháp tiến hành phản ứng benzyl hóa benzene

Cho 34 mL benzene và nano α -Fe₂O₃ lần lượt có khối lượng 0, 10, 30, 40 mg vào bình cầu 3 cổ dung tích 100 mL, lắp nhiệt kế, sinh hàn hồi lưu, đun cách thủy trên máy khuấy từ có gia nhiệt. Tiến hành khuấy với tốc độ 500 vòng/phút đồng thời gia nhiệt cho đến khi hỗn hợp phản ứng sôi (80°C), giữ trong 5 phút. Cho nhanh 1 mL benzyl chloride (tương ứng với tỷ lệ số mol benzyl chloride/benzene = 1/40) vào hỗn hợp phản ứng và bắt đầu tính thời gian phản ứng, tiến hành phản ứng trong 1 phút thì dừng lại.

Hỗn hợp sau phản ứng được lọc, loại xúc tác, phân tích trên thiết bị sắc ký khí ghép khối phổ (GC-MS). Định tính HCl tạo thành, bay ra khỏi hệ phản ứng bằng giấy chỉ thị pH để biết thời điểm phản ứng đã xảy ra.

2.4.2. Phương pháp phân tích sắc ký khí ghép nối khối phổ (GC-MS)

- Thành phần hỗn hợp sản phẩm phản ứng được phân tích bằng thiết bị sắc ký khí ghép khối phổ (GC-MS).

- Hỗn hợp sau phản ứng được lọc bỏ xúc tác và bảo quản lạnh (< 0°C) đến khi phân tích trên thiết bị GC-MS S/N C703843000xx của Shimadzu (GC-2010, QP2010S MASS) với chương trình nhiệt độ: Nhiệt độ đầu là 50°C, giữ trong 1 phút, sau đó tăng lên 280°C với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút, giữ trong 10 phút.

Định tính sản phẩm: Dựa trên việc đối chiếu thư viện phổ khối MS của thiết bị GC-MS.

Định lượng:

+ Độ chuyển hóa của chất đầu được xác định theo công thức sau:

$$\text{Độ chuyển hóa (\%)} = (S_0 - S_t)/S_0$$

Trong đó: S₀: diện tích peak của benzyl chloride tại thời điểm ban đầu;

S_t: diện tích peak của benzyl chloride còn lại trong hỗn hợp phản ứng tại thời điểm khảo sát.

+ Độ chọn lọc của sản phẩm i được tính gần đúng theo công thức sau:

$$S_i(\%) = \frac{A_i}{\sum A_i} \cdot 100$$

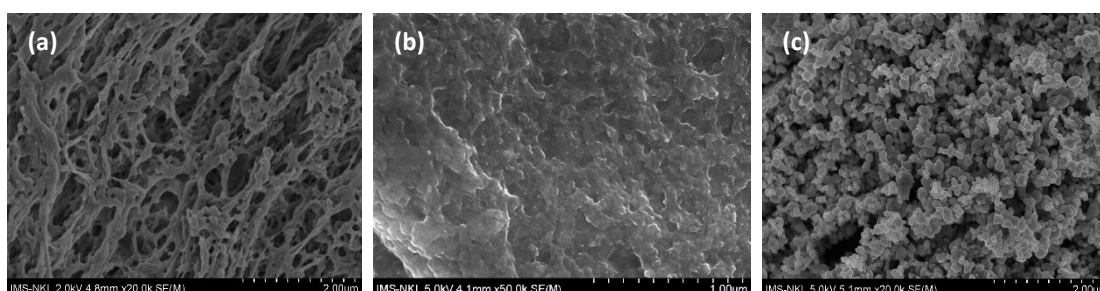
Trong đó: S_i(%) là độ chọn lọc của sản phẩm i; A_i là diện tích peak của sản phẩm i.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu một số đặc trưng vật liệu

