

# Nghiên cứu chuyển hóa fructose thành 5-hydroxymethylfurfural sử dụng chất lỏng ion 1,4-bis(4-sulfobutyl)-DABCO-1,4-dium tetrachloroaluminate trong dung môi eutectic sâu [CholineCl][Acid citric]

Nguyễn Hào Trình<sup>1,2</sup>, Nguyễn Minh Nhật<sup>1,2</sup>, Nguyễn Phước Thiện<sup>1,2</sup>, Phan Bích Hà<sup>1,3</sup>, Trần Hoàng Phương<sup>1,2,\*</sup>

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

<sup>2</sup>Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

<sup>3</sup>Viện 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: 17-5-2023
- Ngày chấp nhận: 9-10-2023
- Ngày đăng: 31-12-2023

## DOI:

<https://doi.org/10.32508/stdjns.v7i4.1294>



## 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

Trong những năm gần đây, chất lỏng ion thu hút nhiều nhà nghiên cứu trong và ngoài nước, bởi vì chất lỏng ion là một trong những dung môi và xúc tác xanh. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) được tổng hợp từ carbohydrate, HMF là một chất nền có thể tổng hợp nhiều hợp chất quan trọng, đặc biệt là hợp chất 2,5-dimethylfuran là một nhiên liệu sinh học tiềm năng và các chất có giá trị: 5-Alkoxymethylfurfural, acid 2,5-furandicarboxylic, acid 5-hydroxymethylfuroic 2,5-furandimethanol 2,5-dimethylfuran là dẫn xuất furan có tiềm năng lớn trong nhiên liệu hoặc các ứng dụng polymer. Bài báo trình bày việc tổng hợp 8 chất lỏng ion mang tâm acid Brønsted và tâm acid Lewis, ứng dụng làm xúc tác cho phản ứng chuyển hóa carbohydrate thành HMF. Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất của HMF được khảo sát bao gồm chất xúc tác, khối lượng chất xúc tác, nhiệt độ và dung môi. Kết quả khảo sát cho thấy 1,4-bis(4-sulfobutyl)-DABCO-1,4-dium tetrachloroaluminate (IL1) là chất xúc tác tiềm năng cho phản ứng tổng hợp HMF từ fructose trong dung môi [CholineCl][Acid citric] trong thời gian phản ứng là 5 phút ở 100°C cho hiệu suất phản ứng khoảng 60%. Bên cạnh đó, hệ xúc tác IL1/[CholineCl][Acid citric] đã được thu hồi và tái sử dụng 4 lần. Kết quả khảo sát cho thấy tính hữu ích của các chất lỏng ion khác nhau khi được sử dụng làm chất xúc tác cho quá trình tổng hợp HMF từ fructose. Cần có các khảo sát sâu hơn để có thể ứng dụng chất xúc tác này vào sản xuất tiền chất nhiên liệu sinh học furanic có nguồn gốc từ carbohydrate ở các quy mô lớn hơn.

**Từ khoá:** 5-hydroxymethylfurfural, fructose, chất lỏng ion, nhiên liệu sinh học

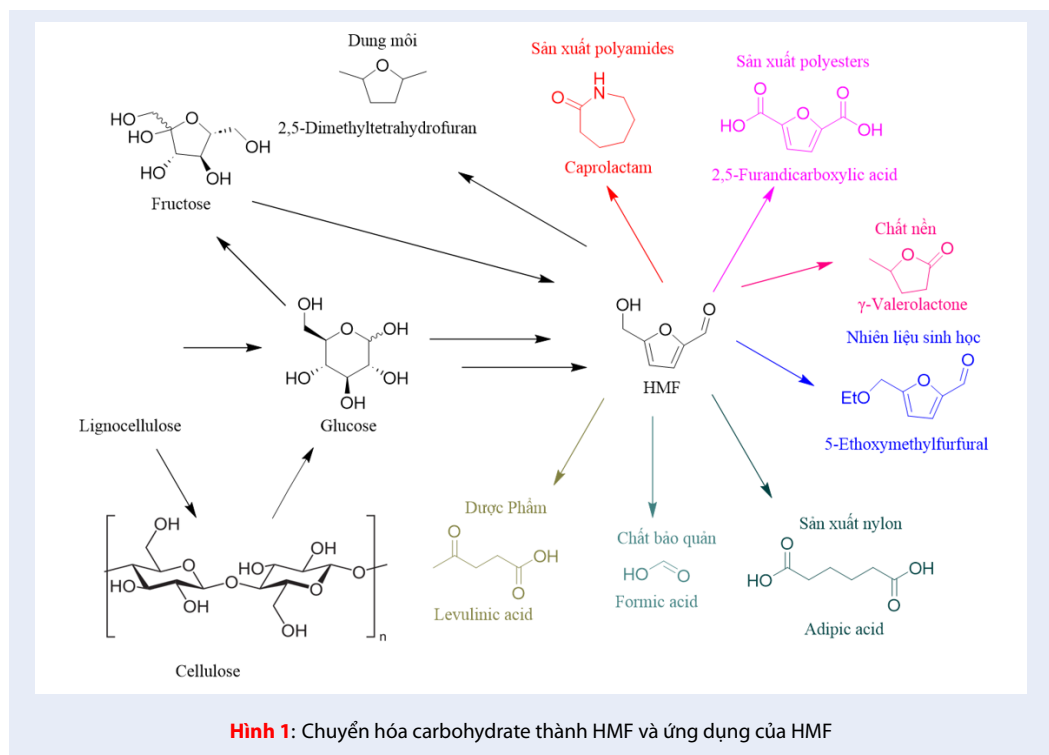
## GIỚI THIỆU

Kể từ những năm 1940, những vấn đề về môi trường bắt đầu xuất hiện liên quan đến sự phát triển của ngành công nghiệp sản xuất. Công nghiệp hóa ngày càng tăng, đã và đang gây ảnh hưởng lớn đến tài nguyên thiên nhiên. Trước các vấn đề và mối quan tâm về môi trường, nhiều cá nhân và doanh nghiệp đã thay đổi quan điểm về các phương thức sản xuất và phát triển sản phẩm truyền thống, bao gồm các quy trình bền vững cho đến hiện tại<sup>1</sup>. Việc sử dụng nguồn sinh khối tái tạo đóng một vai trò quan trọng trong việc tạo ra các quy trình chuyển đổi xanh do nguồn cung cấp nhiên liệu hóa thạch đang cạn kiệt nhanh chóng và dẫn đến thiệt hại cho môi trường sinh thái<sup>2</sup>. Sinh khối dồi dào có thể được chuyển đổi thành vật liệu, năng lượng và các hợp chất có giá trị<sup>3</sup>. HMF là một hóa chất nền được tổng hợp từ sinh khối có thể được sử dụng để tạo ra nhiều hợp chất có giá trị<sup>4-6</sup> (Hình 1). Quá trình oxid hóa chọn lọc của HMF có thể tạo ra một hợp chất quan

trọng như 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA), được sử dụng trong sản xuất polymer<sup>7,8</sup>. Bộ Năng lượng Hoa Kỳ xác định rằng HMF là một trong mười hợp chất dựa trên sinh học có giá trị hàng đầu<sup>9,10</sup>. Hơn nữa, HMF có thể được sử dụng để sản xuất nhiên liệu lỏng đầy triển vọng như 5-methoxymethyl furfural và 2,5-dimethylfuran<sup>11,12</sup>.

Gần đây, các nhà nghiên cứu trên thế giới đã tập trung khảo sát các phản ứng chuyển hóa sinh khối thành. HMF là một chất trung gian linh hoạt và quan trọng trong hóa nhiên liệu sinh học và công nghiệp hóa dầu. Con đường đơn giản nhất để sản xuất HMF là thông qua chuyển đổi trực tiếp từ fructose với năng suất và độ chọn lọc cao<sup>13</sup>. Các nguồn carbohydrate như glucose hoặc cellulose được ưu tiên cho quá trình tổng hợp HMF<sup>14,15</sup>. Acid vô cơ, như H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, thường được sử dụng làm chất xúc tác trong phản ứng tổng hợp HMF<sup>16,17</sup>. Tuy nhiên, nhược điểm của các quy trình này là tính chọn lọc thấp của HMF, ăn mòn thiết bị nghiêm trọng, các vấn đề về môi trường và chất xúc tác không thể tái chế. Ngoài xúc tác đồng thể, các

**Trích dẫn bài báo này:** Trình N H, Nhật N M, Thiện N P, Hà P B, Phương T H. Nghiên cứu chuyển hóa fructose thành 5-hydroxymethylfurfural sử dụng chất lỏng ion 1,4-bis(4-sulfobutyl)-DABCO-1,4-dium tetrachloroaluminate trong dung môi eutectic sâu [CholineCl][Acid citric]. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2023; 7(4):2738-2749.



