

# 单糖脱水制备呋喃类化合物的研究进展

陶芙蓉<sup>1,2</sup>, 王丹君<sup>1,2</sup>, 宋焕玲<sup>1</sup>, 丑凌军<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**关键词:** 葡萄糖; 果糖; 木糖; 平台化合物**中图分类号:** O643.32**文献标识码:** A

随着社会的发展, 人类对能源的需求越来越多, 但是地球上化石资源的储藏量逐渐减少, 不可再生资源正面临枯竭, 对人类的生存提出了挑战, 寻找开发新型能源已迫在眉睫. 众所周知, 绿色化学<sup>[1-2]</sup>代表了当今化学工业的发展方向; 绿色化学希望化合物的来源是绿色的, 即源于那些可再生资源; 其生产工艺环境友好, 采用无毒无害的原料和绿色环保型催化剂, 优化反应条件, 实现较高的反应活性和较好的产物选择性. 在十九世纪及二十世纪初, 有机化学工业的基础是煤化工, 许多平台化合物都来源于煤; 到了二十世纪中叶以后, 这类化合物绝大部分来源于石油和天然气. 然而这些矿物质资源再生周期长、储量有限、对环境污染严重; 从长远的利益考虑, 他们不是人类长久依赖的理想资源.

碳水化合物<sup>[3]</sup>又叫糖类化合物, 主要由碳、氢、氧三种元素组成, 是自然界中存在最多、分布最广的一类有机化合物. 到目前为止, 每年可再生

资源的产量约有 2 000 亿吨, 基于碳水化合物的有机物约占 75%. 碳水化合物中大部分是多糖, 它们在非食物方面的应用仅限于纺织品、造纸业等, 结构上的改变非常的小; 而有机化学品的分子量通常较低, 一般可以从分子量较小的碳水化合物中制备. 作为多聚糖基本单元的单糖, 如葡萄糖、果糖、木糖等等是最简单的碳水化合物, 不仅价格低廉, 而且资源丰富, 可作为生产小分子化学品(羟甲基糠醛、糠醛、乙酰丙酸等)的理想原料. 本文从催化剂的选择、制备、催化性能以及催化机理等方面综述了近几年来单糖脱水制备重要平台化合物的研究进展.

## 1 葡萄糖及果糖的脱水反应

羟甲基糠醛(HMF)可由六碳糖、低聚糖、高聚糖甚至可以是一些由工业废料转化而来的碳水化合物为原料, 经酸催化脱水得到. 通常是以六碳糖为原料, 脱水过程如图 1 所示. 从羟甲基糠醛及乙酰

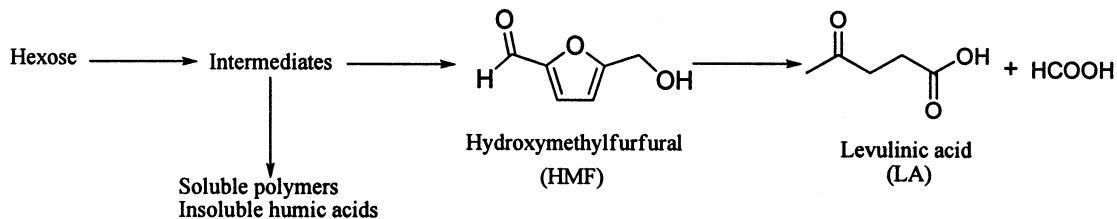


图 1 六碳糖脱水制备羟甲基糠醛(HMF)及乙酰丙酸(LA)

Fig. 1 Preparation of HMF and LA from hexose

丙酸的结构式中可以看出, 其包括非常活泼的官能团如羟基、醛基、羧基、 $\alpha$ -氢等, 可以通过酯化、卤

化、加氢、氧化、缩合等化学反应制备各种化学品, 合成许多重要的化合物及制备新型的高分子材料,

收稿日期: 2011-07-07; 修回日期: 2011-08-18.

作者简介: 陶芙蓉, 女, 生于 1984 年, 博士生.

\* 通讯联系人, Tel: 0931-4968066; Fax: 0931-4968129; E-mail: ljchou@licp.cas.cn.

