TỔNG HỢP MEQUINOL TỪ TINH DẦU QUẢ ĐẠI HỒI TRONG ĐIỀU KIỆN HÓA HỌC XANH

NGUYỄN THỊ HOÀI[*],
NGUYỄN MINH DƯƠNG[**], LÊ NGỌC THẠCH[***]

TÓM TẮT

Trong bài báo này, chúng tôi tổng hợp mequinol từ tinh dầu quả đại hồi trong điều kiện Hóa học Xanh. Quá trình này bao gồm 2 giai đoạn: cô lập (E)-anetol từ tinh dầu đại hồi; oxid hóa (E)-anetol thành anisaldehid bằng $KMnO_4$-$CuSO_4.5H_2O$ dưới sự chiếu xạ vi sóng; thực hiện phản ứng Baeyer-Villiger chuyển hóa anisaldehid thành mequinol bằng peracid formic (H_2O_2 và HCOOH) dưới sự chiếu xạ siêu âm.

Từ khóa: Hóa học Xanh, (*E)*-anetol, anisaldehid, mequinol.

ABSTRACT

Synthesis of mequinole from anis oil under green chemistry conditions

The article is about the synthesis of mequinole from anise oil under green chemistry conditions. This synthesis is carried out in two stages: firstly, anethole is isolated from anis oil; oxidized anethole to anisaldehyde with $KMnO_4$-$CuSO_4.5H_2O$ under microwave irradiation; secondly, anisaldehyde is converted to mequinole by Baeyer-Villiger oxidation with performic acid (H_2O_2 and HCOOH) under ultrasound irradiation.

Key words: green chemistry, (*E*)-anethole, anisaldehyde, mequinole.

1. Đặt vấn đề

Đại hồi là đặc sản của tỉnh Lạng Sơn, Việt Nam, cây hồi được xác định là cây kinh tế mũi nhọn và chiến lược lâu dài (chiếm 71% diện tích trồng hồi trên cả nước). Hàm lượng tinh dầu có trong quả đại hồi từ 5-15% với cấu phần chính là (*E*)-anetol từ 80-95% [12].

(*E*)-Anetol có thể được tinh chế dễ dàng từ tinh dầu quả đại hồi bằng phương pháp chưng cất phân đoạn áp suất kém hoặc sử dụng phương pháp sắc kí cột [11].

Mequinol được sử dụng như một chất kháng oxid hóa cho dầu béo, vitamin và mĩ phẩm. Mequinol có tác dụng ức chế tia cực tím, hỗn hợp 2% mequinol và 0,01% tretinoin được dùng để điều trị các vấn đề về da gây ra bởi bức xạ mặt trời [5]. Mequinol là thành phần chính trong thuốc Leucodinine B 10%, có tác dụng điều trị tại chỗ các trường hợp tăng sắc tố melanin, đặc biệt trong chứng da đồi mồi ở người lớn tuổi, nhiễm hắc tố sau phẫu thuật hoặc do hóa chất.

Đã có rất nhiều tác chất oxid hóa alkenilbenzen thành benzaldehid tương ứng đã được sử dụng như anhidrid cromic, MnO_2 [4], trimetilsililclorocromat [1], bicromat kalium [15], oxon ($2KHSO_5.KHSO_4.K_2SO_4$) xúc tác OsO_4 [13], tetroxid osmium vi bao

[*] HVCH, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG TPHCM
[**] CN, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG TPHCM
[***] GS TS, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG TPHCM

