

离子液体介导制备 5-羟甲基糠醛*

胡 磊 孙 勇** 林 鹿**

(厦门大学能源研究院 厦门 361005)

摘 要 5-羟甲基糠醛(5-HMF)被认为是一种非常重要的平台化合物。利用离子液体介导制备 5-HMF 的研究已经引起了人们越来越广泛的重视,并取得了较为理想的研究成果。本文对离子液体介导制备 5-HMF 的研究成果进行了系统的归纳和总结,着重介绍了离子液体作为反应溶剂和催化剂在 5-HMF 制备过程中的应用以及离子液体介导制备 5-HMF 的形成机理和影响因素,并对离子液体介导制备 5-HMF 的研究前景进行了展望,以期对 5-HMF 的进一步研究提供思路和参考。

关键词 5-羟甲基糠醛 离子液体 生物质 反应溶剂 催化剂 形成机理 影响因素

中图分类号: O643.3; O645.4; TQ351.37⁺¹ 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2012)04-0483-09

Ionic Liquids-Mediated Formation of 5-Hydroxymethylfurfural

Hu Lei Sun Yong** Lin Lu**

(School of Energy Research, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) is considered as a very important biomass-based platform compound that can be used to synthesize a broad range of liquid fuels and chemicals, which are mainly derived from fossil resources so far. The study of the production of 5-HMF in the presence of ionic liquids has increasingly attracted more attention. In this review, the recent achievements of ionic liquids-mediated formation of 5-HMF are systematically summarized, including applications of ionic liquids as reaction solvents and catalysts in the production of 5-HMF, influence factors and formation mechanisms in the ionic liquids-mediated formation of 5-HMF. The future research trends of ionic liquids-mediated formation of 5-HMF are suggested.

Key words 5-hydroxymethylfurfural; ionic liquids; biomass; reaction solvents; catalysts; formation mechanisms; influence factors

Contents

1 Introduction	3 Production of 5-HMF using ionic liquids as catalysts
2 Production of 5-HMF using ionic liquids as reaction solvents	3.1 Ionic liquids as base catalysts
2.1 Fructose as feedstock	3.2 Ionic liquids as acid catalysts
2.2 Glucose as feedstock	4 Mechanisms of ionic liquids-mediated formation of 5-HMF
2.3 Sucrose as feedstock	5 Influence factors of ionic liquids-mediated formation of 5-HMF
2.4 Cellulose, starch and inulin as feedstock	5.1 Reaction temperature

收稿: 2011 年 8 月, 收修改稿: 2011 年 10 月

* 国家重点基础研究发展计划(973)项目(No. 2010CB732201)、国家自然科学基金项目(No. 21106121)和中央高校基本业务费专项资金项目(No. 2010121077)资助

** Corresponding author e-mail: lulin@xmu.edu.cn; sunyong@xmu.edu.cn

- 5.2 Heating method
- 5.3 Reaction time
- 5.4 Catalyst loading
- 5.5 Substrate loading
- 5.6 Water content
- 5.7 Co-solvent
- 5.8 Extraction method

6 Conclusions and perspectives

1 引言

煤、石油和天然气等化石资源为当今世界提供了大约 86% 的能源和 96% 的有机化学品^[1],但是近年来,随着化石资源蕴藏量的不断减少和化石资源价格的逐步攀升,寻找一种能够替代化石资源的可再生资源已经显得尤为重要^[2-7]。目前,生物质作为一种来源广泛、储量丰富、价格低廉并且非常有潜力的可再生资源已经引起了人们越来越广泛的关注^[8-11],其中,利用生物质生产能源和化学品是国内外科学界和工业界研究的热点领域,而 5-羟甲基糠醛(5-HMF)的制备则成为了生物质资源综合利用的焦点问题之一^[2,12]。

5-羟甲基糠醛(5-HMF)被认为是一种极为重要的平台化合物(见图 1),它不仅可以用来生产呋喃类、烷烃类和乙酰丙酸酯类液体燃料^[3,13,14],而且可以用来生产溶剂、医药中间体和聚酯类材料等^[15-17],具有广阔的市场前景。5-HMF 的用途虽然非常广泛,但是至今仍然没有实现工业化生产。5-HMF 传统的制备体系大多数是以水或有机溶剂作为反应溶剂的,其中,水绿色环保且价廉,是最理想的反应溶剂^[18,19]。但是 5-HMF 在水中容易进一步水合生成乙酰丙酸和甲酸等副产物,进而降低了 5-HMF 的产率^[18,20,21];而有机溶剂虽然能在一定程度上抑制副产物产生^[1,22],但是它们的沸点往往比较高,会给 5-HMF 的分离提纯带来很大的困难,而且还会造成比较严重的环境污染。近年来,离子液体由于具有低挥发性、低熔点、低毒性、热稳定性强、可调性强、溶解能力强等优良的物理化学性质^[23],在 5-HMF 的制备过程中得到了较为广泛的应用^[2,24-27]。它不仅可以作为一种绿色的反应溶剂和催化剂,而且还可以抑制副反应的发生并提高 5-HMF 的产率。鉴于 5-HMF 重要的市场价值和离子液体广阔的应用前景,本文对离子液体介导制备 5-HMF 的研究成果进行了系统的归纳和总结,着重介绍了离子液体作为反应溶剂和催化剂在 5-HMF 制

备过程中的应用以及离子液体介导制备 5-羟甲基糠醛的形成机理和影响因素,并对离子液体介导制备 5-HMF 的研究前景进行了展望,以期为 5-HMF 的进一步研究提供思路和参考。

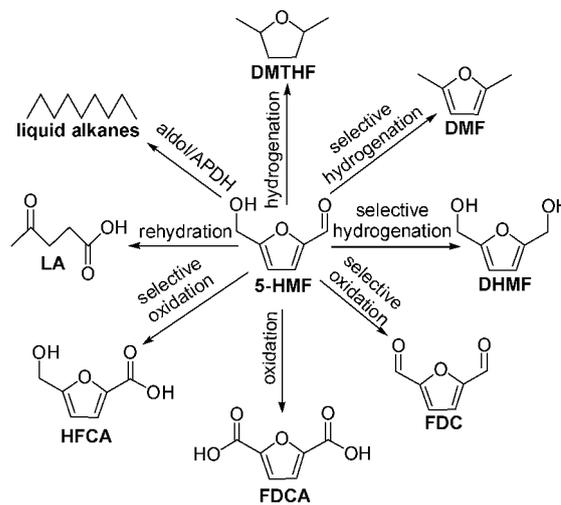


图 1 平台化合物 5-HMF 及其各种衍生物(5-HMF, 5-羟甲基糠醛; LA, 乙酰丙酸; DHMF, 2,5-二羟甲基呋喃; DMF, 2,5-二甲基呋喃; DMTHF, 2,5-二甲基四氢呋喃; FDC, 2,5-呋喃二甲醛; FDCA, 2,5-呋喃二甲酸; HFCA, 5-羟甲基糠酸)

