

Nghiên cứu chuyển hóa carbohydrate thành 5-hydroxymethylfurfural sử dụng xúc tác mang tâm acid Brønsted và Lewis trong điều kiện hóa học xanh

Trần Nguyên Kim^{1,2}, Nguyễn Hào Trình^{1,2}, Nguyễn Thị Thiên Hằng^{1,2,3}, Phan Bích Hà^{1,2,3},
Trần Hoàng Phương^{1,2,*}



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

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

³Viện Y tế Công cộng Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

Liên hệ

Trần Hoàng Phương, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

Email: thphuong@hcmus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 18-11-2024
- Ngày sửa đổi: 21-01-2025
- Ngày chấp nhận: 14-5-2025
- Ngày đăng: 30-6-2025

DOI:

<https://doi.org/10.32508/stdjns.v9i2.1424>



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

5-Hydroxymethylfurfural (HMF) là một chất trung gian tiềm năng trong tổng hợp nhiên liệu sinh học. Trong những năm gần đây, các nhà nghiên cứu đã và đang mong muốn tìm ra các phương pháp xanh và xúc tác thích hợp để tổng hợp HMF trong điều kiện hóa học xanh. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành tổng hợp 03 chất lỏng ion mang tâm acid Brønsted/Lewis, và 01 chất xúc tác rắn từ sinh khối mang nhóm acid Brønsted từ sinh khối. Hoạt tính của 2 loại xúc tác được ứng dụng vào phản ứng chuyển hóa carbohydrate thành HMF. Các điều kiện nghiên cứu bao gồm ảnh hưởng của nhiệt độ, ảnh hưởng của khối lượng chất xúc tác, được nghiên cứu nhằm chọn ra điều kiện thích hợp trong phản ứng điều chế HMF. Kết quả nghiên cứu cho thấy rằng chất xúc tác 1-(4-sulfonic acid) butyl-3-methylpyrrolidinium zinc chloride (IL3) thể hiện hoạt tính vượt trội so với các loại xúc tác khác, hiệu suất phản ứng được ghi nhận khoảng 88% HMF trong 2 giờ với dung môi 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (EMIMCl). Đối với chất xúc tác rắn mang tâm acid Brønsted (CA-SO₃H), hiệu suất phản ứng được ghi nhận là 52% HMF với 5 mg CA-SO₃H trong 5 giờ trong dung môi dimethyl sulfoxide (DMSO). Nghiên cứu này chứng minh tiềm năng tổng hợp HMF từ fructose sử dụng các loại xúc tác xanh (chất lỏng ion hoặc xúc tác acid rắn), có thể ứng dụng để tổng hợp quy mô lớn và đặc biệt là nền tảng cơ bản để sản xuất nhiên liệu sinh học có nguồn gốc từ sinh khối trong điều kiện hóa học xanh.

Từ khoá: Fructose, chất lỏng ion, xúc tác acid rắn, 5-hydroxymethylfurfural, hóa học xanh.

GIỚI THIỆU

Ngày nay, vấn đề sử dụng than đá và các nguồn năng lượng hóa thạch ngày càng tăng, điều này đã tạo ra nhiều ảnh hưởng xấu đến môi trường, sinh khối như một nguồn năng lượng sạch và tái tạo đang nhận được nhiều sự quan tâm rộng rãi. Sinh khối được xem là một trong những năng lượng mới có thể thay thế nhiên liệu hóa thạch.¹ 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) là một hợp chất hữu cơ nền tảng có thể oxi hóa thành 2,5-diformylfuran (DFP), acid 5-hydroxymethyl-2-furancarboxylic (HMFCFA), acid 2,5-fuandicarboxylic (FDCA), và những hóa chất có giá trị khác^{2,3}. Trong những năm gần đây, HMF chủ yếu được sản xuất thông qua phản ứng khử nước của carbohydrate (như glucose, fructose) với các xúc tác đồng thể và dị thể, trong đó có đề cập đến xúc tác acid cho thấy những kết quả rất khả quan.⁴ Các acid Brønsted như H₂SO₄, HCl là chất xúc tác đồng thể được sử dụng khá phổ biến, tuy nhiên việc thu hồi đòi hỏi nhiều quy trình, khó tái sử dụng và dễ ăn mòn thiết bị.⁵⁻⁸ Do đó, những xúc tác phù hợp với xu hướng “hóa học xanh” đã được tập trung khai thác.

Chất lỏng ion (ionic liquid, IL) hay được gọi là muối lỏng ở nhiệt độ phòng, có độ ổn định nhiệt cao và áp suất hơi thấp do đó chúng cũng hay được coi là dung môi xanh. Chất lỏng ion là vật liệu đầy hứa hẹn có thể tan tốt trong nhiều hợp chất vô cơ và hữu cơ và có thể thu hồi và tái sử dụng.⁹ Li và cộng sự cho biết khả năng hoạt động tốt của chất lỏng ion 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BMIMCl) trong phản ứng khử nước của fructose khi sử dụng hạt nhựa trao đổi ion làm chất xúc tác.¹⁰ Việc gắn các nhóm chức lên chất lỏng ion giúp chúng có những đặc tính đặc biệt và nó rất hữu ích để mở rộng phạm vi hoạt động. Huang và cộng sự đã tổng hợp thành công chất lỏng ion diallylimidazole hexafluorophosphate, khi chất lỏng ion này được sử dụng cho sự chuyển hóa từ fructose sang HMF trong lò vi sóng thì hiệu suất thu được là 53% tại 185°C trong dung môi nước, hiệu suất tăng lên 75% khi thực hiện trong dung môi DMSO.¹¹ Trong phản ứng điều chế HMF từ carbohydrate, acid Lewis hỗ trợ quá trình đồng phân hóa glucose thành fructose, tiếp theo, acid Brønsted hỗ trợ quá trình tách nước của fructose để tạo thành HMF.

Trích dẫn bài báo này: Kim TN, Trình NH, Hằng NTT, Hà PB, Phương TH. **Nghiên cứu chuyển hóa carbohydrate thành 5-hydroxymethylfurfural sử dụng xúc tác mang tâm acid Brønsted và Lewis trong điều kiện hóa học xanh.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2025; 9(2):3374-3382.