因此, 羟甲基糠醛及乙酰丙酸有望成为基于生物质资源的非常重要的平台化合物<sup>[4-5]</sup>.

### 1.1 葡萄糖及果糖生成 HMF 及 LA 的催化剂类型

一般来说, 葡萄糖、果糖脱水反应的催化剂有很多种, 包括有机酸、无机酸、酸式盐、路易斯酸、固体酸及离子液体催化剂等等.

**1.1.1 有机酸催化剂** 刘昕<sup>[6]</sup>等人使用甲酸、乙酸催化剂于 180 ~ 220 °C, 10 MPa 下高温水中催化果糖的脱水反应; 实验表明, 在有机酸的存在下, 果糖分解反应速度大大加快, 在相同浓度有机酸存在下, 甲酸的促进作用明显的大于乙酸; 果糖的分解反应主要由果糖分解为中间产物 HMF 及 HMF 进一步分解为 LA 两步组成; 乙酸的加入加快了第一步的反应速度, 而对第二步没有明显的影响, 因此中间产物 HMF 最高产率可达 83%; 而甲酸的加入可以同时加快两步反应的进行, 因此, 对乙酰丙酸的收率有较大的提高.

Middendorp<sup>[7]</sup>使用草酸在水溶液中催化果糖脱水生成 HMF, 并对 HMF 的分离方法进行了详细的探讨; Haworth<sup>[8]</sup>同样在草酸的催化体系下, 于反应釜中加热至 145 °C 保持 15 min 后, 降至 125 °C 反应 135 min, 冷却至室温, 碳酸钙中和反应后的溶液, 乙酸乙酯萃取反应产物, 高效液相分析 HMF 收率为 54%, 另外, 该作者使用同样的草酸催化体系, 对葡萄糖、蔗糖脱水制备羟甲基糠醛及其衍生物进行了研究, 结果并不理想.

**1.1.2 无机酸催化剂** Yoshida<sup>[9]</sup>等人讨论了超临界水反应体系中各种无机酸为催化剂时多种糖类的脱水反应; 结果表明, 己酮糖的反应效果比己醛糖好; 各种无机酸相比, 盐酸与磷酸作为催化剂的活性较好; 最佳反应条件为 pH = 2 时, 240 °C 反应 2 min, 果糖脱水得到 HMF 的产率最高可达 65%, 相同条件下葡萄糖脱水生成 HMF 的产率只有 30%. Huang<sup>[10]</sup>等人通过酶和 HCl 共同作用的催化体系促进葡萄糖脱水生成 HMF; 在此过程中, 加入催化量的四硼酸钠可以有效的加速葡萄糖与果糖的异构化, 果糖产率可以达到 87.8%; 在水-丁醇两相反应体系中, 190 °C 下反应 45 min, HMF 最高产率达到 63.3%.

Bicker<sup>[11]</sup>等在超临界丙酮作用下使用硫酸作为催化剂考察了高温高压条件下果糖的脱水反应; 最佳反应条件为 180 °C, 20 MPa, 硫酸浓度为 10 mmol/L, HMF 选择性可到 77%; 同样的条件下, 葡

萄糖和蔗糖作为底物时, HMF 选择性分别为 48% 和 56%. 2007 年, Dumesic<sup>[12]</sup>采用两相反应体系催化果糖脱水制备 HMF. 我们提出水-甲基异丁基酮两相体系下以盐酸作为催化剂并在反应体系中添加 DMSO 和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为助剂, 反应温度为 180 °C、反应时间为 5 min, HMF 的选择性为 80%, 果糖的转化率为 90%. 2007 年, 作者<sup>[13]</sup>仍以盐酸为催化剂, 进一步优化反应条件, 以廉价易得的氯化钠代替 DMSO 和 PVP, 较高收率的合成了 HMF (93%). 研究表明, 高温有利于提高反应的选择性; DMSO 和 PVP 对于抑制副反应的发生有明显的效果, 但会引起产物的分离困难, 而用氯化钠做助剂则消除了上述缺点; 果糖的浓度太低会造成成本过高, 但浓度过高又会造成大量副产物的生成; 在两相体系中通过添加异丁醇可以增加产品在有机相中的溶解度从而提高有机相对产品的萃取能力, 阻止产物的进一步反应. 与单一相的催化反应相比, 两相体系可以使生成的 HMF 快速萃取进入有机相中, 抑制其进一步的水解反应, 从而提高 HMF 的选择性.