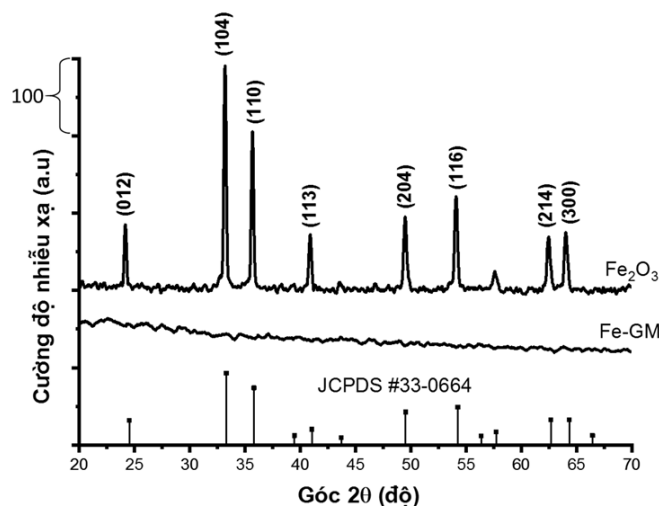
Hình thái, cấu trúc pha và thành phần của vật liệu được nghiên cứu thông qua phân tích một số đặc trưng như SEM, TEM, XRD và EDX.

Ảnh SEM cho thấy glucomannan có cấu trúc mạng lưới, xoắn từ các sợi kết nối với nhau (Hình 1a). Các sợi GM đã hấp phụ Fe^{3+} kết nối đan xen nhau tạo thành dạng khối đặc khít (Hình 1b). Mẫu tiền chất Fe-GM được nung trong không khí ở nhiệt độ cao tạo thành vật liệu Fe_2O_3 dạng hạt với kích thước trong khoảng 50 - 100 nm, có cấu trúc xốp với nhiều lỗ trống xen giữa các hạt và cụm hạt (Hình 1c).



Hình 1. Ảnh SEM các mẫu: GM (a); Fe-GM (b); Fe_2O_3 (c).

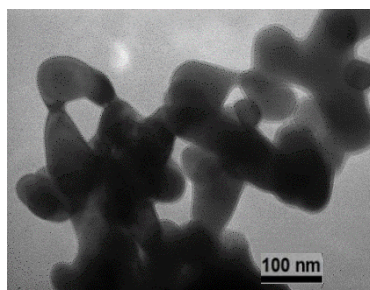
Tiến hành nghiên cứu cấu trúc pha của vật liệu nano oxide sắt tổng hợp được và so sánh với mẫu tiền chất Fe-GM bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Kết quả được trình bày ở Hình 2.



Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu tiền chất Fe-GM và vật liệu Fe_2O_3 .

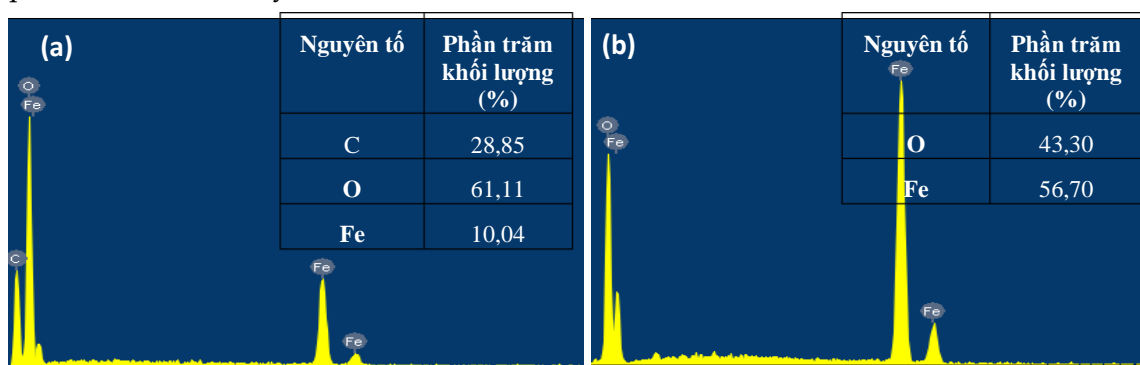
Giản đồ nhiễu xạ tia X (Hình 2) cho thấy tiền chất Fe-GM có dạng vô định hình, trong khi mẫu vật liệu tổng hợp được có dạng tinh thể, có sự xuất hiện của các peak đặc trưng của α - Fe_2O_3 theo JCPDS no. 33-0664. Vật liệu tổng hợp được cho các peak nhiễu xạ có cường độ mạnh, nhọn, sắc nét chứng tỏ α - Fe_2O_3 tạo thành có độ tinh thể cao.