(microencapsulation) trong poliure [8], hidrogenperoxid *tert*-butil (TBHP) xúc tác Au(I) trong neocuproin (2,9-dimetil-1,10-phenantrolin) [16]. Tuy nhiên, các tác nhân oxid hóa trên hoặc là không thân thiện với môi trường hoặc là phải sử dụng dung môi và xúc tác, thời gian phản ứng từ vài chục phút đến vài giờ. Tác nhân oxid hóa $KMnO_4$ là một tác nhân oxid hóa mạnh, an toàn nhưng nhược điểm là vấn đề hòa tan và khi oxid hóa alkenilbenzen trong môi trường acid tạo thành aldehid thì aldehid này dễ dàng bị oxid hóa tiếp tục thành acid carboxilic. Việc sử dụng $KMnO_4$ tẩm lên chất mang rắn là $CuSO_4.5H_2O$ đã làm cho độ hoạt động và độ chọn lọc của chất oxid hóa này thay đổi đáng kể. Phản ứng thực hiện trên chất mang rắn có ưu điểm là điều kiện phản ứng nhẹ nhàng. Ngoài ra, việc cô lập sản phẩm cũng rất dễ thực hiện [7,9].

Cho đến nay có rất nhiều tác nhân oxid hóa được sử dụng cho phản ứng Baeyer-Villiger [6] như: H_2O_2 [3,14]; các peracid như acid *meta*-cloroperoxibenzoic (MCPBA); acid peroxibenzoic (PBA); acid performic (PFA); monoperoxiptalat magnesium (MMPP) [10], Baeyer-Villiger monooxigenaz [2]. Mặc dù các phản ứng được thực hiện trong điều kiện khuấy từ cho hiệu suất tương đối cao nhưng thời gian tiến hành phản ứng khá dài (từ vài giờ cho đến vài chục giờ).

Do đó, mục đích của nghiên cứu này là chuyển hóa (*E*)-anetol có sẵn trong thiên nhiên thành mequinol trong điều kiện Hóa học Xanh như sử dụng tác nhân xanh, phản ứng không dung môi dưới sự chiếu xạ của vi sóng hoặc siêu âm. Quá trình này bao gồm 3 giai đoạn: giai đoạn 1 là cô lập (*E*)-anetol từ tinh dầu quả đại hồi; giai đoạn 2 là oxid hóa (*E*)-anetol thành anisaldehid bằng $KMnO_4$-$CuSO_4.5H_2O$ dưới sự chiếu xạ vi sóng; giai đoạn 3 là thực hiện phản ứng oxid hóa Baeyer-Villiger chuyển hóa anisaldehid thành mequinol bằng acid performic (H_2O_2 và HCOOH) dưới sự chiếu xạ siêu âm.

2. Thực nghiệm

2.1. Nguyên liệu, hóa chất

Quả đại hồi có nguồn gốc tại tỉnh Lạng Sơn.

$KMnO_4$, $CuSO_4.5H_2O$, H_2O_2, HCOOH, $H_2C_2O_4.2H_2O$ (Aldrich).

2.2. Thiết bị

Lò vi sóng gia dụng cải tiến SANYO ED-D9553N.

Bồn siêu âm Power Sonic 405.

2.3. Cô lập (E)-anetol từ quả đại hồi

2.3.1. Li trích tinh dầu

Quả đại hồi được xay nhỏ, 50 g nguyên liệu và 300 ml nước được cho vào bình cầu 1000 ml, ngâm trong 3 giờ. Tiến hành chưng cất hơi nước dưới sự chiếu xạ vi sóng công suất 900 W trong thời gian 60 phút. Li trích lấy tinh dầu trong ống gạn bằng dietil eter (10 ml x 3). Làm khan dung dịch eter bằng Na_2SO_4. Lọc, thu hồi dung môi dưới áp suất kém. Tinh dầu thu được có hàm lượng (*E*)-anetol là 88% [12].

2.3.2. Cô lập (E)-anetol

Tinh dầu sau khi thu được từ phương pháp chưng cất hơi nước được chưng cất phân đoạn áp suất kém để thu lấy (*E*)-anetol, khi áp suất đạt 20 mbar thì

nhiệt độ dừng ở 96 ^oC, (*E*)-anetol thu được có độ tinh khiết 96% (GC).