无论是有机酸还是无机酸, 浓酸中脱水反应的发生可以在常温常压下进行, 产率高, 副产物少, 但是酸的腐蚀性对设备材质要求较高; 稀酸中糖类的脱水所需时间短, 酸用量少, 一般不需要对酸回收, 但是温度较高, 副产物较多. 综合成本与环境方面的考虑, 酸水解糖类物质的研究仍然需要进一步的改进, 寻找环境友好型的催化剂势在必行.

**1.1.3 盐催化剂** 在有机盐和无机盐催化葡萄糖及果糖脱水制备 HMF 方面的研究也很多. Mednic<sup>[14]</sup>使用磷酸铵做催化剂, HMF 收率为 23%, 三乙胺磷酸盐做催化剂时, HMF 收率为 36%, 而吡啶磷酸盐催化果糖脱水时, HMF 收率为 44%; Nakamura<sup>[15]</sup>发现用磷酸锆和氯化锆做催化剂时, 催化效果有明显的提高, HMF 收率最高可达 90%; Asghari<sup>[16]</sup>考察了磷酸锆作为催化剂亚临界水中果糖的脱水反应, 结果表明, 无定形的磷酸锆在亚临界水中非常稳定, 当反应在 240 °C 下反应 2 min 时, 果糖的转化率为 80%, HMF 的选择性达到 61%, 同时, 反应过程中没有 LA 生成, 主要的副产物是可溶性的聚合物与微量的糠醛.

Benvenuti<sup>[17]</sup>采用锆与钛的磷酸二氢盐为催化剂, 分析考察了碳水化合物的脱水反应, 其结果表明, 所有的以锆、钛为基础的多相催化剂对果糖的

脱水反应都有一定的活性，并且有效的抑制了产物 HMF 的再水化，其中立方形的锆的焦磷酸盐与  $\gamma$ -磷酸钛的催化效果最好，在最佳的反应条件下 (100  $^{\circ}\text{C}$ , 30 min), HMF 选择性可达 98%；Carlini<sup>[18]</sup> 小组分别考察了磷酸铈和磷酸处理过的铈酸用作催化剂时糖类的脱水，研究表明，磷酸处理之后的铈酸作为催化剂时的催化效果优于单纯的磷酸铈，其原因可能是前者的 Lewis 酸强度高，Brønsted 酸性位也比后者多，另外，该催化体系对于葡萄糖及蔗糖的脱水具有相当的催化效果。当反应温度为 100  $^{\circ}\text{C}$ ，反应时间为 2 h，果糖的转化率为 60.3%，HMF 选择性达到 89.3%。

常见的磷酸盐作为催化剂，反应成本较低，反应过程简单，产物的选择性及单糖的转化率较高，但是催化剂几乎不能重复利用，不利于工业生产。

表 1 离子液体 [Emim]Cl 和 [Bmim]Cl 中加入镧系金属催化葡萄糖的脱水反应<sup>a</sup>

Table 1 Lanthanide-catalyzed dehydration of glucose in [Emim]Cl and [Bmim]Cl<sup>a</sup>

| Catalyst             | [Emim]Cl  |                 | [Bmim]Cl  |                 |
|----------------------|-----------|-----------------|-----------|-----------------|
|                      | Yield (%) | Selectivity (%) | Yield (%) | Selectivity (%) |
| CeCl <sub>3</sub>    | 3         | 3               | 3         | 4               |
| PrCl <sub>3</sub>    | 13        | 27              | 7         | 22              |
| NdCl <sub>3</sub>    | 12        | 24              | 8         | 23              |
| DyCl <sub>3</sub>    | 10        | 19              | 10        | 23              |
| YbCl <sub>3</sub>    | 5         | 7               | 12        | 15              |
| Yb(OTf) <sub>3</sub> | 10        | 16              | 24        | 37              |

a Reaction conditions: 1.0 g ionic liquid, 100 mg (0.56 mmol) glucose, 0.056 mmol catalyst, 140  $^{\circ}\text{C}$ , 6 h