Hình 1: Chuyển hóa carbohydrate thành HMF và ứng dụng của HMF

ngiên cứu cho thấy xúc tác dị thể hiệu quả hơn vì chúng dễ thu hồi và có thể tái sử dụng nhiều lần<sup>12,18</sup>. Chất lỏng ion (Ionic liquid, IL) còn được gọi là chất điện phân lỏng hoặc muối lỏng ở nhiệt độ phòng và nhiệt độ nóng chảy dưới 100°C<sup>19</sup>. Chất lỏng ion là vật liệu đầy hứa hẹn và được coi là dung môi xanh do áp suất hơi cực thấp, độ ổn định nhiệt cao và khả năng tuyệt vời bằng cách thay thế các dung môi hữu cơ dễ bay hơi thông thường trong các quá trình xúc tác<sup>20-22</sup>. Các hợp chất này có thể được tổng hợp từ sự kết hợp của các cation hữu cơ và các anion phản ứng hữu cơ hoặc vô cơ<sup>21-23</sup>. Chất lỏng ion bao gồm các đặc tính sinh học, hóa học, vật lý và nhiệt cụ thể. Việc sở hữu ưu điểm hấp dẫn như là chất hóa học xanh trong xúc tác, tổng hợp hữu cơ, y học và chuẩn bị vật liệu, các nhà nghiên cứu có thể đánh giá và phát triển các chất lỏng ion khác nhau<sup>21</sup>. Tong và cộng sự<sup>24</sup> đã tổng hợp *N*-methyl-2-pyrrolidonium methyl sulfonate từ các chất lỏng ion mang tâm acid Brønsted. Nghiên cứu này đã cung cấp quy trình tổng hợp HMF với hiệu suất HMF 72,3% trong điều kiện phản ứng đơn giản. Zhao và cộng sự<sup>25,26</sup> cho biết có thể sản xuất có chọn lọc HMF từ fructose hoặc glucose bằng cách sử dụng chất lỏng ion (IL) làm dung môi. Họ đã sử dụng xúc tác muối kim loại để chuyển đổi đường thành HMF trong  $[C_4im]Cl$ , với  $CrCl_2$  tạo ra hiệu suất HMF 70% ở 100°C trong 3 giờ.

Bài báo trình bày việc tổng hợp HMF từ carbohydrate bằng chất lỏng ion phản ứng xảy ra trong thời gian ngắn với hiệu suất cao nhất và chuyển đổi HMF thân thiện với môi trường thành các hợp chất có giá trị. Với hoạt tính mạnh và tính bền vững cao, hệ xúc tác này cho thấy tiềm năng ứng dụng vào quy mô công nghiệp cho các sản phẩm có giá trị cao.

## VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### Hóa chất

1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) (99%); 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) (99%), HMF (99%), dimethyl sulfoxide (99,7%), *D*-glucose (99%), *D*-fructose (99%), 1,4-butane sultone (99%), 1-methylimidazole (99%), pyridine (99%), 1-methylpyrrolidine (99%), triphenylphosphine (99%), aluminium chloride (98%), manganese (II) chloride (97%), iron (III) chloride anhydrous (98%), *p*-toluenesulfonic acid (*p*-TsOH) (99%) được mua từ Sigma-Aldrich. Methanol được mua từ J.T.Baker. Formic acid (98%), sắc kí bản mỏng (TLC), zinc chloride (99%), và sulfuric acid (98%) được mua từ Merck.

### Thiết bị

Quá trình định lượng HMF được thực hiện bằng cách sử dụng máy HPLC Agilent 1200 với cột C18 (5 mm,

4,6 x 150 mm) được trang bị đầu dò DAD và pha động là hỗn hợp methanol và dung dịch 2,5 mM sulfuric acid. 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.

Hiệu suất HMF (%) = (Số mole HMF thu được)/(Số mole fructose ban đầu)x100%

### Tổng hợp 1,4-bis(4-sulfobutyl)-DABCO-1,4-dium tetrachloroaluminate (IL1)

Hỗn hợp gồm DABCO (1,12 g 10 mmol), 1,4-butane sultone (2,73 g 20 mmol) và toluene (10 mL) được đun hoàn lưu trong 12 giờ để tạo ra zwitterion. HCl (3 mL; 3 M) được thêm vào zwitterion thu được, sau đó khuấy ở nhiệt độ phòng trong 2 giờ. Tiếp theo, AlCl<sub>3</sub> (2 mmol) trong toluene được thêm vào và hỗn hợp phản ứng được khuấy trong điều kiện hoàn lưu trong 24 giờ. Sau khi tổng hợp [DABCO(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>][AlCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, toluene dư được loại bỏ bằng cô quay ở áp suất thấp, ở 50°C. Sản phẩm thô được rửa bằng acetone (3 x 15 mL), sau đó được làm khô trong chân không trong 10 giờ để thu được sản phẩm tinh sạch (Hình 2)<sup>27</sup>.

Hỗn hợp gồm pyridine (0,790 g; 10 mmol), 1,4-butane sultone (1,360 g; 10 mmol) và 3 mL toluene 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, ZnCl<sub>2</sub> (1,360 g; 10 mmol) được cho vào bình và 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 (3 x 10 mL). Sản phẩm được làm khô bằng cô quay ở áp suất thấp, sau đó đậy kín và được bảo quản trong tủ lạnh (Hình 3).

Tương tự quy trình điều chế IL2, Hình 4 mô tả quy trình điều chế IL3, 1-methylimidazole được sử dụng thay thế cho pyridine.

Hỗn hợp gồm 1-methylpyrrolidine (0,850 g 10 mmol) và 1,4-butane sultone (1,360 g 10 mmol) và 3 mL toluene 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, ZnCl<sub>2</sub> (1,360 g 10 mmol) được cho vào bình 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 (3 x 10 mL). Sản phẩm được làm khô bằng cô quay ở áp suất thấp, và sau đó được bảo quản trong tủ lạnh (Hình 5).

Hỗn hợp 1-methylpyrrolidine (0,850 g; 10 mmol), 1,4-butane sultone (1,360 g; 10 mmol) cho vào bình cầu cổ nhám 25 mL, khuấy ở 60°C trong 5 giờ. Sau khi kết thúc phản ứng, chất rắn lưỡng cực được rửa bằng diethyl ether (5 x 4 mL) và làm khô. Sau đó cho HCl đậm đặc 36,5% (2 mL) vào chất rắn lưỡng cực tiếp tục đun ở 80°C đến khi trong suốt. Tiếp theo, MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (1,980 g; 10 mmol) được cho vào phản ứng, tiếp tục đun ở 80°C trong 4 giờ. Sau khi phản ứng kết thúc, IL12 thu được có màu nâu được rửa lại bằng diethyl ether (5 x 4 mL). Sản phẩm được sấy 2 giờ trong tủ sấy để làm khô. Sản phẩm thu được trong suốt có màu hơi nâu nhạt và độ nhớt cao.

Chất xúc tác IL6 được điều chế tương tự IL5, chỉ thay 10,0 mmol 1-methylpyrrolidine bằng pyridine (10 mmol, 0,792 g). Sản phẩm thu được có màu vàng nhạt, trong suốt và có độ nhớt cao. Hình 7 mô tả quy trình điều chế IL6.

Đối với xúc tác IL7, quy trình điều chế được thực hiện tương tự như IL5, chỉ khác chất nền ban đầu 1-methylpyrrolidine được thay bằng DABCO và giai đoạn sau ZnCl<sub>2</sub> được sử dụng thay vì MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O. Hình 8 thể hiện quy trình điều chế IL7.