2.4. Điều chế $KMnO_4$-$CuSO_4.5H_2O$ (**p**otassium **p**ermanganate-**c**opper **s**ulfate.**p**entahydrate, **PP-CSP**)

Hòa tan hoàn toàn $KMnO_4$ (đã chuẩn độ lại) và $CuSO_4.5H_2O$ theo tỉ lệ mol 1:4 trong một thể tích nước tối thiểu. Sau đó, loại nước dưới áp suất kém cho đến khi đạt được một chất rắn với trọng lượng bằng tổng trọng lượng nguyên liệu. Chất rắn này được nghiền trong cối cho đến khi thu được bột mịn [9].

2.5. Tổng hợp anisaldehid từ (E)-anetol

Lần lượt cân và cho vào ống nghiệm m_1 g (*E*)-anetol và m_2 g PP-CSP. Trộn đều và đặt ống nghiệm vào lò vi sóng. Sau phản ứng, để nguội ở nhiệt độ phòng, li trích hỗn hợp sản phẩm bằng Et_2O (10 ml x 3) và lọc qua Celite. Dung dịch này được rửa với nước cho đến khi trung hòa, sau đó được làm khan bằng Na_2SO_4. Lọc, thu hồi dung môi bằng cô quay. Cân và ghi kết quả sắc kí khí.

2.6. Tổng hợp mequinol từ anisaldehid

Cho vào ống nghiệm V_1 ml HCOOH và V_2 ml H_2O_2 (đã chuẩn độ lại) sau đó để yên 30 phút. Sau đó cân cho vào thêm m g anisaldehid và đặt ống nghiệm vào bồn siêu âm. Khi sự chiếu xạ chấm dứt, lấy ống nghiệm ra để yên ở nhiệt độ phòng, sau đó li trích hỗn hợp sản phẩm bằng Et_2O (10 ml x 3). Dung dịch li trích này được rửa với nước cho đến khi trung hòa, sau đó được làm khan bằng Na_2SO_4. Lọc, thu hồi dung môi bằng cô quay. Cân và ghi kết quả sắc kí khí.

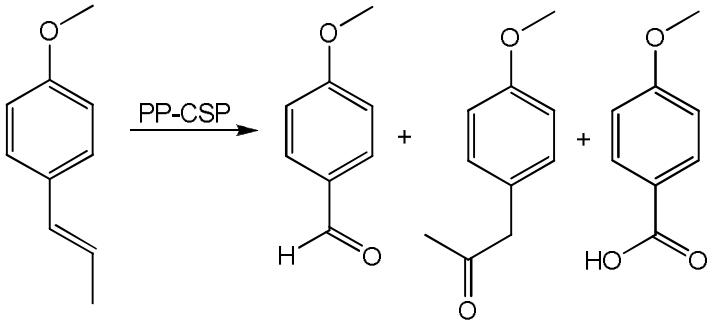
2.7. Xác định cơ cấu sản phẩm và hiệu suất phản ứng

Cơ cấu của các hợp chất trong hỗn hợp sản phẩm được xác định bằng phương pháp sắc kí khí ghép khối phổ (GC-MS) trên máy Agilent 6890N. Cột mao quản HP 5MS: 30 m x 250 µm x 0,25 µm. Nhiệt độ đầu nạp 250 ^oC, nhiệt độ đầu dò 300 ^oC. Tốc độ khí mang (He) là 0,9 ml/phút. Thư viện phổ NIST 2008.