Trong đó, cả hai tâm của acid Lewis và Brønsted đều quan trọng cho phản ứng tổng hợp HMF.¹²⁻¹⁴ Do đó, các nhà nghiên cứu trong và ngoài nước đã và đang nghiên cứu và phát triển xúc tác mang tâm acid Lewis và Brønsted để ứng dụng trong các phản ứng điều chế hợp chất furan từ carbohydrate.^{15,16}

Bài nghiên cứu này trình bày việc tổng hợp HMF từ carbohydrate sử dụng chất lỏng ion mang hai tâm acid Lewis và Brønsted. Bên cạnh đó, xúc tác rắn chỉ mang tâm acid Brønsted cũng được tổng hợp để so sánh với khả năng hoạt động của xúc tác chất lỏng ion mang hai tâm acid Brønsted – Lewis. Các khảo sát về nhiệt độ, thời gian phản ứng và hàm lượng xúc tác đã được thực hiện nhằm xác định điều kiện phản ứng tốt nhất để tổng hợp HMF.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Hóa chất

D-fructose (99%), 1-methylimidazole (99%), N-methylpyrrolidine (99%), 1,4-butane sultone (99%), pyridine (99%), 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (99%), chuẩn HMF (99%), chuẩn DFF (99%) được mua từ Sigma-Aldrich. D-Glucose monohydrate (99%), zinc chloride (99%), sắc ký bản mỏng (silica gel 60 F254), toluene (99%), diethyl ether (99%), ethyl acetate (99%), n-hexane (99%), acetone (99%), và ethanol (99%) được mua từ Xilong Chemical Co., Ltd (China).

Thiết bị

Phổ ¹H-NMR và ¹³C-NMR được phân tích trên máy Avance Neo 500 MHz. Phân tích phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) của chất lỏng ion được thực hiện trên máy Bruker Verlex 70 (600 đến 4000 cm⁻¹). Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) bằng thiết bị TA Q500 Thermal Analysis System. Chất xúc tác trải qua quá trình nung, tăng dần nhiệt độ từ điều kiện môi trường lên 800°C với tốc độ quét 10 Kpm. Phổ HRMS được phân tích trên hệ thống khối phổ phân giải cao MS/MS 6545 series Q-TOF (Agilent). Hàm lượng HMF được thực hiện bằng cách sử dụng máy HPLC Agilent 1200 với cột C18 (5 μm x 4.6 × 150 mm) được trang bị đầu dò DAD và pha động là hỗn hợp methanol (A) và dung dịch 2,5 mM acid sulfuric (B). Hệ dung môi giải ly tuyến tính: 0–2, phút, 100% B; 2,5–2,51 phút, 85% B; 2,51–10 phút, 85% B; 10,01–15 phút, 50% B; 15,01–17 phút, 100% B. Nhiệt độ cột được duy trì ở 30°C. Tốc độ dòng là 0,7 mL/phút. Thời gian lưu của HMF là 9,5 phút ở bước sóng phát hiện là 285 nm. Hiệu suất HMF được tính trực tiếp từ các đường chuẩn (1).

$$\text{Hiệu suất HMF (\%)} = \frac{\text{Số mole HMF thu được}}{\text{Số mole fructose ban đầu}} \times 100\% \quad (1)$$

Tổng hợp 1-(4-sulfonic acid) butyl-pyridium zinc chloride (IL1-SO₃H)

Pyridine (10 mmol, 0,79 g), 1,4-butane sultone (10 mmol, 1,36 g) và toluene (30 mmol, 3 mL) được cho vào bình cầu cổ nhám 25 mL, khuấy ở 40°C trong 10 giờ. Sau khi kết thúc phản ứng, cho tiếp HCl đậm đặc (2 mL) vào, tiếp tục đun ở 80°C trong 6 giờ. Tiếp theo, ZnCl₂ (10 mmol) được cho vào phản ứng, và phản ứng đun hoàn lưu ở 80°C trong 12 giờ. Sau khi kết thúc phản ứng, để nguội đến nhiệt độ phòng. Hỗn hợp được rửa bằng diethyl ether (3x10 mL). Chất lỏng ion IL1-SO₃H được đem đi cô quay để làm khô và sau đó được bảo quản trong tủ lạnh.

Hiệu suất tổng hợp: 50%

¹H NMR (500 MHz, D₂O): δ 8,77 (d, J = 5,4 Hz, 1H), 8,46 (t, J = 7,8 Hz, 1H), 7,99 (t, J = 7,0 Hz, 2H), 4,57 (t, J = 7,4 Hz, 2H), 2,88 (t, J = 7,6 Hz, 2H), 2,09 (quint, J = 7,6 Hz, 2H), 1,71 (quint, J = 7,7 Hz, 2H).

¹³C NMR (125 MHz, D₂O): δ 145,8; 144,3; 128,5; 61,3; 50,1; 29,4; 21,0.

HRMS-ESI m/z ion dương [C₉H₁₄NO₃S]⁺: 216,0323

HRMS-ESI m/z ion âm [ZnCl₃]⁻ và [Zn₂Cl₅]⁻: 170,8306; 304,6996.

Tổng hợp 1-(4-Sulfonic acid) butyl-3-methylimidazolium zinc chloride (IL2-SO₃H)

1-Methylimidazole (10 mmol, 0,821 g) và 1,4-butane sultone (10 mmol, 1,36 g) và toluene (30 mmol, 3 mL) được cho vào bình cầu cổ nhám 25 mL, khuấy ở 40°C trong 10 giờ. Sau khi kết thúc phản ứng, cho tiếp HCl đậm đặc (2 mL) vào, tiếp tục đun ở 80°C trong 6 giờ. Tiếp theo, ZnCl₂ (10 mmol) được cho vào phản ứng, và phản ứng đun hoàn lưu ở 80°C trong 12 giờ. Sau khi kết thúc phản ứng, để nguội đến nhiệt độ phòng. Hỗn hợp được rửa bằng diethyl ether (3x10 mL). Chất lỏng ion IL2-SO₃H được đem đi cô quay để làm khô và sau đó được bảo quản trong tủ lạnh.

Hiệu suất tổng hợp: 65%

¹H NMR (500 MHz, D₂O): δ 8,65 (s, 1H), 7,41 (s, 1H), 7,35 (s, 1H), 4,16 (t, J = 7,1 Hz, 2H), 3,80 (s, 3H), 2,86 (t, J = 7,7 Hz, 2H), 1,94 (quint, J = 7,2 Hz, 2H), 1,66 (quint, J = 7,8 Hz, 2H).

¹³C NMR (125 MHz, D₂O): δ 136,0; 23,8; 122,3; 50,2; 49,1; 35,8; 28,2; 21,0.