水制备 HMF，当反应温度为 160  $^{\circ}\text{C}$ ，反应时间为 10 min，氯化铈为催化剂时，HMF 选择性达到 33%。

Zhang<sup>[21]</sup> 等人发现低温下离子液体 BmimCl 中加入氯化钨 (WCl<sub>6</sub>) 作为催化剂可以有效的促进果糖的脱水反应，当反应体系在 50  $^{\circ}\text{C}$  下反应 4 h，采用 tetrahydrofuran (THF)-BminCl 两相体系时，HMF 产率可以达到 72%，并且 THF 可以除去反应过程中产生的微量的水，而在单一的 BmimCl 中反应时，HMF 的产率为 63%；Hu<sup>[22]</sup> 小组考察发现离子液体

1.1.4 Lewis 酸催化剂 目前，采用 Lewis 酸催化糖类的脱水反应比较成功的是 Seri<sup>[19]</sup>。他是第一个尝试使用镧系的金属离子作为催化剂用于果糖脱水制备 HMF 的，根据其研究，镧系 (Ⅲ) 金属离子可以在糖类的脱水反应中起到很好的催化作用，特别是对于果糖在有机溶剂中的反应，几乎可以达到完全转化并且没有副产物生成。从 HMF 收率上看，果糖的效果最好 ( $Y_{\text{HMF}} = 95.2\%$ )，其次是蔗糖 ( $Y_{\text{HMF}} = 93\%$ )，葡萄糖的效果最差 ( $Y_{\text{HMF}} = 9.8\%$ )。反应过程中水的生成对于 HMF 的收率有一定的影响，但是镧系金属离子的催化活性比较高，当有机溶剂中水的含量低于 10% 时，对 HMF 的收率影响较小。在此基础上，Ståhlberg<sup>[20]</sup> 小组使用镧系的氯化物作为催化剂 (表 1)，离子液体 BminCl (1-丁基-3-甲基咪唑的氯化物) 作为溶剂直接催化葡萄糖脱

[Emim]BF<sub>4</sub> (1-乙基-3-甲基咪唑的四氟硼酸盐) 中加入四氯化锡 (SnCl<sub>4</sub>) 作为催化剂有利于葡萄糖脱水制备 HMF，当葡萄糖的初始浓度为 23%，100  $^{\circ}\text{C}$  下反应 3 h，葡萄糖的转化率达到 100%，HMF 的产率为 63%，并且 SnCl<sub>4</sub>/[Emim]BF<sub>4</sub> 可以重复利用 4 次，另外，该催化体系 SnCl<sub>4</sub>/[Emim]BF<sub>4</sub> 对于果糖、蔗糖、纤维二糖的水解同样有很好的促进作用，同时，作者合理的提出葡萄糖在 SnCl<sub>4</sub>/[Emim]BF<sub>4</sub> 体系中脱水制备 HMF 的反应机理；Zhao<sup>[23]</sup> 研

究发现, 离子液体中加入四氯化锆( $\text{GeCl}_4$ )对于碳水化合物的水解及脱水反应是一种很有效的催化体系. 该体系适用于葡萄糖、果糖、蔗糖、麦芽糖以及多聚糖等, 当果糖作为底物,  $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应  $5\text{ min}$  时, HMF 的产率可达  $92.1\%$ , 催化剂可以高效重复利用  $5$  次, 通过 $^{13}\text{C}$  NMR 光谱分析, 对于葡萄糖脱水生成 HMF 的机理进行了合理的研究, 认为反应过程中葡萄糖与  $\text{GeCl}_4$  存在配位作用, 从而有效的促进了葡萄糖与果糖的异构化, 更有利于 HMF 的生成, 该机理对于 Lewis 酸对糖水水解的催化作用具有重要的指导意义. 虽然 Lewis 酸对单糖的脱水反应具有相对较理想的催化作用, 但是 Lewis 酸腐蚀性强, 目标产物选择性低, 遇水容易分解, 催化剂与产物难以分离, 催化剂无法再生利用及后处理过程产生大量的酸性废水污染环境等.