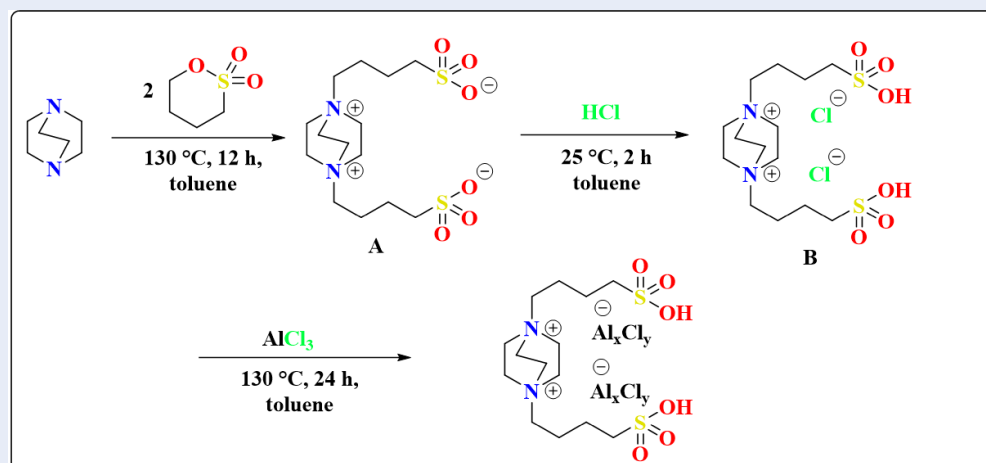
Tương tự quy trình điều chế IL6, xúc tác IL8 được điều chế với sự thay đổi MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O bằng FeCl<sub>3</sub>. Hình 9 thể hiện quy trình điều chế IL8.

### Quy trình tổng hợp dung môi eutectic sâu (Deep eutectic solvent – DES)

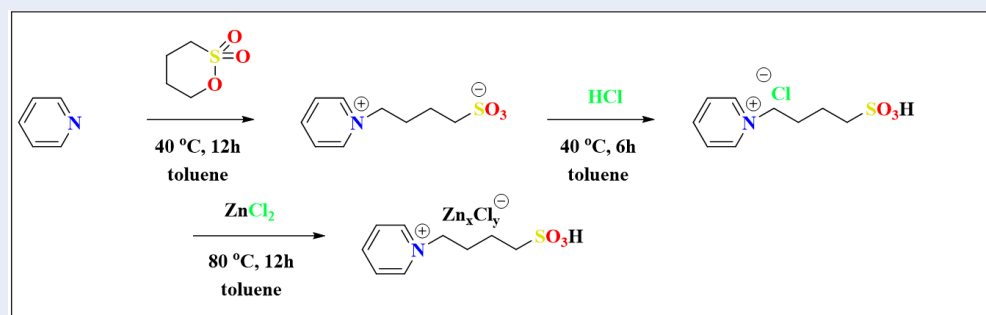
Dung môi eutectic sâu (Deep eutectic solvent, DES) được điều chế theo quy trình đã được công bố trước đây<sup>28-31</sup>. Căn hỗn hợp chất gồm 2 thành phần cho vào bình phản ứng (được tính theo tỉ lệ mol). Sau đó phản ứng được thực hiện trong bể khuấy với khuấy từ gia nhiệt ở nhiệt độ thích hợp. Đun hỗn hợp cho đến khi chuyển thành chất lỏng đồng nhất (Bảng 1).

### Quy trình tổng hợp HMF sử dụng chất lỏng ion làm chất xúc tác

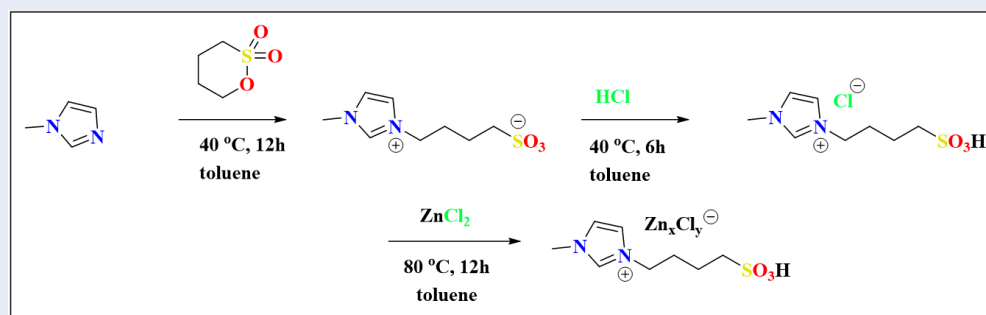
Quy trình chung: Hỗn hợp gồm fructose (1 mmol, 180 mg), chất xúc tác (10% mol), EMIMCl (6 mmol) được cho vào các ống phản ứng có thanh từ tính. Ảnh hưởng của xúc tác acid Brønsted - Lewis (IL1, IL2, IL3, IL4, IL5, IL6, IL7 và IL8), khối lượng xúc tác (0% mol, 5% mol, 10% mol và 20% mol), thời gian phản ứng (1 phút, 3 phút, 5 phút, 7 phút, 10 phút, 30 phút, 60 phút, 120 phút, 180 phút và 360 phút), ảnh hưởng của nhiệt độ (80°C, 100°C, 120°C, 140°C), và các dung môi ([CholineCl][Acid Citric], [CholineCl][Acid Oxalic], [DMSO][CholineCl], [CholineCl][Ethylene glycol] và EMIMCl) đã được khảo sát để chọn các điều kiện tối ưu. Sau một thời



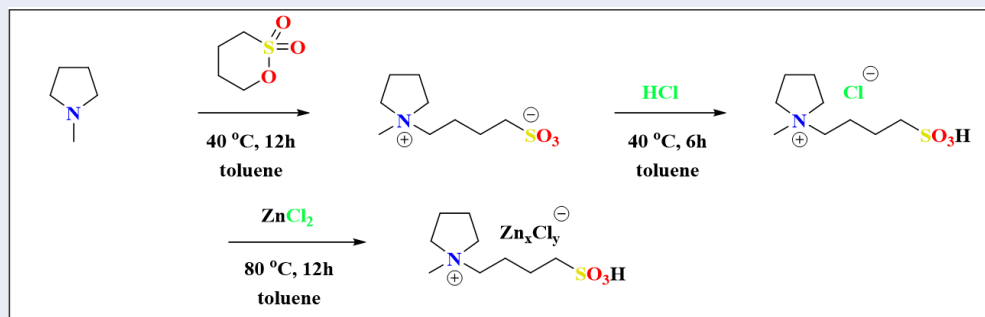
Hình 2: Quy trình tổng hợp chất lỏng ion IL1



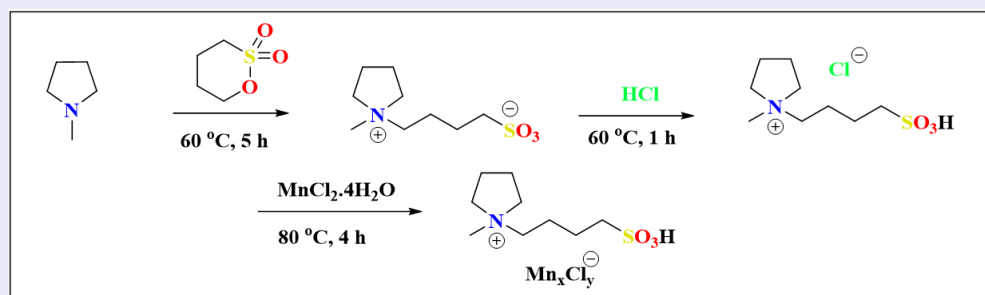
Hình 3: Quy trình tổng hợp chất lỏng ion IL2