Kết quả ảnh TEM (Hình 3) kết hợp ảnh SEM (Hình 1c) cho thấy vật liệu α -Fe₂O₃ tổng hợp được có dạng hạt nano với kích thước khoảng 50 - 100 nm. Sau khi nung, sự phân hủy nhiệt của GM đã tạo nên những mao quản có kích thước từ vài nm đến vài chục nm.



Hình 3. Ảnh TEM nano α -Fe₂O₃ tổng hợp được.

Trên phổ EDX của tiền chất Fe-GM (Hình 4a) xuất hiện peak của các nguyên tố C, Fe, O. Trên phổ EDX của vật liệu Fe₂O₃ (Hình 4b) chỉ có peak của nguyên tố Fe và O, chứng tỏ sau khi nung ở nhiệt độ cao, carbon đã bị loại bỏ gần như hoàn toàn và sản phẩm thu được chủ yếu là Fe₂O₃.



Hình 4. Phổ EDX của Fe-GM (a) và Fe₂O₃ (b) tổng hợp được.

So sánh với một số công bố của các tác giả trước đây, hình thái của vật liệu α -Fe₂O₃ tổng hợp được trong nghiên cứu này có những khác biệt. Nhóm tác giả Nguyen Duc Cuong và cộng sự đã sử dụng phương pháp thủy nhiệt tổng hợp được α -Fe₂O₃ dạng hình cầu với kích thước khoảng từ 50 - 100 nm [17]. Nhóm tác giả Chulwoo Park và cộng sự đã sử dụng acid Pluronic P123 làm chất nền định hướng cấu trúc tổng hợp được α -Fe₂O₃ có hình thái như con sâu (worm-like) [18]. Cùng sử dụng glucomannan làm chất nền định hướng cấu trúc nhưng nếu chúng tôi sử dụng glucomannan dạng sợi hấp phụ ion Fe³⁺, sau quá trình xử lý và nung thu được nano α -Fe₂O₃ có dạng tấm, xếp với độ dày khoảng 100 nm, kết cấu từ các hạt nano có kích thước khoảng 30 - 80 nm [16,15]. Nghiên cứu này sử dụng glucomannan ở dạng gel hấp phụ ion Fe³⁺, sau quá trình xử lý và nung thu được nano α -Fe₂O₃ có dạng hạt với kích thước khoảng 50 - 100 nm.

3.2. Nghiên cứu hoạt tính xúc tác cho phản ứng benzyl hóa benzene của nano α -Fe₂O₃ tổng hợp được

Sản phẩm nano α -Fe₂O₃ được sử dụng làm chất xúc tác cho phản ứng benzyl hóa benzene bằng tác nhân benzyl chloride.

Tiến hành khảo sát sơ bộ dựa trên nghiên cứu của tác giả Nguyen Đức Cuong và cộng sự [17] và công bố trước đây của chúng tôi [15], sau đó chọn các điều kiện nghiên cứu với một số thay đổi. Ban đầu phản ứng được tiến hành lần lượt ở nhiệt độ 60, 70°C và định tính sản phẩm HCl tạo thành bằng giấy chỉ thị pH. Kết quả định tính cho thấy phản ứng không xảy ra. Vì vậy chúng tôi chỉ nghiên cứu thực hiện phản ứng tại nhiệt độ sôi của benzene (80°C).

Để nghiên cứu khả năng xúc tác của vật liệu nano α -Fe₂O₃ tổng hợp được cũng như ảnh hưởng của khối lượng chất xúc tác đến độ chuyển hóa benzyl chloride (BC) và độ chọn lọc sản phẩm diphenylmethane (DPM), tiến hành phản ứng benzyl hóa benzene lần lượt sử dụng chất xúc tác với khối lượng tăng dần từ 0, 10, 30, 40 mg. Trong quá trình thực nghiệm, thời điểm phản ứng xảy ra được xác định bằng cách định tính khí HCl tạo thành. Khí HCl sinh ra làm giấy chỉ thị pH chuyển sang màu đỏ. Thực nghiệm cho thấy, ở thời điểm khoảng 30 đến 40 giây phản ứng đã xảy ra mãnh liệt, tiếp tục duy trì phản ứng đến 1 phút thì dừng lại để phân tích hỗn hợp sản phẩm. Các bước tiến hành thí nghiệm được mô tả ở Mục 2.4.1. Kết quả được thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1. Ảnh hưởng của khối lượng xúc tác đến lượng dư benzyl chloride và độ chọn lọc sản phẩm diphenylmethane