Fig. 1 5-HMF as a platform compound for production of various liquid fuels and chemicals. Note: 5-HMF, 5-hydroxymethylfurfuran; LA, levulinic acid; DHMF, 2,5-dihydroxymethylfuran; DMF, 2,5-dimethylfuran; DMTHF, 2,5-dimethyltetrahydrofuran; FDC, 2,5-furandicarboxyaldehyde; FDCA, 2,5-furandicarboxylic acid; HFCA, 5-hydroxymethylfuroic acid

2 离子液体作为反应溶剂介导制备 5-HMF

在 5-HMF 的制备过程中,选择合适的反应溶剂是影响 5-HMF 产率和选择性的一个非常重要的因素。合适的反应溶剂不仅应当是绿色环保的,对原料有较强的溶解性,而且还要有助于提高目的产物的产率和选择性。此外,还应该便于重复利用。在众多的反应溶剂中离子液体所具有的优良的理化性质满足上述所有条件。在此,我们分别以单糖(果糖和葡萄糖)、双糖(蔗糖)和多糖(纤维素、淀粉和菊粉)为例介绍离子液体作为反应溶剂在 5-HMF 制备过程中的应用(见表 1)。

2.1 以果糖为原料

利用离子液体作为反应溶剂介导制备 5-HMF 的研究最早可以追溯到 1983 年。Fayet 和 Gelas^[28]在氯化吡啶中成功将果糖转化为 5-HMF,产率达到

表 1 离子液体介导制备 5-HMF

Table 1 Ionic liquids-mediated production of 5-HMF

substrate	solvent	catalyst	T (°C)	time	yield (%)	ref
fructose	[BMIM][BF ₄]	Amberlyst-15	80	32 h	75	29
fructose	[BMIM][PF ₆]	Amberlyst-15	80	24 h	80	29
fructose	[BMIM]Cl	WCl ₆	50	4 h	63	31
fructose	[BMIM]Cl	HCl	23	24 h	72	32
fructose	[BMIM]Cl	IrCl ₃	120	30 min	89.2	33
fructose	[BMIM]Cl	GeCl ₄	100	5 min	92.1	34
fructose	[EMIM]Cl	B(OH) ₃	120	3 h	80	35
fructose	[BMIM]Cl	No catalyst	175	1.5 min	97	27
glucose	[EMIM]Cl	CrCl ₂	100	3 h	70	2
glucose	[BMIM]Cl	NHC/CrCl ₂	100	6 h	81	38
glucose	[EMIM][BF ₄]	SnCl ₄	100	3 h	61.3	36
glucose	[BMIM]Cl	CrCl ₃	400 W(MW)	1 min	91	37
glucose	[BMIM]Cl	CrCl ₃	140	30 s	71	39
glucose	[BMIM]Cl	CrCl ₃	120	1 h	65	40
glucose	TEAC	CrCl ₂	120	70 min	51.4	41
glucose	TEAC	CrCl ₃	120	1 h	54.8	42
sucrose	ChCl	CrCl ₂	100	1 h	42	66
sucrose	[BMIM]Cl	GeCl ₄	120	30 min	55.4	34
sucrose	[EMIM][BF ₄]	SnCl ₄	100	3 h	65	36
sucrose	[BMIM]Cl	CrCl ₃	100	5 min	76	39
cellulose	[BMIM]Cl	CrCl ₃	400 W(MW)	2 min	61	37
cellulose	[EMIM]Cl	CuCl ₂ /CrCl ₂	120	8 h	59	45
cellulose	[EMIM]Cl	CrCl ₂ /RuCl ₃	120	2 h	60	50
cellulose	[EMIM]Cl	CrCl ₂	120	6 h	89	30
starch	[EMIM][BF ₄]	SnCl ₄	100	24 h	47	36
starch	[OMIM]Cl	CrBr ₃ /CrF ₃	120	90 min	58.7	59
starch	[OMIM]Cl	CrCl ₂ /HCl	120	1 h	70.3	61
inulin	[EMIM][BF ₄]	SnCl ₄	100	3 h	40	36
inulin	[BMIM]Cl	Amberlyst-15	80	65 min	82	51

了 70% ,同时氯化吡啶还在一定程度上抑制了副产物的产生。早期的研究结果显示 ,离子液体在 5-HMF 的制备过程中起着重要的作用 ,并为以后的广泛应用奠定了基础。近年来 ,离子液体在果糖转化为 5-HMF 过程中的应用始于 Lansalot-Matras 等的研究工作^[29] ,他们以 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 [BMIM][BF₄] 和 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 [BMIM][PF₆] 为反应溶剂 ,以离子交换树脂 Amberlyst-15 或对甲苯磺酸为催化剂 ,5-HMF 的产率均可以达到 70% 以上(70%—87%) ,得到了较为理想的结果。此外 ,他们通过计算还证明在离子液体中果糖具有更低的活化自由能 ,有利于 5-HMF 的生成。在接下来的研究过程中人们发现 ,氯化 1-烷基-3-甲基咪唑类离子液体 [RMIM]Cl 由于具有良好的水稳定性^[30] ,在 5-HMF 的制备过程中表现非常突出。Chan 和 Zhang^[31] 以氯化 1-丁基-3-甲基咪唑 [BMIM]Cl 为溶剂 ,以 WCl₆ 为催化剂 ,首次实现了在低温条件下对果糖的有效转化 ,50℃ 反应 4 h ,5-