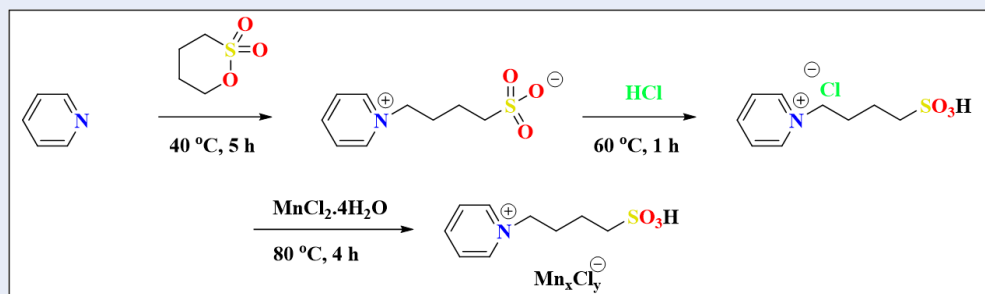
Hình 4: Quy trình tổng hợp chất lỏng ion IL3



Hình 5: Quy trình tổng hợp chất lỏng ion IL4



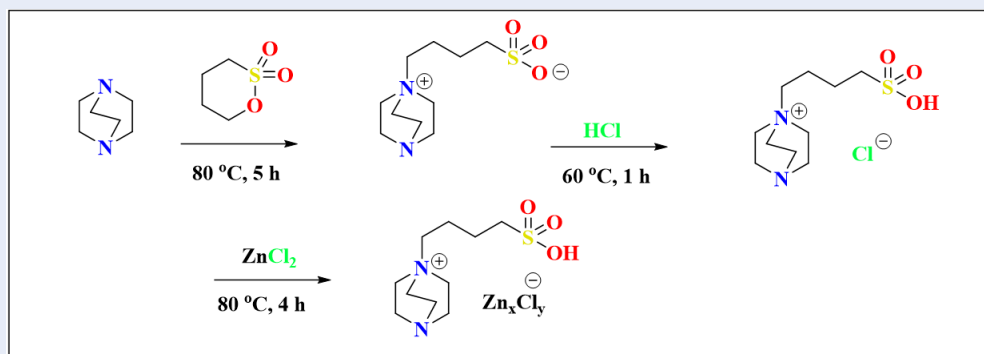
Hình 6: Quy trình tổng hợp chất lỏng ion IL5



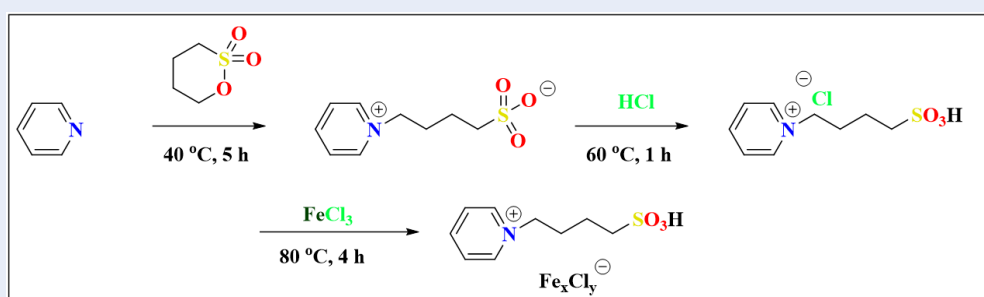
Hình 7: Quy trình tổng hợp chất lỏng ion IL6

Bảng 1: Ký hiệu dung môi eutectic sâu trong nghiên cứu

| STT | HBA              | HBD             | Tỉ lệ HBA:HBD | Ký hiệu dung môi            | Nhiệt độ | Thời gian phản ứng |
|-----|------------------|-----------------|---------------|-----------------------------|----------|--------------------|
| 1   | Choline chloride | Citric acid     | 1:1           | [CholineCl][Acid citric]    | 110 °C   | 120 phút           |
| 2   | Choline chloride | Oxalic acid     | 1:1           | [CholineCl][Acid oxalic]    | 110 °C   | 120 phút           |
| 3   | Choline chloride | Ethylene glycol | 1:1           | [CholineCl][Etylene glycol] | 80 °C    | 120 phút           |
| 4   | Choline chloride | DMSO            | 1:1           | [DMSO][CholineCl]           | 130 °C   | 60 phút            |



Hình 8: Quy trình tổng hợp chất lỏng ion IL7



Hình 9: Quy trình tổng hợp chất lỏng ion IL8

gian nhất định, mẫu được cân và pha loãng với nước cất (và định mức đến vạch 5 mL). Sau đó, mẫu được lọc qua màng lọc 0,45  $\mu\text{m}$  và được phân tích bằng HPLC ghép với đầu dò DAD. HMF được định lượng ở bước sóng 285 nm. Từ kết quả HPLC, tính toán hiệu suất của phản ứng.

## KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### Đặc điểm cấu trúc của chất lỏng ion

Chất lỏng ion (IL1) được điều chế và xác định cấu trúc (FTIR, TGA, NMR) theo quy trình đã được công bố<sup>32</sup>. Các chất lỏng ion được xác định bằng phương pháp phân tích phổ cộng hưởng từ hạt nhân và hiệu suất tổng hợp được trình bày trong Hình 16.

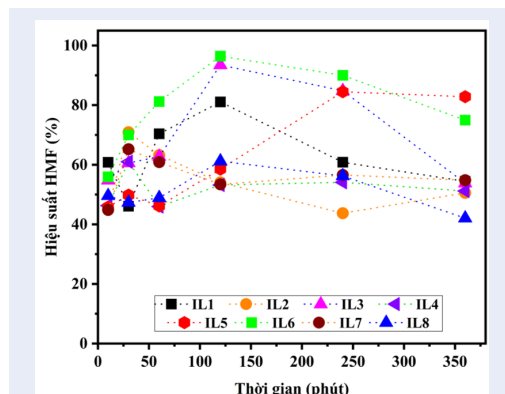
### Ảnh hưởng của chất lỏng ion mang tâm acid Brønsted–Lewis

#### Ảnh hưởng của các chất lỏng ion mang acid Brønsted–Lewis khác nhau

Bài báo trình bày một số chất xúc tác chất lỏng ion mang tâm acid Brønsted–Lewis. Điều kiện phản ứng gồm fructose (1 mmol), xúc tác (10% mol), EMIMCl (1 g) tại 100 °C với các khoảng thời gian khác nhau

gồm 10, 30, 60, 120, 180 và 360 phút. Kết quả được trình bày trong Hình 10. Trong đó, các chất lỏng ion được khảo sát liên tục trong 360 phút với hiệu suất thu được không ổn định. Tuy nhiên, hiệu suất IL1 đạt được cao nhất sau 5 phút. Các chất lỏng ion này đã được sử dụng thành công để tổng hợp HMF với hiệu suất cao trong thời gian ngắn. Điều này được giải thích do phản ứng đã bị ảnh hưởng bởi việc sử dụng acid Lewis khác nhau trên các chất lỏng ion<sup>33</sup>. Cụ thể, hiệu suất HMF được ghi nhận lần lượt là 60,81%; 45,49%; 54,78%; 46,29%; 45,81%; 55,95%; 44,84%; 49,58% khi sử dụng làm chất xúc tác là chất lỏng ion IL1, IL2, IL3, IL4, IL5, IL6, IL7 và IL 8. Đối với các chất lỏng ion được xử lý với  $\text{AlCl}_3$  (IL1) cho hiệu suất tốt hơn khi cùng một chất lỏng ion đó được xử lý với  $\text{ZnCl}_2$  (IL7). Theo các nghiên cứu trước đây,  $\text{AlCl}_3$  có tính acid Lewis cao hơn  $\text{ZnCl}_2$  vì  $\text{Al}^{3+}$  còn các vân đạo *p* và *d* còn trống, trong khi  $\text{Zn}^{2+}$  chỉ còn một vân đạo *s* trống. Tuy nhiên, đối với một số chất lỏng ion có cùng khung hữu cơ khác như IL6, IL8 và IL4, IL5 thì lại có hiệu suất kém hơn khi sử dụng muối Lewis  $\text{MnCl}_2$  và  $\text{FeCl}_3$ , mặc dù cả 2 acid Lewis này đều có cùng orbital trống. Tóm lại, IL1 cần được tiếp tục nghiên cứu vì đây là chất xúc tác phù hợp cho phản

ứng tổng hợp HMF từ fructose và hiệu suất HMF đạt khoảng 60% trong khoảng thời gian ngắn (10 phút).