Khối lượng xúc tác (mg)	α -Fe ₂ O ₃ dạng hạt			α -Fe ₂ O ₃ dạng tấm, xốp [15]		
	BC dư (%)	Độ chọn lọc DPM (%)	Sản phẩm khác (%)	BC dư (%)	Độ chọn lọc DPM (%)	Sản phẩm khác (%)
0	100	0	0	100	0	0
10	10,90	68,25	20,85	10,78	67,50	21,72
30	0	83,34	16,66	0	94,90	5,10
40	0	80,03	19,97	0	91,04	8,96

*Điều kiện phản ứng: 80°C, thời gian 1 phút, tỷ lệ số mol benzyl chloride/benzene = 1/40.

Kết quả thu được trong Bảng 1 cho thấy phản ứng benzyl hóa benzene không xảy ra khi thực hiện trong điều kiện không có xúc tác. Điều đó chứng tỏ vai trò quan trọng của xúc tác nano α -Fe₂O₃ trong phản ứng này. Kết quả cũng cho thấy khối lượng

xúc tác ảnh hưởng rõ rệt đến độ chuyển hóa BC và độ chọn lọc sản phẩm DPM. Với lượng xúc tác 10 mg, độ chuyển hóa BC khá cao, tỷ lệ phần trăm diện tích peak benzyl chloride dư trong hỗn hợp sau phản ứng là 10,90%, độ chọn lọc sản phẩm DPM còn thấp, chỉ đạt 68,25%, sản phẩm phụ xuất hiện nhiều với 20,85% diện tích peak trong hỗn hợp sản phẩm sau phản ứng. Phản ứng xảy ra hoàn toàn với độ chuyển hóa 100% khi tăng khối lượng xúc tác lên 30 và 40 mg, trên giản đồ GC-MS của hỗn hợp sản phẩm không còn xuất hiện peak của benzyl chloride. Độ chọn lọc sản phẩm DPM đạt mức cao nhất là 83,34% khi sử dụng lượng xúc tác 30 mg và giảm không đáng kể về mức 80,03% khi lượng xúc tác bằng 40 mg, tương ứng với 16,66 và 19,97% tổng diện tích peak các sản phẩm phụ gồm các đồng phân *o*-, *m*- và *p*-benzyldiphenylmethane.

So sánh khả năng xúc tác của nano α -Fe₂O₃ dạng hạt được tổng hợp trong nghiên cứu này với nano α -Fe₂O₃ dạng tấm, xếp trong công bố trước đây của chúng tôi cho phản ứng benzyl hóa benzene với cùng tác nhân và điều kiện phản ứng [15], kết quả được trình bày ở Bảng 1. Khi sử dụng 10 mg xúc tác, khả năng xúc tác của hai dạng vật liệu là tương đương, thể hiện qua độ chuyển hóa BC và độ chọn lọc DPM khác nhau không nhiều. Khi tăng khối lượng xúc tác lên 30 và 40 mg, các phản ứng đều có độ chuyển hóa 100%, tuy nhiên vật liệu nano α -Fe₂O₃ dạng tấm, xếp thể hiện hoạt tính xúc tác tốt hơn với độ chọn lọc DPM cao hơn.