HMF 的产率达到了 63% 。Lai 等^[32] 直接以 HCl 为催化剂 ,在更低的温度下实现了对果糖的转化 ,23℃ 反应 24 h ,5-HMF 的产率可达 72% 。Wei 等^[33] 和 Zhang 等^[34] 研究了在 [BMIM]Cl 中新型金属氯化物对果糖的催化效果 ,结果表明 ,以 IrCl₃ 和 GeCl₄ 为催化剂 ,5-HMF 的产率可以分别高达 89.2% 和 92.1% 。Stahlberg 等^[35] 研究发现 ,在氯化 1-乙基-3-甲基咪唑 [EMIM]Cl 中 ,硼酸 B(OH)₃ 也能够有效地转化果糖生成 5-HMF ,120℃ 反应 3 h ,产率可以达到 80% 。最近 ,Li 等^[27] 研究发现 ,采用 [BMIM]Cl 和微波加热方式相结合 ,在不添加任何催化剂的前提下 ,当果糖浓度为 33%—92% 时 ,5-HMF 的产率可以达到惊人的 97%—57% 。从上述研究结果可以看出 :在离子液体中 ,果糖能够在不同催化剂甚至无催化剂的作用下很容易转化为 5-HMF 并能得到较高的产率 ,是一种较为理想的原料。但是 ,果糖较高的原料成本却成了 5-HMF 进行工业化生产最重要的限制因素之一 ,因此 ,为了尽快实现 5-HMF 的

大规模生产,寻找合适的低成本的原料已迫在眉睫。

2.2 以葡萄糖为原料

与果糖相比,价格低廉,来源广泛的葡萄糖是一种更有潜力、更为经济的原料^[6,36],但是稳定的吡喃型结构使葡萄糖生成 5-HMF 的过程变得相当困难^[37]。2007 年,Zhao 等^[2]在 *Science* 上发表文章宣布他们在离子液体 [EMIM]Cl 中首次实现了对葡萄糖的高效转化,以 CrCl_2 作为催化剂,100℃ 反应 3 h 5-HMF 的产率高达 70%。这一发现进一步说明了离子液体在 5-HMF 制备过程中的重要作用。在接下来的研究中,Yong 等^[38]以 [BMIM]Cl 为反应溶剂,采用催化剂 NHC (*N*-杂环烯)/ CrC_2 转化葡萄糖,100℃ 反应 6 h 5-HMF 产率为 81%。Hu 等^[36]在 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 [EMIM][BF_4] 中,以 SnCl_4 作为催化剂,100℃ 反应 3 h,葡萄糖的转化率、5-HMF 的产率与选择性分别达到 99.1%、61.3% 和 61.9%。Li 等^[37]、Qi 等^[39]和 Cao 等^[40]均以 CrCl_3 作为催化剂,在 [BMIM]Cl 反应溶剂中转化葡萄糖,5-HMF 的产率可以分别达到 91%、71% 和 65%,转化结果十分理想。最近,Cao 等^[41]和 Yuan 等^[42]则将另外一种离子液体四乙基氯化铵 (TEAC) 应用到葡萄糖制备 5-HMF 的过程中来。他们分别以 CrCl_2 和 CrCl_3 作为催化剂,HMF 的产率可以分别达到 54.8% 和 51.4%。这说明 TEAC 也可以作为转化葡萄糖生成 5-HMF 的有效反应溶剂。由此可见,在离子液体中,稳定的葡萄糖也能高效地转化为 5-HMF,这是非常令人振奋的,但是利用离子液体作为葡萄糖脱水的反应溶剂还是一条较为新颖的研究路线,各方面都还需要进行深入的探讨。

2.3 以蔗糖为原料

在离子液体中,蔗糖中的糖苷键很容易断裂形成一分子葡萄糖和一分子果糖,然后葡萄糖和果糖分别脱水形成 5-HMF^[43]。Moreau 等^[44]研究发现,在离子液体 [HMIM]Cl 中,蔗糖断裂形成的果糖部分能够迅速地转化为 5-HMF 并能取得较高的产率,但是葡萄糖部分在 90℃ 反应 30 min 后,转化率仅有 3%,这也说明以蔗糖为原料,5-HMF 的产率主要是由蔗糖中的果糖部分贡献的,所以,如何实现对葡萄糖部分的有效转化对提高 5-HMF 的产率起着关键性的作用。因此,研究者把对葡萄糖有高效催化作用的催化剂应用到了转化蔗糖生成 5-HMF 的过程中来。Ilgen 等^[66]在氯化胆碱 (ChCl) 中加入催化剂 CrCl_2 ,100℃ 反应 1 h,HMF 的产率为 42%。Zhang 等^[34]以 [BMIM]Cl 作为反应溶剂,以 GeCl_4 作为催化

剂,120℃ 反应 30 min 5-HMF 的产率有了进一步的提高,达到了 55.4%。Hu 等^[36]研究发现,在 [EMIM] BF_4 中,催化剂 SnCl_4 的作用下,100℃ 反应 3 h,5-HMF 产率可达 65%,蔗糖中的葡萄糖部分和果糖部分都得到了很好的利用。而 Qi 等^[39]在 [BMIM]Cl 中,以 CrCl_3 为催化剂,100℃ 仅反应 5 min 5-HMF 的产率就高达 76%,可以说初步实现了对蔗糖的高效转化,今后还需继续加强这方面的研究。

2.4 以纤维素、淀粉和菊粉为原料

在制备 5-HMF 的研究过程中,人们往往倾向于采用单糖(尤其是果糖和葡萄糖)和双糖(蔗糖)为原料,近年来人们逐渐认识到要想真正实现 5-HMF 的工业化生产,多糖如纤维素、淀粉和菊粉等,尤其是纤维素才是最有前景和最有希望的原料^[45-47]。离子液体由于能够溶解多糖(在水和常规有机溶剂中不溶)并且有助于多糖的水解^[7,30,48,49],现在正被越来越多地应用到利用多糖制备 5-HMF 的研究中。Li 等^[37]直接以纤维素为原料,以 CrCl_3 为催化剂,在 [BMIM]Cl 中制备 5-HMF,产率达到了 61%,这是一次成功的尝试。Su 等^[45]和 Kim 等^[50]在 [EMIMI]Cl 中也实现了对纤维素的一步转化,他们分别以成对的金属氯化物 $\text{CuCl}_2/\text{CrCl}_2$ 和 $\text{CrCl}_2/\text{RuCl}_3$ 作为催化剂,120℃ 分别反应 8 h 和 2 h,5-HMF 的产率可以分别达到 59% 和 60%。Zhang 等^[30]以 [EMIMI]Cl 为反应溶剂,以纤维素为原料,不添加任何催化剂,只添加一定比例的水,140℃ 反应 3 h,总还原糖(包括葡萄糖、纤维二糖和其他寡聚糖)的产率可以达到 97%;而在添加 10 mol% 的 CrCl_2 的情况下,120℃ 反应 6 h 5-HMF 的产率可以高达 89%,对于较难转化的纤维素来说,这是非常难得的。