HRMS-ESI m/z ion dương [C₈H₁₅N₂O₃S]⁺: 219,0422

HRMS-ESI m/z ion âm $[ZnCl_3]^-$ và $[Zn_2Cl_5]^-$: 170,8309; 306,8489

Tổng hợp 1-(4-Sulfonic acid) butyl-3-methylpyrrolidinium zinc chloride IL3-SO₃H

1-Methylpyrrolidine (10 mmol, 0.85 g) và 1,4-butane sultone (10 mmol, 1,36 g) và toluene (30 mmol, 3 mL) được cho vào bình cầu cổ nhám 25 mL, khuấy ở 40°C trong 10 giờ. Sau khi kết thúc phản ứng, cho tiếp HCl đậm đặc (2 mL) vào, tiếp tục đun ở 80°C trong 6 giờ. Tiếp theo, ZnCl₂ (10 mmol) được cho vào phản ứng, và phản ứng đun hoàn lưu ở 80°C trong 12 giờ. Sau khi kết thúc phản ứng, để nguội đến nhiệt độ phòng. Hỗn hợp được rửa bằng diethyl ether (3x10 mL). Chất lỏng ion IL3-SO₃H được đem đi cô quay để làm khô và sau đó được bảo quản trong tủ lạnh.

Hiệu suất tổng hợp: 70%

¹H NMR (500 MHz, D₂O): δ 3,41 (d, J = 8 Hz, 4H), 3,27 (t, J = 8,5 Hz, 2H) 2,94 (s, 3H), 2,88 (t, J = 7,5 Hz, 2H), 2,11 (s, 4H), 1,87 (quint, J = 8,3, 7,8 Hz, 2H), 1,71 (quint, J = 7,6 Hz, 2H)

¹³C NMR (125 MHz, D₂O): δ 64,5; 63,7; 50,2; 48,4; 22,2; 21,5; 21,4.

HRMS-ESI m/z ion dương $[C_9H_{20}NO_3S]^+$: 222,0782

HRMS-ESI m/z ion âm $[ZnCl_3]^-$ và $[Zn_2Cl_5]^-$: 170,8306; 306,8486

Tổng hợp xúc tác CA-SO₃H

Chất xúc tác CA-SO₃H được tổng hợp dựa theo quy trình gồm hai bước đã được công bố.¹⁷ Trong bước đầu tiên, vỏ măng cầu đã sấy khô (10 g) được nghiền nhỏ và trộn với 90 mL dung dịch KOH 3M cho quá trình than hoá và hoạt hóa diễn ra dưới điều kiện thủy nhiệt tại 180°C trong 6 giờ. Sau đó, sản phẩm được rửa với nước khử ion và sấy tại 110°C trong 6 giờ. Quá trình acid hóa được thực hiện với sự hỗ trợ của 2mL H₂SO₄ (98%) bởi việc hình thành các liên kết cộng hóa trị của nhóm sulfonic lên bề mặt của sản phẩm đã được tổng hợp trong bước đầu tiên. Quá trình này cũng được thực hiện trong ống Teflon ở 180°C trong 24 giờ. Cuối cùng, sản phẩm chất rắn màu đen thu được sau khi rửa với nước khử ion và sấy ở nhiệt độ 110°C (Hình 1).

Quy trình điều chế HMF sử dụng chất lỏng ion làm chất xúc tác

Hỗn hợp gồm fructose (1 mmol, 180 mg), chất lỏng ion (IL), EMIMCl (6 mmol) được cho vào các ống phản ứng có thanh từ tính. Ảnh hưởng của chất lỏng ion mang hai tâm acid Brønsted – Lewis (IL1-SO₃H, IL2-SO₃H, IL3-SO₃H), khối lượng chất lỏng

ion (5 mol%, 10 mol%) trong các khoảng thời gian khác nhau (từ 0,5 giờ đến 7 giờ) để chọn ra điều kiện thích hợp cho phản ứng. Hiệu suất của phản ứng được nghiên cứu bằng phương pháp HPLC. Việc tinh chế sản phẩm từ hỗn hợp phản ứng được thực hiện bằng phương pháp chiết lỏng-lỏng, sử dụng dung môi để thu ethyl acetate được sản phẩm tinh sạch. Sản phẩm HMF được các định cấu trúc hóa học bởi ¹H NMR, ¹³C NMR.

Quy trình điều chế HMF sử dụng xúc tác acid rắn (CA-SO₃H) chất xúc tác

Hỗn hợp gồm fructose (1 mmol, 180 mg), CA-SO₃H (5 mg, 10 mg, 15 mg, 20 mg), DMSO (3 mL) được thêm vào các ống phản ứng có thanh từ tính. Phản ứng được thực hiện ở các khoảng nhiệt độ khác nhau bao gồm 100, 120, 140, và 160°C trong các khoảng thời gian khác nhau (1, 3, 5, 7, 10, 12, 15 giờ). Sau khoảng thời gian nhất định, mẫu được cân và định mức bằng nước cất (10 mL). Sau đó, mẫu được lọc qua màng lọc 0,45 μm và được phân tích bằng phương pháp HPLC-DAD.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 9,58 (s, 1H), 7,21 (d, J = 3,5 Hz, 1H), 6,51 (d, J = 3,5 Hz, 1H), 4,71 (s, 2H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 177,6; 160,5; 152,5; 122,4; 109,9; 57,7.

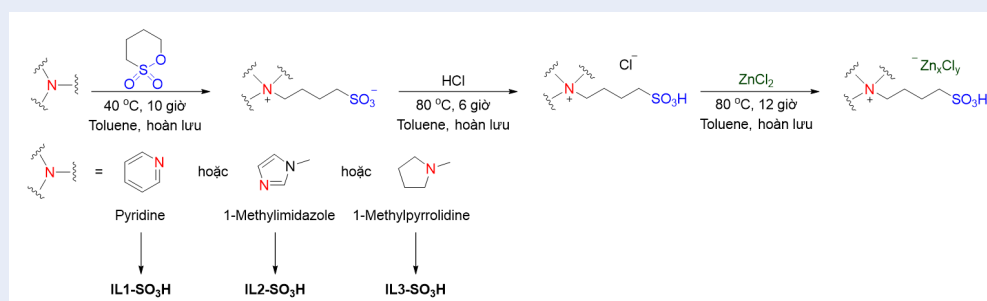
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Đặc tính chất lỏng ion