Kết quả đáng chú ý trong nghiên cứu này cũng như trong công bố trước đây của nhóm chúng tôi [15] là bằng phương pháp đơn giản, đã tổng hợp được nano α -Fe₂O₃ dạng hạt hoặc dạng tấm, xếp có khả năng xúc tác cho phản ứng benzyl hóa benzene tốt với độ chuyển hóa benzyl chloride nhanh nhất (1 phút) so với nhiều xúc tác khác như zeolite biến tính bằng Fe [19], kim loại chuyển tiếp biến tính trên vật liệu mao quản trung bình MCM-41 [20], zeolite [21], Al-SBA-15 [22], FeO_x/HZSM-5 [23], biến tính Fe trên vật liệu mao quản trung bình mordenite [24], Fe₂O₃ và NiO chức năng hóa trên vật liệu mao quản trung bình ZrO₂ [25], hạt nano Fe₂O₃ [26] ... Khả năng xúc tác tốt của nano α -Fe₂O₃ cho phản ứng benzyl hóa benzene được cho là do số lượng tâm xúc tác lớn với vật liệu hoàn toàn là pha Fe₂O₃. Hơn nữa, cấu trúc xếp và hệ thống mao quản lớn cho phép các chất phản ứng nhanh chóng tiếp xúc các tâm xúc tác, sản phẩm sau phản ứng cũng dễ dàng khuếch tán vào dung môi, giảm thiểu được phản ứng thứ cấp tạo ra các sản phẩm phụ [15].

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công nano α -Fe₂O₃ dạng hạt sử dụng glucomannan làm chất nền định hướng cấu trúc. Glucomannan ở dạng gel hấp phụ ion Fe³⁺, sau đó kết tủa tiền chất Fe-GM bằng ethanol 96°, sau quá trình xử lý và nung thu được nano α -Fe₂O₃ có dạng hạt với kích thước khoảng 50 - 100 nm. Vật liệu nano α -Fe₂O₃ có khả năng xúc tác

tốt cho phản ứng benzyl hóa benzene bằng tác nhân benzyl chloride, thể hiện qua độ chuyển hóa đạt 100% sau 1 phút với độ chọn lọc diphenylmethane đạt 83,34%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Wang Q., Sun Y., Yang B., Wang Z., Liu Y., Cao Q., Sun X., Kuang H. (2014). Optimization of polysaccharides extraction from seeds of *Pharbitis nil* and its anti-oxidant activity, *Carbohydrate Polymers* 102, pp. 460-466.
- [2]. Waitz T., Wagner T., Kohl C.-D., Tiemann M. (2008). New mesoporous metal oxides as gas sensors, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 174, pp. 401-404.
- [3]. Deng S., Kurttepelı M., Cott D.J., Bals S., Detavernier C.J. (2015). Porous nanostructured metal oxides synthesized through atomic layer deposition on a carbonaceous template followed by calcination, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (6), pp. 2642-2649.
- [4]. Kim S.-W., Han T.H., Kim J., Gwon H., Moon H.-S., Kang S.-W., Kim S.O., Kang K. (2009). Fabrication and electrochemical characterization of TiO₂ three-dimensional nanonetwork based on peptide assembly, *Acs Nano*, 3 (5), pp. 1085-1090.
- [5]. Walsh D., Arcelli L., Ikoma T., Tanaka J., Mann S. (2003). Dextran templating for the synthesis of metallic and metal oxide sponges, *Nature materials*, 2 (6), pp. 386-390.
- [6]. Xue J., Song F., Yin X.-W., Zhang Z.-L., Liu Y., Wang X.-L., Wang Y.-Z. (2017). Cellulose nanocrystal-templated synthesis of mesoporous TiO₂ with dominantly exposed (001) facets for efficient catalysis, *ACS Sustainable Chemistry Engineering* 5(5), pp. 3721-3725.
- [7]. Chau T.T.L., Le D.Q.T., Le H.T., Nguyen C.D., Nguyen L.V., Nguyen T.-D. (2017). Chitin Liquid-Crystal-Templated Oxide Semiconductor Aerogels, *ACS applied materials & interfaces*, 9 (36), pp. 30812-30820.
- [8]. Nguyen T.-D., Tang D., D'Acerno F., Michal C.A., MacLachlan M.J. (2018). Biotemplated lightweight γ -alumina aerogels, *Chemistry of Materials*, 30 (5), pp. 1602-1609.
- [9]. Chua M., Chan K., Hocking T.J., Williams P.A., Perry C.J., Baldwin T.C. (2012). Methodologies for the extraction and analysis of konjac glucomannan from corms of *Amorphophallus konjac* K. Koch, *Carbohydrate Polymers* 87 (3), pp. 2202-2210.
- [10]. Deng Q., Wang L., Li J. (2015). Electrochemical characterization of Co₃O₄/MCNTs composite anode materials for sodium-ion batteries, *Journal of Materials Science* 50 (11), pp. 4142-4148.
- [11]. El Sayed A., Morsi W. (2014). α -Fe₂O₃/(PVA+ PEG) nanocomposite films; synthesis, optical, and dielectric characterizations, *Journal of Materials Science* 49 (15), pp. 5378-5387.
- [12]. Quang P.L., Cuong N.D., Hoa T.T., Long H.T., Hung C.M., Le D.T.T., Van Hieu N. (2018). Simple post-synthesis of mesoporous p-type Co₃O₄ nanochains for enhanced H₂S gas sensing performance, *Sensors Actuators B: Chemical* 270, pp. 158-166.
- [13]. Thu N.T.A., Cuong N.D., Khieu D.Q., Nam P.C., Van Toan N., Hung C.M., Van Hieu N. (2018). Fe₂O₃ nanoporous network fabricated from Fe₃O₄/reduced graphene oxide for high-performance ethanol gas sensor, *Sensors Actuators B: Chemical* 255, pp. 3275-3283.