另外,还有研究者以淀粉和菊粉为原料对转化 5-HMF 进行了研究。在 [EMIM][BF_4] 和 SnCl_4 组成的催化系统中,100℃ 分别反应 24 h 和 3 h,淀粉和菊粉的转化率都达到了 100%,5-HMF 的产率也分别达到了 47% 和 40%^[36]。Lee 等^[59]和 Chun 等^[61]在 1-辛基-3-甲基咪唑氯盐 [OMIM]Cl 中,分别以 $\text{CrBr}_3/\text{CrF}_3$ 和 CrCl_2/HCl 为催化剂对淀粉进行了转化,120℃ 分别反应 90 min 和 60 min 5-HMF 的产率分别可达 58.7% 和 70.3%。Qi 等^[51]则采用两步法实现了对菊粉的高效转化,在 1-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐 [BMIM]HSO₄ 中,80℃ 反应 5 min,果糖的产率就达到了 84%;在原来的反应体系中再加入 [BMIM]Cl 和 Amberlyst-15,80℃ 接着反应 65 min,

5-HMF的产率高达82%,这是到目前为止以菊粉为原料得到的最高的5-HMF产率。虽然淀粉和菊粉并没有得到和纤维素一样的广泛研究,但是,从上面的研究结果可以得知,离子液体的使用使得以多糖(纤维素、淀粉和菊粉等)为原料制备5-HMF变得相对较为容易,也获得了较为理想的结果,这也为利用多糖大规模生产5-HMF奠定了良好的基础。

3 离子液体作为催化剂介导制备5-HMF

随着人们对5-HMF研究的不断深入和对离子液体认识的不断完善,人们不仅将离子液体作为反应溶剂使用,而且也逐渐将离子液体作为催化剂使用。离子液体具有较强的可调性,不同阴阳离子组成的离子液体既可以作为碱性催化剂,也可以作为酸性催化剂。在此,我们将按离子液体作为不同类型的催化剂介绍离子液体在5-HMF制备过程中的应用。

3.1 作为碱性催化剂

利用离子液体作为碱性催化剂制备5-HMF的研究非常少,仅Hu等在2008年^[52]运用1,1,3,3-四甲基胍三氟醋酸盐[TMG TFA]、1,1,3,3-四甲基胍乳酸盐[TMG LAC]和氯化胆碱/尿素[ChoCl/Urea]三种离子液体作为碱性催化剂对果糖的转化效果进行了研究,结果表明,这三种碱性离子液体催化剂对果糖基本没有催化活性,果糖的转化率都在5%以下,而5-HMF的产率均接近于零,这可能是由于果糖在碱性条件下更容易发生异构化反应生成葡萄糖而不是脱水形成5-HMF的原因造成的^[54]。由此可见,离子液体并不适合作为碱性催化剂用于5-HMF的制备。

3.2 作为酸性催化剂

酸性催化剂是制备5-HMF的必备条件,根据不同的酸碱理论,酸性离子液体既可以作为Brønsted酸性催化剂,又可以作为Lewis酸性催化剂。Bao等^[24]对酸性离子液体催化剂催化果糖脱水制备5-HMF的效果进行了系统的研究,他们发现,酸性离子液体的类型在果糖的脱水反应过程中起着非常重要的作用,Lewis酸性离子液体的催化作用比Brønsted酸性离子液体更有效,而且酸性离子液体的酸度和催化活性之间还存在着良好的线性关系。Lima等^[25]和Tong等^[53]研究发现,Brønsted酸性离子液体1-乙基-3-甲基咪唑硫酸盐[EMIM][HSO₄]和N-甲基-2-吡咯烷酮甲基磺酸盐[NMM][CH₃SO₃]都能够有效转化果糖生成5-HMF,产率分

别高达82%和72.3%,但是对葡萄糖的转化效果不佳。张正源等^[54]认为Brønsted酸性离子液体仅仅对果糖等己酮糖脱水制备5-HMF具有较强的催化能力,对葡萄糖等己醛糖异构为己酮糖的催化活性较弱,而葡萄糖需要首先异构为果糖才能进一步脱水形成5-HMF,所以Brønsted酸性离子液体对葡萄糖基本没有催化活性。而Zhao等^[2]、Hu等^[36]和Qi等^[39]的研究结果则表明,Lewis酸性离子液体对葡萄糖异构为果糖有着较强的催化活性,因此,如果将Lewis酸性离子液体和Brønsted酸性离子液体串联起来使用进行优势互补,则有可能实现对葡萄糖或纤维素等廉价原料的高效转化。

4 离子液体介导制备5-HMF的形成机理

从上面的叙述中可以得知,离子液体在5-HMF的制备过程中起着双重作用,既可以作为反应溶剂,又可以作为催化剂,但是人们的研究方向大多集中在利用离子液体作为制备5-HMF的反应溶剂,而对于利用离子液体作为催化剂的应用才刚刚起步,研究内容也比较初步,很少有涉及5-HMF形成机理的研究。此外,5-HMF的形成是一个典型的酸催化反应,在离子液体反应溶剂中,人们研究了各种酸催化剂(无机酸、有机酸、固体酸和金属氯化物等)对碳水化合物制备5-HMF的催化效果,但是只有金属氯化物催化剂(如CrCl₂或CrCl₃等)对各种碳水化合物都有较高的催化活性。所以,本文主要阐述离子液体作为反应溶剂时金属氯化物催化5-HMF形成的反应机理。