Hiệu suất phản ứng được xác định bằng phương pháp sắc kí khí trên máy Agilent 6890N: Nhiệt độ đầu nạp và dầu dò (FID) là 250 ^oC; Cột mao quản: 30 m x 320 µm x 0,25 mm; Tốc độ dòng khí mang 37,1 ml/phút; Chương trình nhiệt: Nhiệt độ đầu 100 ^oC giữ 1 phút, tăng 20 ^oC/phút đến 250 ^oC giữ 5 phút.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Tổng hợp anisaldehid từ (E)-anetol dưới sự chiếu xạ vi sóng



(*E*)-Anetol **1** | Anisaldehid **2** | 4-Metoxiphenilaceton **2a** | Acid anisic **2b**

Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất phản ứng:

- Khảo sát công suất: Hỗn hợp phản ứng gồm anetol (1 mmol), PP-CSP (2 mmol). Cố định thời gian 4 phút để khảo sát công suất của lò vi sóng.

- Khảo sát thời gian: Hỗn hợp phản ứng gồm anetol (1 mmol), PP-CSP (2 mmol). Cố định ở 150 W để khảo sát thời gian.

- Khảo sát tỉ lệ mol: Phản ứng được thực hiện ở 150 W, trong 3 phút. Lần lượt thay đổi số mol PP-CSP so với chất nền để khảo sát tỉ lệ mol. Kết quả được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. *Hiệu suất phản ứng oxid hóa (E)-anetol thành anisaldehid*

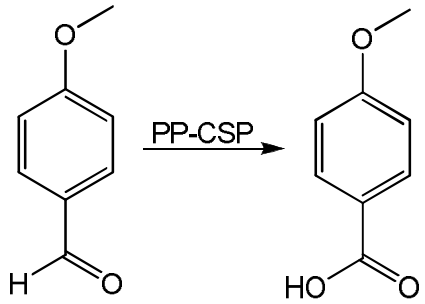
Stt	Công suất (W)	Thời gian (phút)	**1**:PP-CSP	% (GC-FID)				Hiệu suất (%)
				1	**2**	**2a**	**2b**	
1	80	4	1:2	55,1	39,3	4,4	-	34
2	150	4	1:2	0,8	69,9	3,2	19,5	66
3	300	4	1:2	0,4	73,4	3,4	18,5	65
4	450	4	1:2	-	73,3	3,8	16,1	63
5	150	1	1:2	76,7	20,1	2,5	-	17
6	150	2	1:2	68,0	26,5	4,7	-	24
7	150	3	1:2	1,2	81,0	6,4	6,4	77
8	150	5	1:2	-	65,9	4,1	25,8	60
9	150	3	1:1	80,8	16,8	2,4	-	16
10	150	3	1:3	0,6	43,9	2,1	46,4	41
11	*	3	1:2	9,8	68,6	8,4	8,4	65

**: đun nóng truyền thống tại 96 ^oC, đó cũng là nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng được đo ngay sau khi sự chiếu xạ vi sóng vừa chấm dứt (thí nghiệm 7)*

Với tỉ lệ mol anetol:PP-CSP là 1:2, trong thời gian 4 phút thì hiệu suất phản ứng cao nhất là 66% khi chiếu xạ vi sóng ở công suất 150 W. Khi công suất lò tăng lên thì độ chuyển hóa tăng theo (công suất 450 W, độ chuyển hóa đạt 100%) và %GC của **2** cũng tăng nhưng hiệu suất giảm dần.

Với tỉ lệ mol anetol:PP-CSP là 1:2, chiếu xạ vi sóng với công suất lò là 150 W thì hiệu suất phản ứng thu được cao nhất là 77% trong 3 phút. Thời gian chiếu xạ vi sóng càng dài độ chuyển hóa càng tăng, %GC của **2** cũng tăng, nhưng khi chiếu xạ trên 3 phút thì hiệu suất bắt đầu giảm do **2** bị oxid hóa thành **2b**.

Với công suất lò vi sóng là 150 W, thời gian 3 phút thì hiệu suất phản ứng cao nhất là 77% với tỉ lệ mol anetol:PP-CSP là 1:2. Khi sử dụng tỉ lệ mol **1**:PP-CSP là 1:1 thì **1** bị oxid hóa rất ít, còn khi sử dụng tỉ lệ mol **1**:PP-CSP là 1:3 thì **2b** sinh ra rất nhiều do PP-CSP thừa oxid hóa tiếp tục **2** thành **2b**.