**Hình 10:** Ảnh hưởng của xúc tác chất lỏng ion mang tâm acid Brønsted–Lewis. Điều kiện phản ứng: Fructose (1 mmol, 180 mg), xúc tác acid Brønsted–Lewis (10% mol), EMIMCl (1.000 mg) ở 100 °C trong các thời gian phản ứng khác nhau.

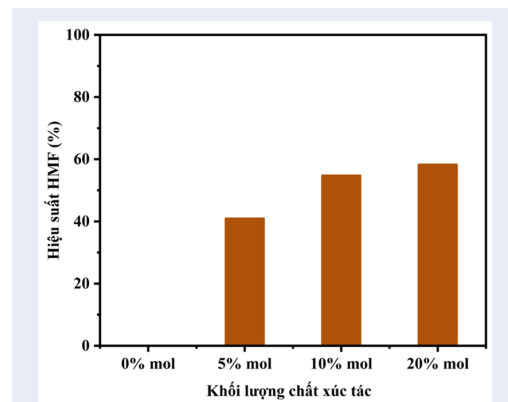
### Ảnh hưởng của khối lượng xúc tác

Tiếp theo, ảnh hưởng của khối lượng xúc tác trong phản ứng tổng hợp HMF được khảo sát là 5% mol, 10% mol, 20% mol trong 5 phút ở 100°C (Hình 11). Kết quả cho thấy với khối lượng xúc tác là 5% mol (IL1), hiệu suất HMF đạt được khoảng 41% trong 10 phút. Thí nghiệm đối chứng được thực hiện với mục đích đánh giá mức độ ảnh hưởng của chất xúc tác, kết quả là khi không có sự hiện diện của chất xúc tác thì phản ứng không xảy ra. Hiệu suất của phản ứng có xu hướng tăng khi tăng khối lượng chất xúc tác từ 5% đến 20% mol. Khi phản ứng được thực hiện với 20% mol xúc tác thì hiệu suất phản ứng được ghi nhận khoảng 58,3%. Trong khi đó, đối với 10% mol xúc tác IL1, hiệu suất của phản ứng đạt khoảng 59,8%. Từ đó, 10% mol xúc tác (IL1) được chọn là khối lượng xúc tác phù hợp cho phản ứng tổng hợp HMF từ fructose.

### Ảnh hưởng bởi dung môi

Phản ứng tổng hợp HMF sử dụng chất lỏng ion làm môi trường phản ứng thì dung môi đóng vai trò quan trọng và ảnh hưởng đến hiệu suất của phản ứng điều chế cũng như khả năng tách sản phẩm sau khi phản ứng. Tiếp theo, tập trung vào việc tổng hợp HMF từ fructose bằng các dung môi khác nhau, như mô tả trong Hình 12. Trong một quy trình điển hình, quá trình tổng hợp HMF được thực hiện ở 100°C sử dụng fructose (1 mmol, 180 mg) và 5 mmol dung môi bao gồm EMIMCl, [CholineCl][Ethylene glycol], [CholineCl][Oxalic acid], [CholineCl][Citric

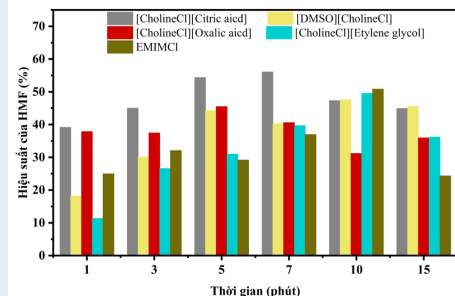
acid], [DMSO][CholineCl], khi có sự hiện diện của chất xúc tác IL1 (10% mol). Như thể hiện trong Hình 12, hiệu suất HMF có xu hướng tăng đối với tất cả các dung môi khảo sát khi kéo dài thời gian phản ứng. Trong đó, sự kết hợp của chất xúc tác IL1 và dung môi [CholineCl][Citric acid] cho hiệu suất HMF đạt được khoảng 56% trong 7 phút. Khi sử dụng dung môi EMIMCl, hiệu suất HMF (60,81% HMF) lớn hơn so với các dung môi còn lại, thí dụ như [CholineCl][Ethylene glycol] (49,55% HMF), [CholineCl][Oxalic acid] (31,17% HMF), [CholineCl][Citric acid] (47,3% HMF), [DMSO][CholineCl] (47,61% HMF) trong 10 phút thực hiện phản ứng. Điều này chứng tỏ rằng dung môi được sử dụng đóng vai trò quan trọng trong phản ứng tổng hợp HMF từ fructose. Trong tất cả các dung môi nghiên cứu, [CholineCl][Citric acid] là dung môi cho hiệu suất chuyển hóa cao nhất với 7 phút thực hiện phản ứng. Vì citric acid có  $pK_a$  thấp nhất và là một tricarboxylic acid nên nó thúc đẩy phản ứng khử nước diễn ra nhanh hơn. Từ các kết quả nghiên cứu sự ảnh hưởng của dung môi, với mong muốn cải thiện quy trình điều chế HMF trong thời gian ngắn, do đó dung môi [CholineCl][Citric acid] được lựa chọn là dung môi phù hợp cho phản ứng điều chế HMF từ fructose.



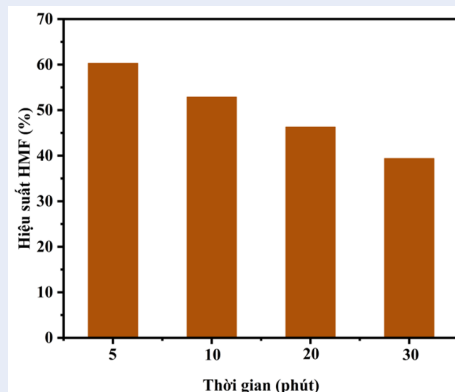
**Hình 11:** Ảnh hưởng của khối lượng xúc tác. Fructose (1 mmol, 180 mg), xúc tác acid Brønsted–Lewis (0, 5, 10, 20% mol), EMIMCl (1000 mg), 10 phút, ở 100°C.

### Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng (Hình 13). Điều kiện phản ứng gồm fructose (1 mmol, 0,180 g), IL1 (10% mol), [CholineCl][Acid citric] (5 mmol), 100°C với các khoảng thời gian khảo sát từ 5, 10, 20 và 30 phút. Khảo sát cho thấy đã thành



**Hình 12:** Ảnh hưởng của dung môi. Điều kiện phản ứng: Fructose (1 mmol, 180 mg), IL1 (10% mol), dung môi DES (5 mmol) ở 100°C trong các khoảng thời gian khác nhau.

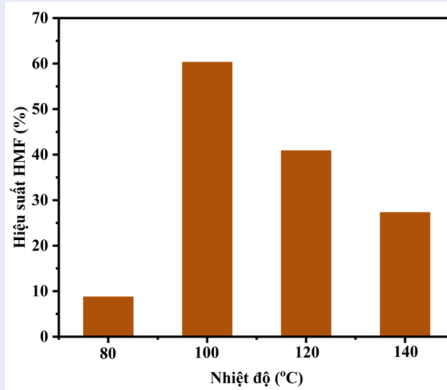


**Hình 13:** Khảo sát sự ảnh hưởng của thời gian phản ứng trong phản ứng chuyển hóa fructose thành HMF sử dụng hệ xúc tác IL1/[CholineCl][Citric acid]. Điều kiện phản ứng: Fructose (1 mmol, 180 mg), IL1 (10% mol), [CholineCl][Citric acid] (5 mmol), 100°C với các khoảng thời gian khảo sát từ 5, 10, 20 và 30 phút.

công cung cấp hệ xúc tác mang lại hiệu suất tổng hợp HMF cao (khoảng 60% HMF, 5 phút). Hiệu suất của phản ứng có xu hướng giảm khi tăng thời gian từ 5 đến 30 phút. Hiệu suất của phản ứng tổng hợp có xu hướng giảm sau 5 phút là do sự phân hủy của HMF để tạo thành một số sản phẩm phụ khác. Việc kéo dài thời gian phản ứng dài tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình tạo thành các sản phẩm phụ và xảy ra nghiêm trọng hơn khi thời gian phản ứng kéo dài đến 30 phút, hiệu suất của phản ứng giảm còn khoảng 40%. Do đó, 5 phút là thời gian thích hợp được chọn để thực hiện các khảo sát tiếp theo. Từ đó có thể thấy rằng, bên cạnh các yếu tố xúc tác, dung môi, khối lượng xúc tác thì thời gian phản ứng cũng đóng một vai trò quan trọng trong phản ứng chuyển hóa carbohydrate thành HMF.