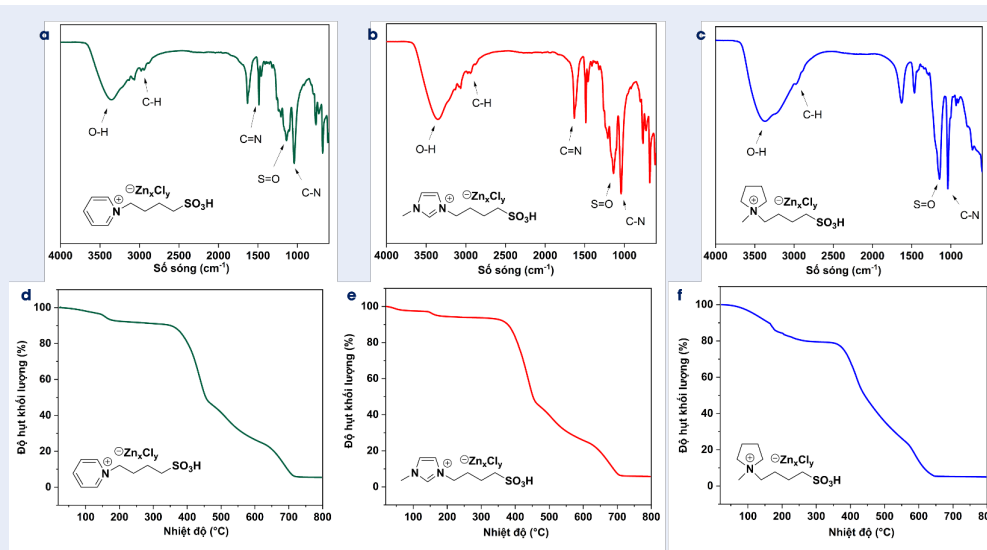
Trong nghiên cứu này, chất lỏng ion mang hai tâm acid Brønsted – Lewis được điều chế và xác định cấu trúc theo quy trình đã được công bố.¹⁸ Quy trình tổng hợp gồm ba bước trên cùng một hệ phản ứng bao gồm phản ứng thế thân hạch để gắn nhóm sulfobutyl, tiếp theo là acid hóa để hình thành tâm acid Brønsted (-SO₃H), và cuối cùng là đưa tâm acid Lewis vào sản phẩm bằng cách sử dụng ZnCl₂ (Hình 2). Các tâm acid Lewis đóng vai trò quan trọng trong nhiều phản ứng hóa học khác nhau và có thể ảnh hưởng lớn đến khả năng phản ứng và tính chất xúc tác của hợp chất. Trong bước đầu tiên, phản ứng giữa pyridine và 1,4-butane sultone hình thành sản phẩm rắn màu trắng, tương tự khi sử dụng 1-methylimidazole. Tuy nhiên, phản ứng giữa 1-methylpyrrolidine và 1,4-butane sultone hình thành sản phẩm rắn màu cam. Sau đó, các chất rắn trên được acid hóa bởi HCl để hình thành tâm acid -SO₃H cùng với sự hình thành của ion chloride ở trạng thái zwitterion. Cuối cùng, phản ứng với ZnCl₂ để cho ra sản phẩm. Các chất lỏng ion mang hai tâm acid Brønsted – Lewis được xác định cấu trúc và đặc tính thông qua các kỹ thuật phân tích



Hình 1: Quy trình điều chế xúc tác CA-SO₃H



Hình 2: Quy trình tổng hợp chất lỏng ion



Hình 3: Phổ hồng ngoại và giản đồ phân tích nhiệt của ba chất lỏng ion

khác nhau như $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FT-IR, HRMS và TGA.

Phổ hồng ngoại (FT-IR) của ba IL được biểu diễn trong Hình 3a,b,c. Sự hiện diện của các nhóm O-H trong phổ của IL1-SO₃H, IL2-SO₃H, IL3-SO₃H được quan sát thấy lần lượt tại các vùng 3355 cm⁻¹, 3351 cm⁻¹, 3368 cm⁻¹. Các đỉnh hấp thụ quan sát được tại số sóng 1139 cm⁻¹ và 1208 cm⁻¹ là dao động kéo dãn của liên kết S=O. Vùng phổ hiển thị dao động kéo dãn C-H được đặc trưng bởi vùng 2975 – 2973 cm⁻¹. Sự có mặt của các vùng đặc trưng trong phổ hồng ngoại của ba chất lỏng ion đã xác nhận sự gắn kết thành công của nhóm -SO₃H.

Độ ổn định nhiệt của ba chất lỏng ion mang hai tâm acid Brønsted – Lewis được xác định bằng phương pháp phân tích khối lượng theo nhiệt độ. Đường cong TGA (Hình 3d,e,f) của ba mẫu có cùng xu hướng khi trải qua lần giảm khối lượng đầu tiên ở 150°C do sự hiện diện các hợp chất hữu cơ. Tiếp theo, lần giảm khối lượng thứ hai được báo cáo ở khoảng 350 – 450°C do sự phân hủy của cation của chất lỏng ion. Lần giảm khối lượng cuối cùng được giải thích bằng sự hiện diện của các anion chlorozincate.