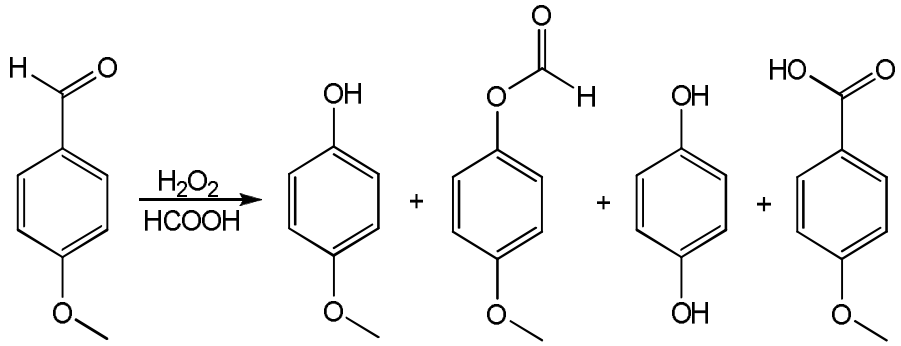


2 **2b**

Như vậy sự oxid hóa (*E*)-anetol thành anisaldehid dưới sự chiếu xạ vi sóng đạt hiệu suất cao nhất là 77% khi thực hiện phản ứng trong 3 phút, công suất lò 150 W và tỉ lệ mol của (*E*)-anetol:PP-CSP là 1:2.

Thực hiện lại phản ứng nói trên (thí nghiệm 11, bảng 1) trong điều kiện đun nóng truyền thống tại 96 ^{o}C, đây cũng là nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng được đo ngay sau khi sự chiếu xạ vi sóng vừa chấm dứt (thí nghiệm 7, bảng 1). Kết quả hiệu suất chỉ có 65%.

3.2. Tổng hợp mequinol từ anisaldehid dưới sự chiếu xạ siêu âm



Anisaldehid **2** | Mequinol **3** | Format mequinil **3a** | Hidroquinon **3b** | Acid anisic **2b**

Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất phản ứng:

Khảo sát thời gian: Hỗn hợp phản ứng gồm H_2O_2 (1 mmol), HCOOH (1 mmol) và anisaldehid (1 mmol). Phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ phòng và khảo sát phản ứng ở các thời gian khác nhau.

Khảo sát nhiệt độ: Hỗn hợp phản ứng gồm H_2O_2 (1 mmol), HCOOH (1 mmol) và anisaldehid (1 mmol). Phản ứng được thực hiện trong 60 phút và khảo sát phản ứng ở các nhiệt độ khác nhau.

Khảo sát tỉ lệ mol:

- Khảo sát tỉ lệ mol H_2O_2 và HCOOH: Phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ phòng trong 60 phút. Cố định số mol của anisaldehid (1 mmol), lần lượt thay đổi đồng thời số mol của H_2O_2 và HCOOH.
- Khảo sát tỉ lệ mol H_2O_2: Phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ phòng trong 60 phút. Cố định số mol của anisaldehid (1

mmol) và HCOOH (5 mmol), lần lượt thay đổi số mol của H_2O_2 để khảo sát.

- Khảo sát tỉ lệ mol HCOOH: Phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ phòng trong 60 phút. Cố định số mol của anisaldehid (1 mmol) và H_2O_2 (5 mmol), lần lượt thay đổi số mol của HCOOH để khảo sát.