## Ảnh hưởng của nhiệt độ

Quá trình khử nước của fructose thành HMF sử dụng IL1 làm chất xúc tác được thực hiện ở bốn nhiệt độ khác nhau 80°C, 100°C, 120°C, 140°C trong các điều kiện tối ưu hóa, bao gồm fructose (1 mmol), chất xúc tác (10% mol), [CholineCl][Citric acid], thời gian phản ứng 5 phút. Kết quả nghiên cứu sự ảnh hưởng của nhiệt độ được trình bày trong Hình 14. Ở nhiệt độ 80°C, với thời gian phản ứng 5 phút không đủ để thực hiện quá trình tách nước của phân tử fructose để hình thành sản phẩm, do đó hiệu suất tạo thành HMF khoảng 10%. Khi nhiệt độ phản ứng tăng dần, hiệu suất tạo thành sản phẩm cũng tăng từ 80°C đến 100°C, khi đó hiệu suất phản ứng đạt khoảng 60%. Bên cạnh đó, nhiệt độ tăng cao (120°C hoặc 140°C) làm cho hiệu suất tổng hợp HMF giảm do xuất hiện phản ứng phụ. Khảo sát nhận thấy hỗn hợp phản ứng có màu sẫm, điều này có thể giải thích cho hiệu suất giảm đáng kể do bước trùng hợp tạo ra humin hoặc các sản phẩm phụ không mong muốn<sup>34,35</sup>.



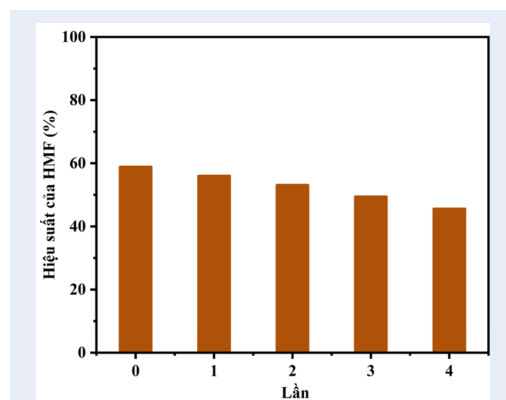
**Hình 14:** Ảnh hưởng của nhiệt độ trong phản ứng chuyển hóa fructose thành HMF sử dụng hệ xúc tác IL1/[CholineCl][Citric acid]. Điều kiện phản ứng: Fructose (1 mmol, 180 mg), IL1 (10% mol), [CholineCl][Citric acid] (5 mmol), trong các khoảng nhiệt độ khác nhau 80°C, 100°C, 120°C, 140°C.

## Tái sử dụng IL1/[CholineCl][Citric acid]

Thu hồi và tái sử dụng xúc tác và loại bỏ quy trình hóa học là một trong những yêu cầu của hóa học xanh<sup>36</sup>, 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 thống xúc tác, quy trình tổng hợp HMF ở 100°C trong 5 phút trong các điều kiện được tối ưu hóa, bao gồm fructose (1 mmol, 180 mg), [CholineCl][Citric acid] (5 mmol), IL1 (10% mol), 100°C, 5 phút. Hệ xúc tác



được thu hồi sau khi tách sản phẩm ra khỏi hỗn hợp phản ứng bằng cách làm bay hơi hỗn hợp ethyl acetate/diethyl ether. Sau đó sắc ký lớp mỏng được sử dụng để kiểm tra HMF cho đến khi HMF không được phát hiện trong hỗn hợp phản ứng, hỗn hợp gồm ethyl acetate/diethyl ether (5 x 10 mL) được sử dụng để chiết hỗn hợp phản ứng. Fructose (1 mmol, 180 mg) đã được thêm vào và tiến hành thực hiện phản ứng trong 5 phút ở 100°C. Kết quả được trình bày trong Hình 15. Hiệu suất thu hồi cho lần phản ứng đầu tiên được ghi nhận là 56,0%. Tiếp theo đến lần thu hồi thứ 2, hiệu suất giảm còn khoảng 53%. Đến lần thu hồi thứ ba, hiệu suất HMF giảm còn khoảng 49,4%. Hệ xúc tác IL1/[Choline][Citric acid] được thu hồi đến lần thứ tư, khi đó hiệu suất giảm đáng kể khoảng 10% so với lần thu hồi đầu tiên. Tóm lại, sau bốn lần thu hồi và tái sử dụng thì hệ xúc tác IL1/[Choline][Citric acid] thể hiện được tiềm năng ứng dụng cho phản ứng tổng hợp HMF từ fructose.



**Hình 15:** Tái chế hệ xúc tác IL1/ [Choline][Citric acid]. Điều kiện phản ứng: Fructose (1 mmol, 180 mg), [Choline][Citric acid] (5 mmol), IL1 (10% mol), 100°C, 5 phút.

## KẾT LUẬN

Bài báo trình bày việc đã tổng hợp thành công 8 chất lỏng ion mang tâm Brønsted–Lewis acid gồm các khung imidazolium từ 1-methylimidazole; khung DABCONium từ DABCO; khung pyrrolidinium từ 1-methylpyrrolidine; khung pyridinium từ pyridine. Trong đó chất lỏng ion khung DABCONium mang tâm Lewis acid là  $AlCl_3$  là chất lỏng ion phù hợp cho phản ứng chuyển hóa fructose thành HMF với hiệu suất đạt khoảng 59,8% trong 5 phút ở 100°C. Chất xúc tác này rất hiệu quả, cho hiệu suất chuyển hóa và độ bền cao, và đặc biệt là khả năng thu hồi và tái sử dụng xúc tác. Cần có những nghiên cứu tiếp theo nhằm có thể sử dụng chất xúc tác này ở quy mô cao hơn.

## 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 562-2022-18-03.

## DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

HMF: 5-Hydroxymethylfurfural  
 CholineCl: Choline chloride  
 IL : Chất lỏng ion  
 HBA : Chất nhận liên kết hydrogen  
 HBD : Chất cho liên kết hydrogen  
 FT-IR: Quang phổ hồng ngoại  
 TGA: Phân tích nhiệt trọng lượng  
 HPLC: Sắc ký lỏng hiệu năng cao  
 NMR: Phổ cộng hưởng từ hạt nhân  
 EMIMCl: 1-Ethyl-3-methylimidazolium chloride  
 DABCO: 1,4-diazabicyclo[2.2. 2]octane

## CAM KẾT XUNG ĐỘT LỢI ÍCH


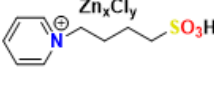
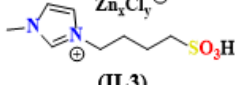
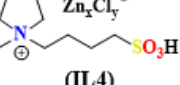
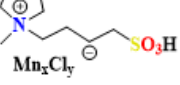
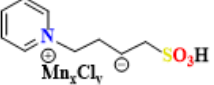
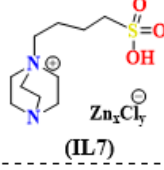
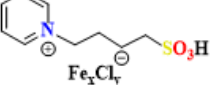
Các tác giả tuyên bố rằng họ không có xung đột lợi ích.