- [14]. Choudhary V.R., Jana S.K. (2002). Benzylolation of benzene and substituted benzenes by benzyl chloride over InCl_3 , GaCl_3 , FeCl_3 and ZnCl_2 supported on clays and Si-MCM-41, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 180 (1-2), pp. 267-276.
- [15]. Son L.L., Van Thi T.T., Trung K.Q., Van Hieu N., Cuong N.D. (2019). Facile and Scalable Fabrication of Highly Porous Co_3O_4 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanosheets and Their Catalytic Properties, *Journal of Electronic Materials*, 48 (12), pp. 7897-7905.
- [16]. Son L.L., Hieu L.T., Phu N.V., Minh T.T., Trang L.T., Van Thi T.T. (2021). Tổng hợp tấm nano Fe_2O_3 sử dụng glucomannan làm chất nền định hướng cấu trúc, *Hue University Journal of Science: Natural Science*, 130 (1A), pp. 61-67.
- [17]. Cuong N.D., Hoa N.D., Hoa T.T., Khieu D.Q., Quang D.T., Van Quang V., Van Hieu N. (2014). Nanoporous hematite nanoparticles: Synthesis and applications for benzylolation of benzene and aromatic compounds, *Journal of alloys compounds* 582, pp. 83-87.
- [18]. Park C., Jung J., Lee C.W., Cho J. (2016). Synthesis of mesoporous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles by non-ionic soft template and their applications to heavy oil upgrading, *Scientific reports*, 6, pp. 39136.
- [19]. Choudhary V.R., Jana S.K., Mamman A.S. (2002). Benzylolation of benzene by benzyl chloride over Fe-modified ZSM-5 and H- β -zeolites and Fe_2O_3 or FeCl_3 deposited on micro-, meso- and macro-porous supports, *Microporous and Mesoporous Materials*, 56 (1), pp. 65-71.
- [20]. Son L.L., Cuong N.D., Van Thi T.T., Hieu L.T., Trung D.D., Van Hieu N. (2019). Konjac glucomannan-templated synthesis of three-dimensional NiO nanostructures assembled from porous NiO nanoplates for gas sensors, *RSC advances*, 9 (17), pp. 9584-9593.
- [21]. Chaube V. (2004). Benzylolation of benzene to diphenylmethane using zeolite catalysts, *Catalysis Communications*, 5 (6), pp. 321-326.
- [22]. Bachari K., Touileb A., Cherifi O. (2009). Catalytic properties of antimony-SBA-15 materials in the benzylolation of aromatics reactions, *Kinetics and Catalysis*, 50 (3), pp. 407-413.
- [23]. Lin T., Zhang X., Li R., Bai T., Yang S.Y. (2011). Synergistic catalysis of isolated Fe^{3+} and Fe_2O_3 on $\text{FeO}_x/\text{HZSM-5}$ catalysts for Friedel-Crafts benzylolation of benzene, *Chinese Chemical Letters*, 22 (6), pp. 639-642.
- [24]. Leng K., Sun S., Wang B., Sun L., Xu W., Sun Y.J.C.C. (2012). Benzylolation of benzene with benzyl chloride on iron-containing mesoporous mordenite, *Catalysis Communications*, 28, pp. 64-68
- [25]. Ali T.T., Narasimharao K., Ahmed N.S., Basahel S., Al-Thabaiti S., Mokhtar M. (2014). Nanosized iron and nickel oxide zirconia supported catalysts for benzylolation of benzene: Role of metal oxide support interaction, *Applied Catalysis A: General*, 486, pp. 19-31.
- [26]. Cuong N.D., Hoa N.D., Hoa T.T., Khieu D.Q., Quang D.T., Van Quang V., Van Hieu N. (2014). Nanoporous hematite nanoparticles: Synthesis and applications for benzylolation of benzene and aromatic compounds, *Journal of Alloys and Compounds*, 582, pp. 83-87.