Kết quả được trình bày trong bảng 2

Bảng 2. *Hiệu suất phản ứng Baeyer-Villiger chuyển hóa anisaldehid 2 thành mequinol 3*

Stt	Thời gian (phút)	Nhiệt độ (°C)	**2**:H_2O_2:HCOOH	% (GC-FID)					Hiệu suất (%)
				2	**3**	**3a**	**3b**	**2b**	
1	30	Nđp	1:1:1	35,9	27,9	34,0	-	2,3	21
2	60	Nđp	1:1:1	34,3	37,3	27,9	-	0,5	33
3	90	Nđp	1:1:1	24,6	42,7	30,3	0,2	2,2	26
4	60	40	1:1:1	37,1	28,1	32,2	-	2,5	18
5	60	50	1:1:1	34,5	28,5	35,0	0,1	1,9	17
6	60	60	1:1:1	28,8	36,2	33,1	0,2	1,7	16
7	60	Nđp	1:3:3	8,3	51,4	36,8	1,1	2,4	45
8	60	Nđp	1:5:5	1,2	84,2	2,9	9,9	1,8	78
9	60	Nđp	1:7:7	2,0	78,1	7,4	8,6	3,9	72
10	60	Nđp	1:9:9	-	71,7	1,9	18,5	7,9	66
11	60	Nđp	1:3:5	-	89,2	0,9	7,8	2,1	84
12	60	Nđp	1:5:5	1,2	84,2	2,9	9,9	1,8	78
13	60	Nđp	1:7:5	-	88,7	1,7	8,0	1,6	77
14	60	Nđp	1:9:5	-	84,3	0,8	11,2	3,7	76
15	60	Nđp	1:5:3	2,8	65,8	24,4	4,6	2,4	58
16	60	Nđp	1:5:5	1,2	84,2	2,9	9,9	1,8	78
17	60	Nđp	1:5:7	1,5	89,5	2,4	6,1	0,4	83
18	60	Nđp	1:5:9	-	86,6	0,9	10,3	2,1	80
19	60	Nđp	1:3:5	0,5	65,3	28,8	3,8	1,6	57

Nđp: nhiệt độ phòng

19: phương pháp khuấy từ truyền thống

Với tỉ lệ mol **2**:H_2O_2:HCOOH là 1:1:1 và phản ứng được thực hiện tại nhiệt độ phòng thì hiệu suất thu được cao nhất là 33% khi thực hiện phản ứng trong 60 phút. Khi thời gian phản ứng kéo dài thêm thì hiệu suất phản ứng giảm do số lượng sản phẩm phụ tăng lên.

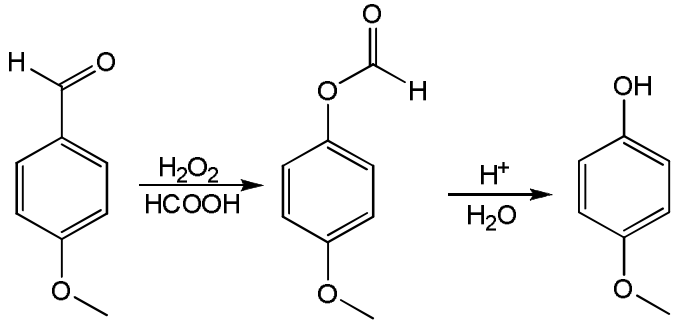
Với tỉ lệ mol **2**:H_2O_2:HCOOH là 1:1:1, phản ứng thực hiện trong thời gian 60 phút thì hiệu suất thu được cao nhất là 33% tại nhiệt độ phòng. Khi tăng nhiệt độ phản ứng thì hiệu suất của phản ứng giảm vì số lượng sản phẩm phụ tăng lên.

Với phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ phòng trong thời gian 60 phút. Tăng dần tỉ lệ mol H_2O_2:HCOOH so với **2** thì hiệu suất phản ứng thu được cao nhất là 78% khi tỉ lệ **2**: H_2O_2:HCOOH là 1:5:5. Khi tỉ lệ H_2O_2:HCOOH thấp hơn 5:5 thì hiệu suất còn thấp do chưa chuyển

hóa hết **2** thành **3**. Khi tỉ lệ H_2O_2:HCOOH cao hơn 5:5 thì mặc dù **2** được chuyển hóa gần như hoàn toàn nhưng đồng thời số lượng sản phẩm phụ tăng lên rất cao.