众多研究者认为^[2,36,39,45,55-57]:在离子液体中,葡萄糖(纤维素和淀粉需要首先水解为葡萄糖)主要以 α -吡喃型葡萄糖存在,而在金属氯化物(MCl_x)的催化作用下, α -吡喃型葡萄糖将会旋光异构为 β -吡喃型葡萄糖,然后 β -吡喃型葡萄糖再异构为呋喃型果糖,进而脱去三分子水形成5-HMF(见图2)。其中,Guan等^[57]已于2011年对这一反应的具体过程做了详细的研究,他们认为,离子液体和金属氯化物中的Cl原子会与葡萄糖羟基中的H原子发生配位作用,而金属原子中心也会与葡萄糖羟基中的O原子发生配位作用,从而使吡喃型葡萄糖开环形成一个烯醇式的中间体复合物3。这个烯醇式的复合物是整个反应过程中的关键,由于它极不稳定进而导致重排形成开环的果糖-MCl_x复合物4,然后开环的果糖-MCl_x复合物4释放MCl_x部分并闭环形成呋喃型果糖(见图式1)。接下来,呋喃型果糖的C1和

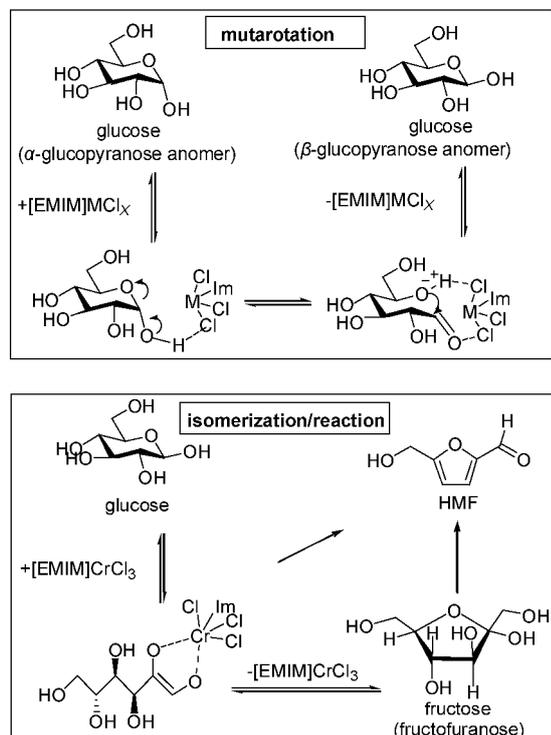
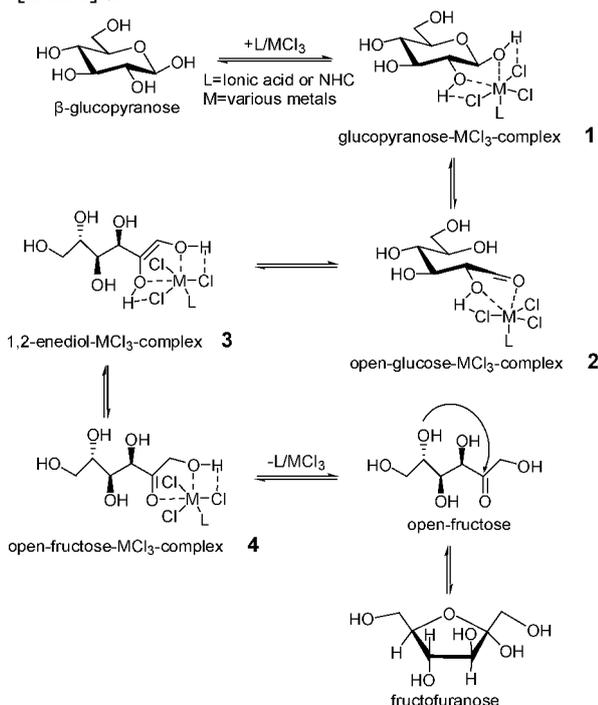


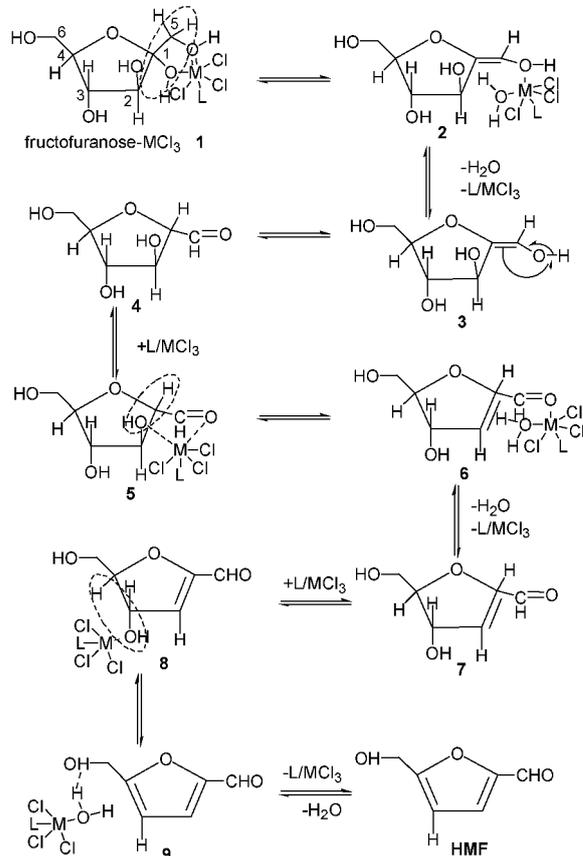
图 2 离子液体 [EMIM]Cl 中葡萄糖与金属氯化物 MCl_x 的相互作用^[2]

Fig. 2 Proposed metal halide interaction with glucose in [EMIM]Cl^[2]



图式 1 离子液体 [BMIM]Cl 中 MCl_x 催化吡喃型葡萄糖异构为呋喃型果糖的反应机理^[57]

Scheme 1 Plausible mechanism of glucopyranose isomerization to produce fructofuranose catalyzed by MCl_x in [BMIM]Cl^[57]



图式 2 离子液体 [BMIM]Cl 中 MCl_x 催化呋喃型果糖形成 5-HMF 的反应机理^[57]

Scheme 2 Plausible mechanism of fructofuranose dehydration to produce 5-HMF catalyzed by MCl_x in [BMIM]Cl^[57]