## ĐÓNG GÓP CỦA TÁC GIẢ

Nguyễn Hà Trinh đóng góp thực hiện thực nghiệm, thu thập số liệu, viết bản thảo. Nguyễn Minh Nhật, Nguyễn Phước Thiện và Phan Bích Hà đóng góp thực hiện thực nghiệm và thu thập số liệu. Trần Hoàng Phương đóng góp trong việc hỗ trợ khảo sát, góp ý và chỉnh sửa bản thảo.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Marco BA, Rechelo BS, Tótilo EG, Kogawa AC, Salgado HRN-JSPJ. Evolution of green chemistry and its multidimensional impacts: A review. *Saudi Pharm J.* 2019;27(1):1-8;PMID: 30627046. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2018.07.011>.
- Al-Shetwi AQJSoTTE. Sustainable development of renewable energy integrated power sector: Trends, environmental impacts, and recent challenges. *Sci Total Environ.* 2022;153645;PMID: 35124039. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153645>.
- Isikgor FH, Becer CRJPC. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polym Chem.* 2015;6(25):4497-559;Available from: <https://doi.org/10.1039/C5PY00263J>.
- Iriondo A, Agirre I, Viar N, Requies JJC. Value-added biochemicals commodities from catalytic conversion of biomass derived furan-compounds. *J Catal.* 2020;10(8):895;Available from: <https://doi.org/10.3390/catal10080895>.
- Khemthong P, Yimsukanan C, Narkkun T, Srifa A, Wittoon T, Pongchaiphol S, et al. Advances in catalytic production of value-added biochemicals and biofuels via furfural platform derived lignocellulosic biomass. *Biomass Bioenergy.* 2021;148:106033;Available from: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106033>.
- Kong Q-S, Li X-L, Xu H-J, Fu YJFPT. Conversion of 5-hydroxymethylfurfural to chemicals: A review of catalytic routes and product applications. *Fuel Process Technol.* 2020;209:106528;Available from: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106528>.

| STT | Chất lỏng ion  | Dữ liệu phổ cộng hưởng từ hạt nhân và hiệu suất tổng hợp  |
|-----|--|---|
| 1   | <br>(IL1)   | $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}$ ) $\delta_{\text{H}}$ 4,05 (s, 4H), 3,96 (m, 1H), 3,90 (m, 1H), 3,65 (t, 2H), 3,00 (m, 2H), 2,00 (m, 2H), 1,85 (m, 2H).<br>$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}$ ) $\delta_{\text{C}}$ 64,5; 51,3; 50,8; 49,9; 44,0; 20,9; 20,5.<br><b>Hiệu suất tổng hợp:</b> 78%<br><b>MS <math>m/z</math> <math>[\text{M}]^+</math></b> 385,1                         |
| 2   | <br>(IL2)   | $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta_{\text{H}}$ 8,77 (d, 2H), 8,46 (t, 1H), 7,98 (t, 2H), 4,57 (t, 2H), 2,87 (t, 1H), 2,08 (m, 2H), 1,72 (m, 2H).<br>$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta_{\text{C}}$ 144,3; 128,5; 145,7; 128,5; 144,3; 61,3; 29,4; 20,9; 50,1.<br><b>Hiệu suất tổng hợp:</b> 48%<br><b>MS <math>m/z</math> <math>[\text{M}]^+</math></b> 216,0            |
| 3   | <br>(IL3)   | $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta_{\text{H}}$ 8,65 (s, 1H), 7,41 (s, 1H), 7,35 (s, 1H), 4,16 (t, 2H), 3,80 (s, 3H), 2,86 (t, 2H), 1,94 (m, 2H), 1,65 (m, 2H).<br>$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta_{\text{C}}$ 136,1; 123,8; 122,3; 50,2; 49,1; 35,8; 28,2; 21,1<br><b>Hiệu suất tổng hợp:</b> 68%<br><b>MS <math>m/z</math> <math>[\text{M}]^+</math></b> 219,0       |
| 4   | <br>(IL4)   | $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta_{\text{H}}$ 3,41 (d, 4H), 3,27 (t, 2H), 2,94 (s, 3H), 2,88 (t, 2H), 2,11 (m, 4H), 1,88 (m, 2H), 1,70 (m, 2H)<br>$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta_{\text{C}}$ 63,4; 63,7; 51,1; 48,9; 22,9; 22,2; 21,7<br><b>Hiệu suất tổng hợp:</b> 74%<br><b>MS <math>m/z</math> <math>[\text{M}]^+</math></b> 222,1                               |
| 5   | <br>(IL5) | $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}$ ) $\delta_{\text{H}}$ 7,80 (m, 15H), 3,56 (t, 2H), 2,55 (m, 2H), 1,81 (m, 2H), 1,70 (m, 2H).<br>$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}$ ) $\delta_{\text{C}}$ 135,4; 130,6; 119,4; 118,7; 64,9; 56,9; 50,6; 26,1; 25,9; 21,5; 21,4; 20,8; 20,3; 19,1 15,9.<br><b>Hiệu suất tổng hợp:</b> 81%<br><b>MS <math>m/z</math> <math>[\text{M}]^+</math></b> 222,1 |
| 6   | <br>(IL6) | $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta_{\text{H}}$ 3,50 (m, 4H), 3,40 (m, 2H), 3,04 (s, 3H), 2,97 (m, 2H), 2,20 (m, 4H), 1,98 (m, 2H), 1,81 (d, $J = 7,5$ Hz, 2H).<br>$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta_{\text{C}}$ 64,4; 63,5; 50,0; 48,1; 22,0; 21,3.<br><b>Hiệu suất tổng hợp:</b> 57%<br><b>MS <math>m/z</math> <math>[\text{M}]^+</math></b> 216,0                     |
| 7   | <br>(IL7) | $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta_{\text{H}}$ 8,88 (d, 2H), 8,57 (t, 1H), 8,09 (t, 2H), 4,68 (t, 2H), 2,98 (t, 2H), 2,19 (m, 2H), 1,80 (m, 2H).<br>$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta_{\text{C}}$ 64,4; 63,5; 50,0; 48,1; 22,0; 21,3.<br><b>Hiệu suất tổng hợp:</b> 52%<br><b>MS <math>m/z</math> <math>[\text{M}]^+</math></b> 249,1                                   |
| 8   | <br>(IL8) | $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta_{\text{H}}$ 8,87 (d, 2H), 8,55 (t, 1H), 8,08 (t, 2H), 4,66 (t, 2H), 2,95 (m, 2H), 2,18 (p, 2H), 1,80 (m, 2H).<br>$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, $\text{D}_2\text{O}$ ) $\delta_{\text{C}}$ 145,7; 144,2; 128,3; 61,2; 49,9; 29,3; 20,9.<br><b>Hiệu suất tổng hợp:</b> 69%<br><b>MS <math>m/z</math> <math>[\text{M}]^+</math></b> 216,1                          |