Với phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ phòng trong 60 phút. Cố định tỉ lệ mol của **2** và HCOOH là 1:5 thì hiệu suất phản ứng thu được cao nhất là 84% khi tỉ lệ **2**:H_2O_2:HCOOH là 1:3:5. Khi tăng lượng H_2O_2 thì hiệu suất của phản ứng giảm do H_2O_2 thừa oxid hóa **2** tạo **2b** ngày càng tăng.

Với phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ phòng trong 60 phút. Cố định tỉ lệ mol của **2** và H_2O_2 là 1:5 thì hiệu suất phản ứng thu được cao nhất là 83% khi tỉ lệ **2**:H_2O_2:HCOOH là 1:5:7. Như vậy, khi tăng vừa đủ lượng HCOOH thì hiệu suất tăng vì cơ chế phản ứng Baeyer-Villiger là sự chuyển vị thân điện tử xảy ra trong môi trường acid. Mặt khác HCOOH thừa còn dùng để thủy giải **3a** thành **3**. Nhưng khi lượng HCOOH lên mức quá thừa thì nối CH_3-O của eter **3** bị cắt đứt tạo **3b** ra càng nhiều.



Anisaldehid **2** | Format mequinil **3a** | Mequinol **3**

Vậy mequinol điều chế bằng phản ứng Baeyer-Villiger dưới sự chiếu xạ siêu âm đạt hiệu suất cao nhất là 84% khi thực hiện phản ứng trong 60 phút ở nhiệt độ phòng và tỉ lệ mol của anisaldehid:H_2O_2:HCOOH là 1:3:5.

Thực hiện lại phản ứng Baeyer-Villiger điều chế mequinol theo những điều kiện tối ưu như trên nhưng kích hoạt phản ứng bằng phương pháp khuấy từ truyền thống để so sánh. Kết quả được ghi trong thí nghiệm 19 (bảng 2).

Kết quả trên cho thấy điểm ưu việt của phương pháp chiếu xạ siêu âm so với phương pháp khuấy từ truyền thống. Trong những nghiên cứu trước đây, muốn đạt hiệu suất trên 70%, phản ứng phải được tiến hành trong nhiều giờ. Nhưng phương pháp chiếu xạ siêu âm giúp rút ngắn thời gian phản ứng xuống chỉ còn 1 giờ.

4. Kết luận

Phản ứng oxid hóa anetol thành anisaldehid bằng $KMnO_4$-$CuSO_4.5H_2O$ được tiến hành thuận lợi khi chiếu xạ vi sóng trong điều kiện không dung môi. Phương pháp kích hoạt phản ứng bằng vi sóng không những cho hiệu suất cao mà còn rút ngắn thời gian phản ứng. Điều đó là do vi sóng làm nóng hỗn hợp nhanh, đồng đều từ bên trong khác với phương pháp gia nhiệt truyền thống. Đồng thời

$KMnO_4$-$CuSO_4.5H_2O$ là tác nhân oxid hóa xanh và có tính chọn lọc.

Phản ứng oxid hóa anisaldehid thành mequinol bằng acid performic (H_2O_2 + HCOOH), được tiến hành thuận lợi khi chiếu xạ siêu âm trong điều kiện không dung môi.