C5 上的 O 原子与金属中心发生配位作用形成呋喃型果糖- MCl_x 复合物 1, 然后该复合物脱去一分子水并发生重排形成醛式中间物 4; 醛式中间物 4 的 C2 和 C5 上的 O 原子再与金属中心发生配位作用形成醛式中间物- MCl_x 复合物 5, 然后该复合物脱去第二分子水形成中间物 7; 中间物 7 的 C3 上的 O 原子和 C4 上的 H 原子接着与金属中心发生配位作用, 经过中间物 9 脱去第三分子水, 最终形成目的产物 5-HMF(见图式 2)。总之, 在由葡萄糖形成 5-HMF 的整个过程中, 金属氯化物催化剂中的金属中心对各种复合物中间体的稳定性和每步反应的 Gibbs 自由能都有重要的影响, 进而导致葡萄糖异构为果糖, 并先后脱去三分子水形成 5-HMF。

5 离子液体介导制备 5-HMF 的影响因素

在离子液体介导制备 5-HMF 的过程中, 除了反应溶剂和催化剂类型外, 整个反应体系的反应温度、

加热方式、反应时间、催化剂用量、起始物浓度、水分含量、助溶剂的使用和产物的萃取方法等都会影响5-HMF的产率,为了让人们更好地利用这些因素优化反应条件,提高5-HMF的产率,下面将对这些因素逐一进行阐述。

5.1 反应温度

与水相和有机相相比,离子液体(作为反应溶剂或催化剂)能够显著降低5-HMF制备时所需要的温度,但是反应温度仍然是影响碳水化合物转化率和5-HMF产率的一个很重要的因素。人们利用离子液体介导制备5-HMF的反应温度一般从室温到140℃,但是大部分研究的反应温度都集中在80—120℃^[30-49]。通常来讲,反应温度较低时反应速率也相对较慢,相同时间内得到的5-HMF产率也较低;然而随着反应温度的逐渐升高,5-HMF的产率也随着上升,且与较低反应温度相比,达到相同5-HMF产率时所要的反应时间也会更短;但是当反应温度过高时,5-HMF的产率就会下降,这是因为过高的反应温度在加快反应速率的同时也会促进5-HMF降解为其他副产物。

5.2 加热方式

目前,5-HMF制备过程中使用的大多是传统的加热方式如油浴等^[36,38,45],这种加热方式由于是靠物质传导性能加热,在加热时很容易导致局部温度过高并伴随有反应体系受热不均匀的情况出现,进而影响5-HMF的产率。微波加热方式是从反应体系内部加热,加热速度快且均匀,克服了传统加热方式的不足,现已逐渐被应用于5-HMF的制备过程中^[7,37,39,47]。Li等^[37]研究结果表明,以葡萄糖为原料,采用微波方式加热,400 W反应1 min,5-HMF的产率就高达91%,而采用油浴方式加热,100℃反应1 h,5-HMF的产率却只有17%;Qi等^[39]同样以葡萄糖为原料,采用微波方式加热,120℃反应5 min,5-HMF的产率为67%,而采用油浴方式加热,5-HMF的产率只有45%。由此可以看出:与传统加热方式相比,采用微波方式加热不仅能加快反应速率,缩短反应时间,还能提高5-HMF的产率。随着科学技术的不断发展,大型的微波加热设备很有可能被应用于5-HMF的大规模生产中。

5.3 反应时间

在一定反应条件下,5-HMF的产率一般随着反应时间的延长而逐渐增加,然而当5-HMF的产率达到最大值后,如果接着延长反应时间,那么5-HMF的产率将会逐渐降低,因为这时5-HMF降解的速率

大于5-HMF形成的速率^[6,25,35,38]。在最初设定反应时间时,我们也可以将反应体系的颜色变化作为指示器,因为随着反应的不断进行,反应体系的颜色将由浅黄色逐渐变为褐色,而反应体系的颜色一旦变为黑色就说明5-HMF已经开始降解或聚合形成腐殖质等副产物^[58]。

5.4 催化剂用量

催化剂的用量是一个与反应时间密切相关的参数,一般来说,达到相同的催化效果,较少的催化剂用量需要较长的反应时间,较多的催化剂用量则需要较短的反应时间。此外,在相同的反应时间内,5-HMF的产率将会随着催化剂用量的增加而逐渐增加,但是催化剂一旦过量,5-HMF的产率就会逐渐降低。Tan等^[46]和Wang等^[47]的研究结果表明,这可能是由于过量的催化剂不仅加快了5-HMF的形成,同时也促进了5-HMF的降解,因此,合适的催化剂用量是保证5-HMF高产率的一个很重要的因素。

5.5 起始物浓度

在5-HMF的实际生产过程中,较高的起始物浓度不仅代表着较大的生产量,而且是降低生产成本的一个重要手段,是人们所期望的。众多研究表明^[39,47,59,60]:当起始物的浓度超过一定限度时,5-HMF的产率就会逐渐降低,这是因为过高的起始物浓度会导致起始物与起始物之间和起始物与生成的5-HMF之间发生聚合反应。从目前的技术水平来看,这种聚合反应是不可避免的。所以,要想从较高的起始物浓度出发获得较高的5-HMF产率将面临着很大的挑战。

5.6 水分含量

在碳水化合物转化为5-HMF的过程中,水起着相当重要的作用,一方面水可以使5-HMF发生水合生成乙酰丙酸和甲酸等副产物,从而降低了5-HMF的产率^[22,33];另一方面,水也可以作为反应物参与纤维素等多糖的水解^[30,59,61]。此外,虽然水可以降低离子液体的黏度,有利于传质^[52,62];但是当水超过一定量时,也会造成纤维素的析出,不利于进一步的反应^[63]。水对于葡萄糖和果糖等单糖制备5-HMF来说有着非常不利的影响,应该尽量减少反应体系中的水分含量;而对于纤维素等多糖制备5-HMF来说,可以通过计算而使反应体系中含有一定量的水。总之,5-HMF制备体系中的水分含量应该根据不同反应物而有所严格控制。