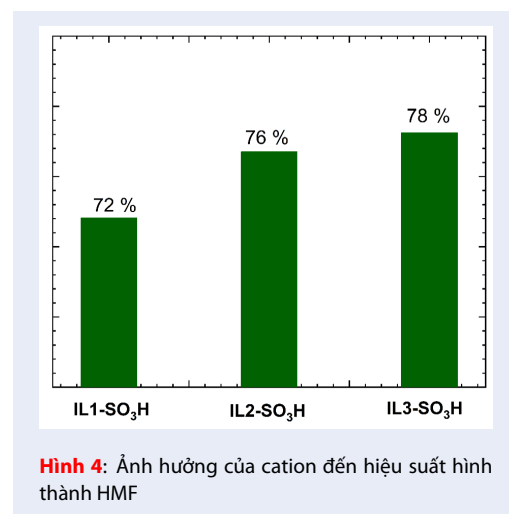
Phổ NMR của ba IL được biểu diễn ở Hình PL1, Hình PL2 và Hình PL3 (Phụ lục). Độ dịch chuyển hóa học của proton trong -CH₂-SO₃- trong phổ của IL1-SO₃H, IL2-SO₃H, IL3-SO₃H được quan sát thấy lần lượt tại các vùng 2,91 – 2,84 (m, 2H); 2,89 – 2,83 (m, 2H), và 2,88 (dd, J = 8,4, 6,8 Hz, 2H). Các proton trong liên kết -CH₂-N- được thể hiện ở các tín hiệu như sau 4,57 (t, J = 7,4 Hz, 2H), 4,16 (t, J = 7,1 Hz, 2H) và 3,31 – 3,23 (m, 2H) theo thứ tự lần lượt của ba chất lỏng ion. Các kết quả từ phổ carbon cũng thể hiện đủ các tín hiệu của các carbon trong cấu trúc. Hơn nữa, phổ HRMS thực hiện ở chế độ ion âm đã phân tích ra sự có mặt của các ion ZnCl₃⁻ và Zn₂Cl₅⁻. Các kết quả này xác nhận sự hiện diện của nhóm acid Lewis trong ba chất lỏng ion đang được nghiên cứu. Ngoài ra, các kết quả HRMS thu được khi ở chế độ ion dương đã cho thấy kết quả trùng khớp với các ion dương trong mỗi chất lỏng ion, với m/z tương ứng là 216,0323; 219,0422 và 222,0782 (Hình PL4, PL5, PL6 – Phụ lục). Do đó, các số liệu trên xác nhận cho việc tổng hợp thành công ba chất lỏng ion.

Hoạt tính chất xúc tác trong phản ứng điều chế HMF

Ảnh hưởng của cation đến hiệu suất tạo thành HMF

Khảo sát được tiến hành để đánh giá khả năng hoạt động của các chất lỏng ion khác nhau dựa trên các cation của chúng. Nhìn chung, hiệu suất thu được

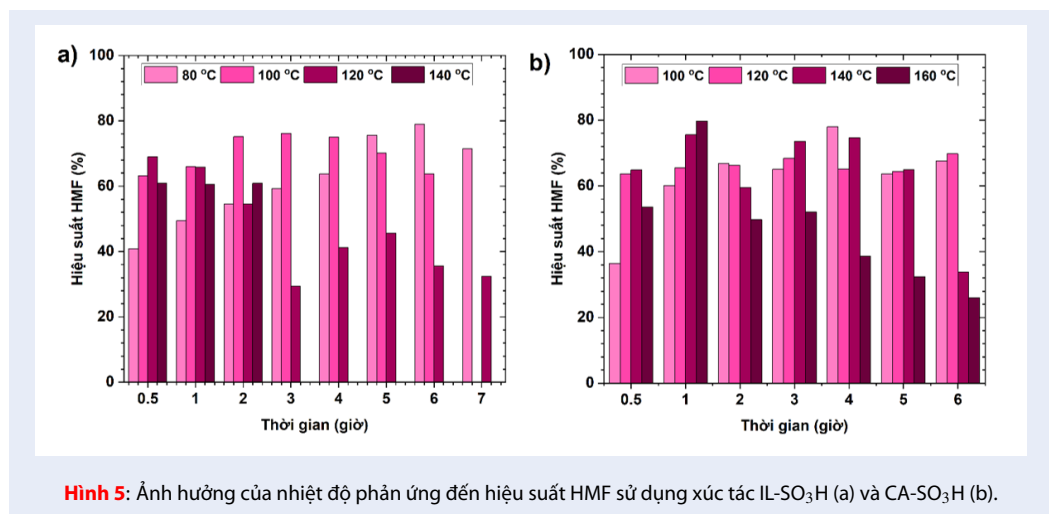
từ IL1-SO₃H, IL2-SO₃H, IL3-SO₃H tương đối giống nhau, cho thấy IL là chất xúc tác hiệu quả cho quá trình chuyển đổi từ fructose sang HMF. Như được mô tả trong Hình 4, xúc tác IL3-SO₃H cho thấy khả năng hoạt động tốt hơn so với hai chất xúc tác còn lại. Hơn nữa, việc sử dụng chất lỏng ion được tổng hợp từ 1-methylpyrrolidine chưa được nghiên cứu rộng rãi. Do đó, trong bài nghiên cứu này, IL3-SO₃H sẽ được sử dụng làm chất xúc tác cho các khảo sát tiếp theo.



Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

Quá trình khử nước của fructose tạo thành HMF sử dụng IL3-SO₃H (5 mol%) làm chất xúc tác được thực hiện ở bốn nhiệt độ khác nhau 80°C, 100°C, 120°C, 140°C trong dung môi EMIMCl với fructose (1 mmol, 180 mg) (Hình 5a). Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ cho thấy hiệu suất HMF tăng dần ở nhiệt độ 80°C và 100°C, tuy nhiên kết quả có xu hướng ngược lại được ghi nhận ở nhiệt độ 120°C và 140°C. Quá trình chuyển hóa fructose thành HMF thu được kết quả tốt nhất khi thực hiện ở 100°C, hiệu suất cao nhất được ghi nhận 88% trong 2 giờ. Bên cạnh đó, nhiệt độ cao có tác động bất lợi với việc hình thành HMF khi thời gian phản ứng kéo dài. Hiện tượng này có thể giải thích do sự phân hủy và phản ứng trùng hợp tiếp theo của HMF, dẫn đến sự hình thành một sản phẩm phụ màu nâu sẫm không hòa tan trong hỗn hợp phản ứng, thường được gọi là humin.^{19,20} Theo kết quả được trình bày trong Hình 5a, nhiệt độ phản ứng 100°C là nhiệt độ thích hợp cho phản ứng điều chế HMF sử dụng IL3-SO₃H làm xúc tác.