Những điều này mở ra một hướng đi mới cho tổng hợp hữu cơ theo tiêu chí của Hóa học Xanh là thân thiện với môi trường, nhanh chóng, thuận lợi, hiệu suất cao.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J. M. Aizaipurua, M. Juaristi, B. Lecea, C. Palomo (1985), "Halosilanes/chromium trioxide as efficient oxidizing reagents", *Tetrahedron*, 41(14), pp. 2903-2911.
2. V. Alphand, G. Carrea, R. Wohlgemuth, R. Furstoss, J. M. Woodley (2003), "Towards large-scale synthetic applications of Baeyer-Villiger monooxygenases", *Trends in Biotechnology* 21(7), pp. 318-323.
3. C. Avelino, F. Vicente, I. Sara, M. Maria, R. Michael (2004), "One-pot synthesis of phenols from aromatic aldehydes by Baeyer-Villiger oxidation with H_2O_2 using water-tolerant Lewis acids in molecular sieves", *Journal of Catalysis* 211, pp. 67-76.
4. B. Z. Bedoukian (1967), *Perfumery and Flavoring Synthetics*, Elsevier, New York, pp. 33.
5. Z. D. Draelos (2006), "The combination of 2% 4-hydroxyanisole (mequinol) and 0.01% tretinoin effectively improves the appearance of solar lentigines in ethnic groups", *Journal of Cosmetic Dermatology*, 5, pp. 239-244.
6. C. H. Hassel (1957), "The Baeyer-Villiger oxidation of aldehydes and ketones", *Organic Reactions* V. 9, John Wiley & Sons, New York, pp. 73-106.
7. Lê Ngọc Thạch, Trần Hữu Anh, Lưu Thị Xuân Thi, A. Loupy (1996), "Khảo sát sự oxid hóa $KMnO_4$-$CuSO_4.5H_2O$ trên acetat isoeugenil", *Tạp chí Hóa học* 34(3), tr. 5-7.
8. V. Ley, C. Ramarao, A.-L. Lee, N. Ostergaard, S. C. Smith, I. M. Shirley (2003), "Microencapsulation of osmium tetroxide in polyurea", *Org. Lett.* 5, pp. 185-187.
9. Lưu Thị Xuân Thi (2002), *Luận án Thạc sĩ Hóa học*, Bộ môn Hóa học Hữu cơ, Đại học Khoa học Tự nhiên.
10. T. Mino, S. Masuda, N. Masayuki, M. Yamashita (1997), "Synthesis of lactones by Baeyer-Villiger oxidation with magnesium monoperphthalate hexahydrate", *J. Org. Chem.* 62, pp. 2633-2635.

11. R. Mukhopadhyay, M. Y. Miró, A. B. Anerjee (2001), "Antimicrobial actions of *Illicium verum* Hook. f.", *Ars Pharmaceutica*, 42, pp. 209-220.

12. Nguyễn Thị Hoài, Lê Ngọc Thạch (2007), "Khảo sát tinh dầu quả đại hồi *Illicium verum* Hook. f.", *Tuyển tập ngày hóa học TP Hồ Chí Minh lần thứ V*, tr. 78-83.

13. B. R. Travis, R. S. Narayan, B. Borhan (2002), "Osmium tetroxide-promoted catalytic oxidative cleavage of olefins: an organometallic ozonolysis", *J. Am. Chem. Soc.* 124, pp. 3824-3825.

14. T. Uchidaa, T. Katsuki (2001), "Cationic Co(III)(salen)-catalyzed enantioselective Baeyer-Villiger oxidation of 3-arylcyclobutanones using hydrogen peroxide as a terminal oxidant", *Tetrahedron Letters* 42(39), pp. 6911-6914.

15. D. Waumans, N. Bruneel, J. Tytgat (2004), "Anise oil as a precursor for 2-alkoxy-5-methoxybenzaldehydes", *Microgram Journal* 2, pp. 4-10.

16. D. Xing, B. Guan, G. Cai, Z. Fang, L. Yang, Z. Shi (2006), "Gold(I)-catalyzed oxidative cleavage of a C−C double bond in water", *Org. Lett.* 8, pp. 693-696.

(Ngày Tòa soạn nhận được bài: 24-10-2011; ngày chấp nhận đăng: 09-11-2011)