5.7 助溶剂的使用

Lansalot-Matras等^[29]以果糖为原料,离子交换

树脂 Amberlyst-15 为催化剂, [BMIM][BF₄] 为反应溶剂, 80℃ 反应 24 h, 5-HMF 的产率只有 35% 左右, 而加入少量的助溶剂二甲亚砜(DMSO)后, 5-HMF 的产率可以达到 75% 左右。Chidambaram 和 Bell^[64] 以葡萄糖为原料, 磷钼酸 12-MPA 为催化剂, [EMIM]Cl 为反应溶剂, 120℃ 反应 3 h, 葡萄糖的转化率和 5-HMF 的选择性仅为 66% 和 90%, 而腐殖质的得率却高达 9%。加入少量的助溶剂乙腈后, 在相同的反应条件下, 葡萄糖的转化率和 5-HMF 的选择性高达 99% 和 98%, 而腐殖质的得率却降为零。由此可以看出, 在离子液体中加入适当且适量的助溶剂, 不仅能够提高碳水化合物在离子液体中的溶解度, 而且也能够抑制腐殖质等副产物的形成, 进而提高了 5-HMF 的产率。

5.8 产物的萃取方法

利用离子液体的介导进行 5-HMF 的规模化生产时, 不仅需要较高的 5-HMF 产率, 而且还需要有高效的产物分离方法。在研究 5-HMF 的分离过程中, 人们倾向于采用有机溶剂萃取法, 而理想的萃取溶剂应该既不溶于离子液体, 对 5-HMF 又有较强的溶解能力, 同时沸点还要比较低, 容易回收利用。满足这些条件的萃取剂主要有乙酸乙酯^[36, 39]、甲基异丁基酮^[45, 65]、二乙醚^[16, 38]、苯^[25]、四氢呋喃^[8]和丙酮^[30]等。萃取剂的使用主要有两种方法: 一种是将离子液体作为单相反应系统, 反应完成后用萃取剂萃取 5-HMF; 另一种是将离子液体和萃取剂组成双相反应系统, 在反应过程中萃取 5-HMF。与单相反应系统相比, 双相反应系统得到的 5-HMF 的产率要平均高出 15% 左右^[58], 这可能是由于 5-HMF 在离子液体中形成后被及时地萃取到有机相中, 避免了许多副反应的发生。如果今后各方面都取得实质性突破的话, 双相反应系统将是 5-HMF 实现工业化生产的首要选择。

6 总结与展望

随着全球化石资源供需矛盾的日益突出, 生物质资源的综合利用得到了人们越来越多的重视, 而利用生物质高效制备 5-HMF 既极具发展前景又极具挑战性。虽然目前利用离子液体介导制备 5-HMF 取得了比较理想的研究结果, 但目前尚无法进行大规模生产。5-HMF 的制备是一个复杂的过程, 该过程要想实现工业化生产必须从各个环节都取得实质性突破。在今后的研究过程中, 需要重视以下几方面的问题: (1) 加强对离子液体本身的研究,

尤其是低黏度且阴阳离子有天然来源的离子液体的大规模合成; (2) 采用生物学与化学相结合的方法, 尽量直接以生物质为原料, 争取一步法得到高产率的 5-HMF; (3) 寻找价格低廉且绿色高效的催化剂, 特别是加强对固体酸催化剂的研究; (4) 加大微波超声波等强化技术的研究, 充分利用各种技术手段的优点获得理想的转化效果; (5) 建立高效低能耗的产物分离方法, 着重研究有机溶剂萃取法和超临界 CO₂ 萃取法; (6) 加强对 5-HMF 形成机理和反应动力学的研究, 并加快对体系中各种反应条件的优化和连续生产技术的规模化放大, 为 5-HMF 的工业化生产打下基础。我们相信, 随着各种技术的不断发展和研究的不断深入, 5-HMF 的制备将会取得更大的进步和突破, 未来作为一种平台化合物也将会发挥巨大的作用。

参 考 文 献

- [1] Binder J B, Raines R T. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(5): 1979—1985
- [2] Zhao H B, Holladay J E, Brown H, Zhang Z C. *Science*, 2007, 316(5831): 1597—1600
- [3] Roman-Leshkov Y, Barrett C J, Liu Z Y, Dumesic J A. *Nature*, 2007, 447(7147): 982—986
- [4] Qi X H, Watanabe M, Aida T M, Smith R L. *Green Chem.*, 2008, 10(7): 799—805
- [5] Hansen T S, Woodley J M, Riisager A. *Carbohydr. Res.*, 2009, 344(18): 2568—2572
- [6] Stahlberg T, Sørensen M G, Riisager A. *Green Chem.*, 2010, 12(2): 321—325
- [7] Zhang Z H, Zhao Z B. *Bioresource Technol.*, 2011, 102(4): 3970—3972
- [8] Chan J Y G, Zhang Y. *ChemSusChem*, 2009, 2(8): 731—734
- [9] Amiri H, Karimi K, Roodpeyma S. *Carbohydr. Res.*, 2010, 345(15): 2133—2138
- [10] Ohara M, Takagaki A, Nishimura S, Ebitani K. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2010, 383(1/2): 149—155
- [11] Tao F R, Song H L, Chou L J. *Carbohydr. Res.*, 2011, 346(1/3): 58—63
- [12] Roman-Leshkov Y, Chheda J N, Dumesic J A. *Science*, 2006, 312(5782): 1933—1937
- [13] Huber G W, Chheda J N, Barrett C J, Dumesic J A. *Science*, 2005, 308(5727): 1446—1450
- [14] Yadav G D, Borkar I V. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47(10): 3358—3363
- [15] Chheda J N, Huber G W, Dumesic J A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46(38): 7164—7183
- [16] Yan H P, Yang Y, Tong D M, Xiang X, Hu C W. *Catal. Commun.*, 2009, 10(11): 1558—1563
- [17] Lilga M A, Hallen R T, Gray M. *Top. Catal.*, 2010, 53(15/