Bên cạnh sử dụng chất lỏng ion làm xúc tác, xúc tác acid rắn được nghiên cứu nhằm mục đích so sánh hiệu quả của xúc tác acid rắn và chất lỏng ion trong



Hình 5: Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến hiệu suất HMF sử dụng xúc tác IL-SO₃H (a) và CA-SO₃H (b).

phản ứng điều chế HMF từ fructose. Hỗn hợp phản ứng gồm fructose (1 mmol, 180 mg), chất xúc tác (20 mg) và dung môi DMSO (3 mL) được khảo sát trong các khoảng thời gian khác nhau (1, 3, 5, 7, 10, 12, và 15 giờ) (Hình 5b). Khi phản ứng được thực hiện ở 100°C, chỉ 36% HMF được hình thành trong 1 giờ đầu. Cùng khoảng thời gian đó, hiệu suất HMF được ghi nhận khoảng 64%, 65% và 54% lần lượt ở các nhiệt độ 120°C, 140°C và 160°C. Khi nhiệt độ phản ứng tăng dần thì hiệu suất tạo thành sản phẩm có xu hướng tăng, tuy nhiên ở nhiệt độ cao như 160°C thì hiệu suất bắt đầu giảm do xuất hiện các phản ứng phụ, điều này làm giảm hiệu suất của HMF, kết quả của nghiên cứu phù hợp với một số công trình đã được công bố.²¹ Khi so sánh hiệu quả của xúc tác rắn (CA-SO₃H) và chất lỏng ion (IL3-SO₃H) thì chất lỏng ion thể hiện hoạt tính xúc tác vượt trội hơn so với xúc tác rắn trong cùng một điều kiện phản ứng. Việc sử dụng xúc tác IL3-SO₃H giúp phản ứng đạt được hiệu suất tốt nhất trong thời gian ngắn hơn và đòi hỏi năng lượng nhiệt thấp hơn, nhờ đó cũng giảm thiểu các sản phẩm phụ hình thành trong phản ứng.

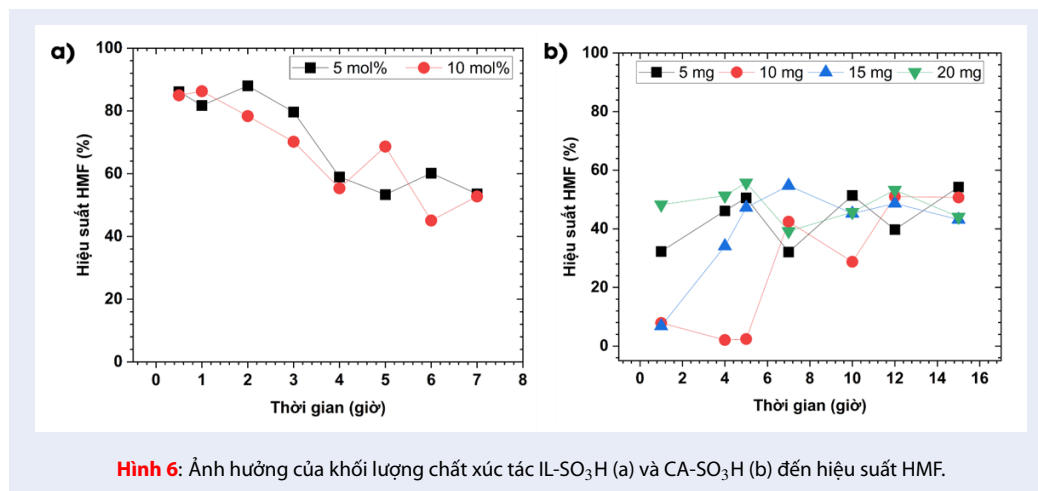
Ảnh hưởng của khối lượng chất xúc tác

Khối lượng chất xúc tác đóng vai trò quan trọng trong các phản ứng tổng hợp hữu cơ. Để tìm ra các điều kiện thích hợp cho phản ứng điều chế HMF từ fructose, khảo sát ảnh hưởng của khối lượng xúc tác đã được nghiên cứu đối với chất lỏng ion (IL3-SO₃H) và xúc tác acid rắn (CA-SO₃H). Quy trình tổng hợp HMF được thực hiện ở 100 °C với sự tham gia của fructose (1 mmol, 180 mg), EMIMCl (6 mmol, 1 g) và IL3-SO₃H (5 mol% và 10 mol%) (Hình 6a). Khi sử dụng 5 mol% xúc tác, hiệu suất phản ứng được ghi nhận cao nhất tại 2 giờ với 88% HMF được ghi nhận, tuy

hiệu suất phản ứng có xu hướng giảm dần khi tăng thời gian phản ứng đến 7 giờ. Chúng tôi tiếp tục tăng khối lượng xúc tác từ 5 mol% lên 10 mol%, hiệu suất phản ứng được cải thiện rõ rệt, sau 1,5 giờ, hiệu suất HMF được ghi nhận khoảng 86%. Tuy nhiên, hiệu suất HMF cũng có xu hướng giảm khi kéo dài thời gian phản ứng. Khi so sánh hiệu quả của hai khối lượng xúc tác (5 mol% và 10 mol%), chúng tôi quyết định chọn 5 mol% làm khối lượng xúc tác phù hợp cho nghiên cứu điều chế HMF từ fructose. Tiếp theo, chúng tôi tiếp tục khảo sát ảnh hưởng khối lượng chất xúc tác CA-SO₃H. Hỗn hợp phản ứng gồm fructose (1 mmol, 180 mg), DMSO (3 mL), 120°C với các khối lượng chất xúc tác khác nhau (5 mg, 10 mg, 15 mg và 20 mg) (Hình 6b). Hiệu suất HMF được ghi nhận cao nhất khoảng 52% tại 5 giờ khi sử dụng 5 mg chất xúc tác và có xu hướng giảm khi kéo dài thời gian phản ứng. Chúng tôi tiếp tục tăng khối lượng xúc tác lên 10 mg, tuy nhiên, hiệu suất phản ứng không được cải thiện, hiệu suất HMF được ghi nhận khoảng 43% sau 7 giờ phản ứng. Đối với 15 mg và 20 mg chất xúc tác, hiệu suất HMF được ghi nhận lần lượt là 55% và 40% sau 7 giờ phản ứng. Khi tiến hành so sánh hiệu quả của hai loại xúc tác (IL3-SO₃H và CA-SO₃H) từ kết quả thực nghiệm có thể thấy rằng, chất xúc tác IL3-SO₃H thể hiện hoạt tính tốt hơn xúc tác CA-SO₃H. Điều này được giải thích là vì xúc tác IL3-SO₃H mang 2 tâm xúc tác (acid Brønsted và acid Lewis) hỗ trợ tốt cho quá trình tách nước tạo thành HMF của fructose.