SYNTHESIS OF α -Fe₂O₃ NANOPARTICLES AND THEIR CATALYTIC ACTIVITY FOR BENZYLATION OF BENZENE

Le Thuy Trang¹, Le Trung Hieu¹, Tran Thanh Minh¹,
Nguyen Quang Man², Nguyen Vinh Phu², Le Lam Son^{1*}

¹University of Sciences, Hue University

²University of Medicine and Pharmacy, Hue University

*Email: lelamson1804@gmail.com

ABSTRACT

Biopolymer matrices as a structural template have attracted extensive interest for fabrication of nano-sized metal oxides. In this report, the synthesis of α -Fe₂O₃ nanoparticles using glucomannan (GM) as a biotemplate is reported. The catalytic activity of as-synthesized α -Fe₂O₃ nanomaterials for benzylation of benzene was studied. The material is characterized by different techniques, including scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The synthetic strategy would propose an effective approach to fabricate nano-sized metal oxide materials.

Keywords: α -Fe₂O₃, benzylation of benzene, glucomannan.



Lê Thùy Trang sinh năm 1989. Bà tốt nghiệp Thạc sĩ Hóa học năm 2014 tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Hiện nay bà là nghiên cứu viên của Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Hóa học các hợp chất tự nhiên có hoạt tính sinh học



Lê Trung Hiếu sinh năm 1987. Ông tốt nghiệp Tiến sĩ Hóa Hữu cơ năm 2018 tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Ông hiện là giảng viên của Khoa Hóa học, trường ĐHKH Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Hóa học các hợp chất tự nhiên có hoạt tính sinh học, phân tích hợp chất hữu cơ.



Trần Thanh Minh sinh năm 1980. Ông tốt nghiệp thạc sĩ Hóa học năm 2007 tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Ông hiện là giảng viên của Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Hóa hữu cơ.



Nguyễn Quang Mẫn sinh năm 1987. Ông tốt nghiệp Thạc sĩ Hóa học, chuyên ngành Hóa Hữu Cơ năm 2012 tại trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Ông hiện là giảng viên của Khoa Cơ bản, trường Đại học Y Dược, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Tổng hợp vật liệu và ứng dụng xúc tác, tách và ứng dụng hợp chất thiên nhiên, phân tích các hợp chất hữu cơ.



Nguyễn Vĩnh Phú sinh năm 1996. Ông tốt nghiệp cử nhân Hóa học tại trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Hiện đang theo học chương trình thạc sĩ chuyên ngành Hóa lý thuyết và Hóa lý tại trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Ông hiện là giảng viên của Khoa Cơ bản, trường Đại học Y Dược, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Hóa hữu cơ và Hóa vật liệu



Lê Lâm Sơn sinh năm 1984. Ông tốt nghiệp Thạc sĩ Hóa học năm 2009 tại Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế. Ông đang theo học chương trình tiến sĩ chuyên ngành Hóa Hữu cơ tại trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Hiện nay ông là giảng viên của Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Hóa học các hợp chất thiên nhiên có hoạt tính sinh học, vật liệu y sinh, vật liệu nano.