- 18): 1264—1269
- [18] Qi X H, Watanabe M, Aida T M, Smith R L. *Catal. Commun.*, 2008, 9(13): 2244—2249
- [19] 李艳 (Li Y), 魏作君 (Wei Z J), 陈传杰 (Chen C J), 刘迎新 (Liu Y X). *化学进展 (Progress in Chemistry)*, 2010, 22(8): 1063—1069
- [20] Watanabe M, Aizawa Y, Iida T, Aida T M, Levy C, Sue K, Inomata H. *Carbohydr. Res.*, 2005, 340(12): 1925—1930
- [21] Tong X L, Ma Y, Li Y D. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2010, 385(1/2): 1—13
- [22] Shimizu K I, Uozumi R, Satsuma A. *Catal. Commun.*, 2009, 10(14): 1849—1853
- [23] Tan S S Y, MacFarlane D R. *Top. Curr. Chem.*, 2009, 290: 311—339
- [24] Bao Q X, Qiao K, Tomida D, Yokoyama C. *Catal. Commun.*, 2008, 9(6): 1383—1388
- [25] Lima S, Neves P, Antunes M M, Pillinger M, Ignatyev N, Valente A A. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2009, 363(1/2): 93—99
- [26] Binder J B, Cefali A V, Blanke J J, Raines R T. *Energy Environ. Sci.*, 2010, 3(6): 765—771
- [27] Li C Z, Zhao Z B, Cai H L, Wang A Q, Zhang T. *Biomass Bioenergy*, 2011, 35(5): 2013—2017
- [28] Fayet C, Gelas J. *Carbohydr. Res.*, 1983, 122(1): 59—68
- [29] Lansalot-Matras C, Moreau C. *Catal. Commun.*, 2003, 4(10): 517—520
- [30] Zhang Y T, Du H B, Qian X H, Chen E Y X. *Energy Fuels*, 2010, 24(4): 2410—2417
- [31] Chan J Y G, Zhang Y. *ChemSusChem*, 2009, 2(8): 731—734
- [32] Lai L K, Zhang Y G. *ChemSusChem*, 2011, 3(11): 1257—1259
- [33] Wei Z J, Li Y, Thushara D, Liu Y X, Ren Q L. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2011, 42(2): 363—370
- [34] Zhang Z H, Wang Q, Xie H B, Liu W J, Zhao Z B. *ChemSusChem*, 2011, 4(1): 131—138
- [35] Stahlberg T, Rodriguez-Rodriguez S, Fristrup P, Riisager A. *Chem. Eur. J.*, 2011, 17(5): 1456—1464
- [36] Hu S Q, Zhang Z F, Song J L, Zhou Y X, Han B X. *Green Chem.*, 2009, 11(11): 1746—1749
- [37] Li C Z, Zhang Z H, Zhao Z B K. *Tetrahedron Lett.*, 2009, 50(38): 5403—5405
- [38] Yong G, Zhang Y G, Ying J Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 120(48): 9485—9488
- [39] Qi X H, Watanabe M, Aida T M, Smith R L. *ChemSusChem*, 2010, 3(9): 1071—1077
- [40] Cao Q, Guo X C, Yao S X, Guan J, Wang X Y, Mu X D, Zhang D K. *Carbohydr. Res.*, 2011, 346(7): 956—959
- [41] Cao Q, Guo X C, Guan J, Mu X D, Zhang D K. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2011, 403(1/2): 98—103
- [42] Yuan Z S, Xu C B, Cheng S N, Leitch M. *Carbohydr. Res.*, 2011, 346(13): 2019—2023
- [43] Stahlberg T, Fu W J, Woodley J M, Riisager A. *ChemSusChem*, 2011, 4(4): 451—458
- [44] Moreau C, Finiels A, Vanoye L. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, 253(1/2): 165—169
- [45] Su Y, Brown H M, Huang X W, Zhou X D, Amonette J E, Zhang Z C. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2009, 361(1/2): 117—122
- [46] Tan M X, Zhao L, Zhang Y G. *Biomass Bioenergy*, 2011, 35(3): 1367—1370
- [47] Wang P, Yu H B, Zhan S H, Wang S Q. *Bioresource Technol.*, 2011, 102(5): 4179—4183
- [48] Binder J B, Raines R T. *PNAS*, 2010, 107(10): 4516—4521
- [49] Su Y, Brown H M, Li G S, Zhou X D, Amonette J E, Fulton J L, Camaioni D M, Zhang Z C. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2011, 391(1/2): 436—442
- [50] Kim B, Jeong J, Lee D, Kim S Y, Yoon H J, Lee Y S, Cho J K. *Green Chem.*, 2011, 13(6): 1503—1506
- [51] Qi X H, Watanabe M, Aida T M, Smith R L. *Green Chem.*, 2010, 12(10): 1855—1860
- [52] Hu S Q, Zhang Z F, Zhou Y X, Han B X, Fan H L, Li W J, Song J L, Xie Y. *Green Chem.*, 2008, 10(12): 1280—1283
- [53] Tong X L, Li Y D. *ChemSusChem*, 2010, 3(3): 350—355
- [54] 张正源 (Zhang Z Y), 张宗才 (Zhang Z C), 李洁 (Li J), 戴红 (Dai H), 李立新 (Li L X). *化学研究与应用 (Chemical Research and Application)*, 2010, 22(3): 257—262
- [55] Pidko E A, Degirmenci V, Van Santen R A, Hensen E J M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49(14): 2530—2534
- [56] Pidko E A, Degirmenci V, Van Santen R A, Hensen E J M. *Inorg. Chem.*, 2010, 49(21): 10081—10091
- [57] Guan J, Cao Q A, Guo X C, Mu X D. *J. Theor. Comput. Chem.*, 2011, 963(2/3): 453—462
- [58] Zakrzewska M E, Bogel-Lukasik E, Bogel-Lukasik R. *Chem. Rev.*, 2011, 111(2): 397—417
- [59] Lee J W, Ha M G, Yi Y B, Chung C H. *Carbohydr. Res.*, 2011, 346(2): 177—182
- [60] Yi Y B, Lee J W, Hong S S, Choi Y H, Chung C H. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2011, 17(1): 6—9
- [61] Chun J A, Lee J W, Yi Y B, Hong S S, Chung C H. *Starch-Starke*, 2010, 62(6): 326—330
- [62] Qi X H, Watanabe M, Aida T M, Smith R L. *ChemSusChem*, 2009, 2(10): 944—946
- [63] Zakrzewska M E, Bogel-Lukasik E, Bogel-Lukasik R. *Energy Fuels*, 2010, 24(2): 737—745
- [64] Chidambaram M, Bell A T. *Green Chem.*, 2010, 12(7): 1253—1262
- [65] McNeffa C V, Nowlana D T, McNeffa L C, Yana B, Fedieb R L. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2010, 384(1/2): 65—69
- [66] Ilgen F, Ott D, Kralisch D, Reil C, Palmberger A, König B. *Green Chem.*, 2009, 11(12): 1948—1954