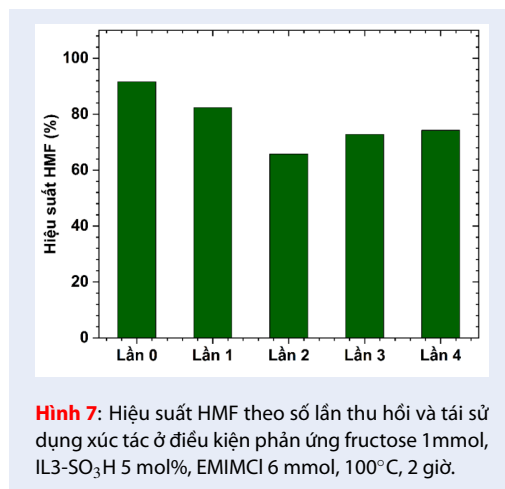
Thu hồi và tái sử dụng

Thu hồi và tái sử dụng xúc tác là một trong những yêu cầu của hóa học xanh, vì thế nhiều nghiên cứu đã nhấn mạnh đến khả năng thu hồi và tái sử dụng của chất xúc tác. Để chứng minh tầm quan trọng của hệ



Hình 6: Ảnh hưởng của khối lượng chất xúc tác IL-SO₃H (a) và CA-SO₃H (b) đến hiệu suất HMF.

thống xúc tác, quy trình tổng hợp HMF ở 100°C được thực hiện trong 2 giờ với các điều kiện đã được nghiên cứu bao gồm fructose (1 mmol, 180 mg), EMIMCl (6 mmol) và IL3-SO₃H (5 mol%), 100°C, 2 giờ. Chất xúc tác được thu hồi ra khỏi hỗn hợp phản ứng bằng phương pháp chiết lỏng-lỏng bởi hỗn hợp ethyl acetate và diethyl ether. Sau đó, phản ứng được tiếp tục tiến hành với cùng điều kiện trên. Kết quả được trình bày trong Hình 7. Hiệu suất thu hồi cho lần phản ứng đầu tiên được ghi nhận khoảng 82% HMF, lần thứ hai, thứ ba khoảng 65% HMF và 72% HMF. Khi so sánh hiệu suất HMF sau bốn lần thu hồi và chưa thu hồi, hiệu suất giảm khoảng 15%. Do đó, xúc tác IL3-SO₃H vẫn duy trì tốt hoạt động chuyển hóa fructose thành HMF sau khi sử dụng 4 lần.



Hình 7: Hiệu suất HMF theo số lần thu hồi và tái sử dụng xúc tác ở điều kiện phản ứng fructose 1mmol, IL3-SO₃H 5 mol%, EMIMCl 6 mmol, 100°C, 2 giờ.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp thành công 03 chất lỏng ion gồm các khung pyri-

dinium từ pyridine (IL1), khung imidazolium từ 1-methylimidazole (IL2), khung pyrrolidinium từ 1-methylpyrrolidine (IL3) mang tâm acid Brønsted (-SO₃H) và tâm acid Lewis (ZnCl₂). Đặc điểm cấu trúc của 03 chất lỏng ion được xác định bằng các phương pháp hiện đại như FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR và HRMS. Hoạt tính của xúc tác được nghiên cứu trong phản ứng tổng hợp HMF từ fructose. Trong đó chất xúc tác IL3-SO₃H cho hiệu quả xúc tác tốt nhất với hiệu suất HMF được ghi nhận khoảng 88% sau 2 giờ tại 100°C trong dung môi EMIMCl. Bên cạnh đó, chúng tôi đã điều chế xúc tác acid rắn từ vỏ na mang tâm acid Brønsted, hoạt tính xúc tác được ứng dụng để điều chế HMF từ fructose. Hiệu suất HMF được ghi nhận khoảng 52% sau 5 giờ phản ứng tại 120°C trong dung môi DMSO khi sử dụng 5 mg chất xúc tác CA-SO₃H. Đặc biệt, đối với chất xúc tác IL3-SO₃H đã được nghiên cứu khả năng thu hồi và tái sử dụng, và kết quả cho thấy rằng sau 4 lần thu hồi, xúc tác vẫn ổn định và cho hiệu suất tốt. Nghiên cứu cho thấy rằng, khi sử dụng chất xúc tác mang 2 tâm acid (acid Brønsted và acid Lewis) cho hiệu quả tốt hơn trong phản ứng điều chế HMF từ fructose.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia TP.Hồ Chí Minh (ĐHQG-HCM) trong khuôn khổ Đề tài mã số NCM2024-18-01

DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

- HMF: 5-Hydroxymethylfurfural
- IL: chất lỏng ion
- EMIMCl: 1-Ethyl-3-methylimidazolium chloride
- TGA: Phân tích nhiệt trọng lượng
- HPLC: Sắc ký lỏng hiệu năng cao
- NMR: Phổ cộng hưởng từ hạt nhân