**Hình 16:** Dữ liệu phổ cộng hưởng từ hạt nhân, hiệu suất tổng hợp và khối phổ chất lỏng ion được sử dụng

7. Liu K-J, Zeng T-Y, Zeng J-L, Gong S-F, He J-Y, Lin Y-W, Solvent-dependent selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid under neat conditions. *Chin Chem Lett.* 2019;30(12):2304-8; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.10.031>.
8. Sajid M, Zhao X, Liu DJGc. Production of 2, 5-furandicarboxylic acid (FDCA) from 5-hydroxymethylfurfural (HMF): recent progress focusing on the chemical-catalytic routes. *Green Chem.* 2018;20(24):5427-53; Available from: <https://doi.org/10.1039/C8GC02680G>.
9. Bozell JJ, Petersen GRJGc. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates-the US Department of Energy's "Top 10" revisited. *Green Chem.* 2010;12(4):539-54; Available from: <https://doi.org/10.1039/b922014c>.
10. Zhou P, Zhang ZJCS, Technology. One-pot catalytic conversion of carbohydrates into furfural and 5-hydroxymethylfurfural. *J Catal.* 2016;6(11):3694-712; Available from: <https://doi.org/10.1039/C6CY00384B>.
11. Chen B, Yan G, Chen G, Feng Y, Zeng X, Sun Y, Recent progress in the development of advanced biofuel 5-ethoxymethylfurfural. *BMC Energy.* 2020;2(1):1-13; Available from: <https://doi.org/10.1186/s42500-020-00012-5>.
12. Hu L, Tang X, Xu J, Wu Z, Lin L, Liu SJL, Selective transformation of 5-hydroxymethylfurfural into the liquid fuel 2, 5-dimethylfuran over carbon-supported ruthenium. *Ind Eng Chem Res.* 2014;53(8):3056-64; Available from: <https://doi.org/10.1021/ie404441a>.
13. Chang K-L, Muega SC, Ofrasio BIG, Chen W-H, Barte EG, Abarca RRM, Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from glucose, fructose, cellulose and agricultural wastes over sulfur-doped peanut shell catalysts in ionic liquid. *Chemosphere.* 2022;291:132829; PMID: 34767843. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132829>.
14. 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/acsschemeng.1c08211>.
15. Xia H, Xu S, Hu H, An J, Li CJRa. Efficient conversion of 5-hydroxymethylfurfural to high-value chemicals by chemo-and bio-catalysis. *RSC Adv.* 2018;8(54):30875-86; PMID: 35548764. Available from: <https://doi.org/10.1039/C8RA05308A>.
16. Rosatella AA, Simeonov SP, Frade RF, Afonso CAJGc. 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>.
17. Yao L, Liu S, Li L, Yu S, Liu F, Song ZJBotCSOE. Synthesis of hydroxymethylfurfural from sucrose using Brønsted-Lewis acidic ionic liquid. *Bull Chem Soc Ethiop.* 2016;30(2):283-8; Available from: <https://doi.org/10.4314/bcse.v30i2.12>.
18. Romo JE, Bollar NV, Zimmermann CJ, Wettstein SGJC. Conversion of sugars and biomass to furans using heterogeneous catalysts in biphasic solvent systems. *ChemCatChem.* 2018;10(21):4805-16; PMID: 30555599. Available from: <https://doi.org/10.1002/cctc.201800926>.
19. 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/acsschemeng.1c08211>.
20. Noorhisham NA, Amri D, Mohamed AH, Yahaya N, Ahmad NM, Mohamad S. Characterisation techniques for analysis of imidazolium-based ionic liquids and application in polymer preparation: A review. *J Mol Liq.* 2021;326:115340; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115340>.
21. Singh SK, Savoy AWJJoML. Ionic liquids synthesis and applications: An overview. *J Mol Liq.* 2020;297:112038; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112038>.
22. Zhang Q, Zhang S, Deng YJGc. Recent advances in ionic liquid catalysis. *Green Chem.* 2011;13(10):2619-37; Available from: <https://doi.org/10.1039/c1gc15334j>.
23. Green MD, Long TEJPR. Designing imidazole-based ionic liquids and ionic liquid monomers for emerging technologies. *Polym Rev.* 2009;49(4):291-314; Available from: <https://doi.org/10.1080/15583720903288914>.
24. Tong X, Li YJCC, Energy S, Materials. Efficient and selective dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by brønsted-acidic ionic liquids. *ChemSusChem.* 2010;3(3):350-5; PMID: 20082406. Available from: <https://doi.org/10.1002/cssc.200900224>.
25. Zhao H, Holladay JE, Brown H, Zhang ZCJS. Metal chlorides in ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural. *Sci.* 2007;316(5831):1597-600; PMID: 17569858. Available from: <https://doi.org/10.1126/science.1141199>.
26. Rooney D, Jacquemin J, Gardas R. Thermophysical properties of ionic Liquids. In: Kirchner B, editor. *Ionic Liquids*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2010. p. 185-212; PMID: 21107798. Available from: [https://doi.org/10.1007/128\\_2008\\_32](https://doi.org/10.1007/128_2008_32).
27. Parvanak Boroujeni K, 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>.
28. Skulcova A, Russ A, Jablonsky M, Sima J. The pH behavior of seventeen deep eutectic solvents. *BioResources.* 2018;13(3):5042-51; Available from: <https://doi.org/10.15376/biores.13.3.5042-5051>.
29. Nguyen T-HT, Phan HB, Nguyen TH, Tran KN, Nguyen LHT, Doan TLH, Conversion of cellulose into valuable chemicals using sulfonated amorphous carbon in 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride. *RSC Adv.* 2023;13(1):7257-66; PMID: 36891489. Available from: <https://doi.org/10.1039/D3RA00177F>.
30. Saha SK, Dey S, Chakraborty R. Effect of choline chloride-oxalic acid based deep eutectic solvent on the ultrasonic assisted extraction of polyphenols from Aegle marmelos. *Journal of Molecular Liquids.* 2019;287:110956; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.110956>.
31. Phan HB, Cam LM, Nguyen TH, Tran KN, Nguyen HTT, Tran PH. A facile and practical conversion of carbohydrates into HMF using metal chlorides in [DMSO][CholineCl] deep eutectic solvent. *Biomass Bioenergy* 2023; 174:106855; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2023.106855>.
32. Phan HB, Thi Nguyen QB, Luong CM, Tran KN, Tran PH. A green and highly efficient synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from monosaccharides using a novel binary ionic liquid mixture. *Mol Catal.* 2021;503:111428; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111428>.
33. Kim Y, Mittal A, Robichaud DJ, Pilath HM, Etz BD, St. John PC. 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>.
34. Slak J, Pomeroy B, Kostyniuk A, Grilc M, Likozar B. A review of bio-refining process intensification in catalytic conversion reactions, separations and purifications of hydroxymethylfurfural (HMF) and furfural. *Chem Eng J.* 2022;429:132325; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132325>.
35. Tsilomeleki G, Orella MJ, Lin Z, Cheng Z, Zheng W, Nikolakis VI. Molecular structure, morphology and growth mechanisms and rates of 5-hydroxymethyl furfural (HMF) derived humins. *Green Chem.* 2016;18(7):1983-93; Available from: <https://doi.org/10.1039/C5GC01938A>.
36. Doble M, Rollins K, Kumar A. *Green chemistry and engineering*: Academic Press; 2010.

# Conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural using 1,4-bis(4-sulfobutyl)-DABCO-1,4-dium tetrachloroaluminate ionic liquid in [CholineCl][Citric acid] deep eutectic solvent

Trinh Hao Nguyen<sup>1,2</sup>, Nhat Minh Nguyen<sup>1,2</sup>, Thien Phuoc Nguyen<sup>1,2</sup>, Ha Bich Phan<sup>1,3</sup>, Phuong Hoang Tran<sup>1,2,\*</sup>

## ABSTRACT

In recent years, there has been a significant interest from both domestic and international researchers in ionic liquids as they are recognized as environmentally friendly solvents and catalysts. From 5-hydroxymethylfurfural (HMF), a substrate derived from carbohydrate, various important compounds particularly the 2,5-dimethylfuran can be synthesized because it could be used as a bio-fuel and valuable substance. Furan derivatives such as 5-alkoxymethylfurfural, 2,5-furandicarboxylic acid, 5-hydroxymethylfuroic acid, bis-hydroxymethylfuran and 2,5-dimethylfuran have significant applications in the fields of fuel and polymers. This paper presented the preparation of 8 ionic liquids containing Brønsted acid and Lewis acid site, intending to utilize them as catalysts for converting carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural (HMF). Several factors affecting the performance of HMF were investigated, including the type and catalyst loading, temperature, solvent, and reused. The results showed that 1,4-bis(4-sulfobutyl)-DABCO-1,4-dium tetrachloroaluminate (IL1) exhibited potential as a catalyst for the synthesis of HMF from fructose. This reaction was conducted at a temperature of 100°C for 5 min with the yield of approximately 60% when using [CholineCl][Citric acid] deep eutectic solvent. This catalyst, IL1/[CholineCl][Citric acid], was successfully recovered and reused for four times. This demonstrated the efficacy of various ionic liquids as catalysts for the synthesis of HMF from fructose. Further study on this catalyst is needed for the application in the producing fuel precursors derived from carbohydrates on a larger scale.

**Key words:** 5-hydroxymethylfurfural, fructose, ionic liquid, biofuel

<sup>1</sup>Faculty of Chemistry, University of Science, Ho Chi Minh City, Vietnam

<sup>2</sup>Vietnam National University Ho Chi Minh City, Vietnam

<sup>3</sup>Institute of Public Health, Ho Chi Minh City, Viet Nam

## 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: 17-5-2023
- Accepted: 9-10-2023
- Published Online: 31-12-2023

## DOI :

<https://doi.org/10.32508/stdjns.v7i4.1294>



## Copyright

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



**Cite this article :** Nguyen T H, Nguyen N M, Nguyen T P, Phan H B, Tran P H. **Conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural using 1,4-bis(4-sulfobutyl)-DABCO-1,4-dium tetrachloroaluminate ionic liquid in [CholineCl][Citric acid] deep eutectic solvent.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2023, 7(4):2738-2749