HRMS-ESI: Phổ khối phân giải cao với đầu dò ion hóa đầu phun điện tử

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

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

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Trần Nguyên Kim, Nguyễn Hào Trình đóng góp thực hiện thực nghiệm, thu thập số liệu, viết bản thảo. Nguyễn Thị Thiên Hằng, Phan Bích Hà đóng góp thực hiện thực nghiệm và thu thập số liệu. Trần Hoàng Phương đóng góp trong việc đưa ý tưởng, hỗ trợ khảo sát, góp ý và chỉnh sửa bản thảo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Teong SP, Yi G, Zhang Y. Hydroxymethylfurfural production from bioresources: past, present and future. *Green Chem.* 2014;16(4):2015–26. Available from: <https://doi.org/10.1039/C3GC42018C>.
- Rosatella AA, Simeonov SP, Frade RF, Afonso CA. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications. *Green Chem.* 2011;13(4):754–93. Available from: <https://doi.org/10.1039/C0GC00401D>.
- Nguyen TH, Le DD, Nguyen DAL, Liang CF, Phan HB, Tran PH. One-Pot Effective Approach to 2,5-Diformylfuran From Carbohydrates Using MoS₂-Decorated Carbonaceous Sugarcane Bagasse. *ChemSusChem.* 2024;17(24):e202400657. Available from: <https://doi.org/10.1002/cssc.202400657>.
- Ye L, Han Y, Wang X, Lu X, Qi X, Yu H. Recent progress in furfural production from hemicellulose and its derivatives: Conversion mechanism, catalytic system, solvent selection. *J Mol Catal.* 2021;515:111899. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111899>.
- Nakajima K, Hara M. Amorphous carbon with SO₃H groups as a solid Brønsted acid catalyst. *ACS Cat.* 2012;2(7):1296–304. Available from: <https://doi.org/10.1021/cs300103k>.
- Pedersen AT, Ringborg R, Grotkjær T, Pedersen S, Woodley JM. Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) by acid catalyzed dehydration of glucose–fructose mixtures. *J Chem Eng.* 2012;273:455–64. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2015.03.094>.
- Román-Leshkov Y, Chheda JN, Dumesic JA. Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose. *Science.* 2006;312(5782):1933–7. Available from: <https://doi.org/10.1126/science.1126337>.
- Nguyen TH, Nguyen DAL, Phan HB, Le DD, Tran PH. Highly efficient and recyclable chromium/nitrogen-doped carbon nanotube catalysts with unexpected active sites for conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural. *Energy.* 2024;305:132317. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2024.132317>.
- Phan HB, Luong CM, Nguyen LP, Bui BT, Nguyen HT, Mai BV. Eco-friendly synthesis of 5-hydroxymethylfurfural and its applications as a starting material to synthesize valuable heterocyclic compounds. *ACS Sustain Chem Eng.* 2022;10(27):8673–84. Available from: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c08211>.
- Li Y, Liu H, Song C, Gu X, Li H, Zhu W. The dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural efficiently catalyzed by acidic ion-exchange resin in ionic liquid. *Bioresour Technol.* 2013;133:347–53. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.038>.
- Huang T, Zhang H, Zhang X. Preparation of functionalized diallylimidazole ionic liquid and its application in conversion of D-fructose into HMF. *Journal of Molecular Liquids.* 2022;345:118233. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118233>.
- Kim Y, Mittal A, Robichaud DJ, et al. Prediction of hydroxymethylfurfural yield in glucose conversion through investigation of Lewis acid and organic solvent effects. *ACS Catal.* 2020;10(24):14707–21. Available from: <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c04245>.
- Körner P, Jung D, Kruse A. The effect of different Brønsted acids on the hydrothermal conversion of fructose to HMF. *Green Chem.* 2018;20(10):2231–41. Available from: <https://doi.org/10.1039/C8GC00435H>.
- Marianou AA, Michailof CM, Pineda A, et al. Effect of Lewis and Brønsted acidity on glucose conversion to 5-HMF and lactic acid in aqueous and organic media. *Appl Catal A.* 2018;555:75–87. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.01.029>.
- Boroujeni KP, Ghasemi P. Synthesis and application of a novel strong and stable supported ionic liquid catalyst with both Lewis and Brønsted acid sites. *Catal Commun.* 2013;37:50–4. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.03.025>.
- Liang X, Qi C. Synthesis of a novel ionic liquid with both Lewis and Brønsted acid sites and its catalytic activities. *Catal Commun.* 2011;12(9):808–12. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.01.018>.
- Lathiya DR, Bhatt DV, Maheria KC. Synthesis of sulfonated carbon catalyst from waste orange peel for cost effective biodiesel production. *Bioresour Technol Rep.* 2018;2:69–76. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2018.04.007>.
- Phan HB, Nguyen QBT, Luong CM, et al. A green and highly efficient synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from monosaccharides using a novel binary ionic liquid mixture. *J Mol Catal.* 2021;503:111428. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111428>.
- Li M, Jiang H, Zhang L, et al. Synthesis of 5-HMF from an ultrasound-ionic liquid pretreated sugarcane bagasse by using a microwave-solid acid/ionic liquid system. *Ind Crop Prod.* 2020;149:112361. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112361>.
- Shen H, Shan H, Liu L. Evolution process and controlled synthesis of humins with 5-hydroxymethylfurfural (HMF) as model molecule. *ChemSusChem.* 2020;13(3):513–9. Available from: <https://doi.org/10.1002/cssc.201902799>.
- Hu Y, Li H, Wu D, et al. Boosting catalytic performance of Amberlyst-15 by modulating surface properties for synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from high-concentration fructose. *Catalysis Today.* 2024;442:114939. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114939>.

Study on the conversion of carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural using catalysts bearing Brønsted and Lewis acid in green chemistry conditions

Kim Nguyen Tran^{1,2}, Trinh Hao Nguyen^{1,2}, Hang-Thien Thi Nguyen^{1,2}, Ha Bich Phan^{1,2,3},
Phuong Hoang Tran^{1,2,*}



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

¹Faculty of Chemistry, University of Science, Ho Chi Minh City, Vietnam

²Vietnam National University Ho Chi Minh City, Vietnam

³Institute of Public Health, Ho Chi Minh City, Vietnam

Correspondence

Phuong Hoang Tran, Faculty of Chemistry, University of Science, Ho Chi Minh City, Vietnam

Vietnam National University Ho Chi Minh City, Vietnam

Email: thphuong@hcmus.edu.vn

History

- Received: 18-11-2024
- Revised: 21-01-2025
- Accepted: 14-5-2025
- Published Online: 30-6-2025

DOI :

<https://doi.org/10.32508/stdjns.v9i22.1424>



Copyright

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



ABSTRACT

5-Hydroxymethylfurfural (HMF) serves as a prospective intermediary in the synthesis of biofuels. In recent years, researchers have sought environmentally friendly methodologies and appropriate catalysts for the synthesis of HMF under green chemistry conditions. In this study, we synthesized three ionic liquids containing Brønsted acid/Lewis acid centers and one biomass-derived catalyst with Brønsted acid groups from biomass. The efficacy of two types of catalysts was utilized in the procedure for converting carbohydrates into HMF. The research examined the effects of temperature, catalyst mass, recovery, and reuse to identify optimal conditions for the synthesis of HMF. The findings indicated that the 1-(4-sulfonic acid) butyl-3-methylimidazolium zinc chloride (IL3) catalyst exhibited enhanced activity relative to alternative catalysts, achieving a reaction yield of around 88% HMF in 2 hours using EMIMCl as a solvent. The Brønsted acid-based solid catalyst achieved a reaction yield of 52% HMF using 5 mg CA-SO₃H for a duration of 5 hours. This study illustrates the feasibility of synthesizing HMF from fructose utilizing green catalysts (ionic liquids or carbon-based solid acid), suitable for large-scale production and particularly as a foundational platform for generating biomass-derived biofuels under green chemistry principles.

Key words: Fructose, ionic liquid, carbon-based solid acid, 5-Hydroxymethylfurfural (HMF), green chemistry.

Cite this article : Nguyen Tran K, Hao Nguyen T, Thi Nguyen H, Bich Phan H, Hoang Tran P. **Study on the conversion of carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural using catalysts bearing Brønsted and Lewis acid in green chemistry conditions.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2025; 9(2):3374-3382.