1.1.5 固体酸类催化剂 近年来, 对于固体酸催化单糖脱水反应的研究越来越多, 尤其是关于离子交换树脂的报道. Mercadier<sup>[24]</sup>使用强酸性离子交换树脂用于果糖的脱水反应, 催化剂活性较高, 同时对反应的动力学进行了研究, 作者认为使用强酸性离子树脂比弱酸性树脂的效果好; Nakamura<sup>[25]</sup>认为催化该反应最有效的离子交换树脂是 Diaion PK-216, 果糖于  $80\text{ }^\circ\text{C}$  下 DMSO 中反应  $500\text{ min}$ , HMF 产率达  $90\%$  以上; Qi<sup>[26]</sup>研究发现强酸性阳离子交换树脂 Dowex 50wx8-100 催化效果令人满意, 使用丙酮-水两相体系, 微波作用下加热至  $150\text{ }^\circ\text{C}$  反应  $10\text{ min}$ , 果糖的转化率达到  $94\%$ , HMF 产率为

$73.4\%$ ; 除此之外, Fléche<sup>[27]</sup>等人也采用离子交换树脂作为催化剂, HMF 产率为  $68.5\%$ .

除离子交换树脂外, Claude<sup>[28]</sup>选用 H-沸石分子筛催化果糖的脱水反应, 研究发现, 不同硅铝比的分子筛得到的收率不同, 当 Si/Al 为  $11$  时, 在水-甲基异丁基甲酮两相体系( $V_1: V_2 = 1: 5$ )下于  $165\text{ }^\circ\text{C}$  反应  $30\text{ min}$ , HMF 最高收率达到  $97\%$ ; Yan<sup>[29]</sup>等选择  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  及  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  固体酸催化剂考察葡萄糖脱水制备 HMF 的结果表明, 当 Zr/Al (mol) 为  $1: 1$  时, 葡萄糖于  $130\text{ }^\circ\text{C}$  下反应  $4\text{ h}$ , HMF 产率可优化到  $47.6\%$ ; Shimizu<sup>[30]</sup>使用多种固体酸催化剂(杂多酸、沸石、酸性树脂等等)通过一种简单的除去反应过程中水的方法(蒸发)对果糖的脱水反应进行深入的研究, 优化反应条件, 在  $120\text{ }^\circ\text{C}$  下反应  $2\text{ h}$ , 果糖转化率可以达到  $100\%$ , 同时, HMF 产率在  $97\%$  以上, 此方法抑制了两种副反应的发生, 即 HMF 的再水化及各种副产物的进一步缩合; 此外, Qi<sup>[31]</sup>使用硫酸锆作为催化剂在微波加热的条件下考察了果糖的脱水反应, 研究表明, 丙酮-DMSO 混合体系下, 反应在  $180\text{ }^\circ\text{C}$  下进行  $20\text{ min}$ , 果糖的转化率达到  $93.6\%$ , 同时, HMF 产率为  $72.8\%$ , 但是, 硫酸锆催化剂在水环境下对于果糖的脱水几乎没有活性. 2009 年, Takagaki<sup>[32]</sup>研究了固体酸碱催化剂(Amberlyst-15, Nafion NR50,  $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , H-ZSM5, H-Beta)作用下糖类的脱水反应, 结果表明(表 2), 果糖转化率最高达到

表 2 固体酸催化作用下葡萄糖及果糖的转化<sup>a</sup>  
Table 2 Transformations of fructose and glucose over solid acid catalysts<sup>a</sup>

| Substrate | Catalyst                                          | Conv. (%) | Yield (%) |                              |
|-----------|---------------------------------------------------|-----------|-----------|------------------------------|
|           |                                                   |           | HMF       | AHG (Glucoside) <sup>b</sup> |
| Fructose  | Amberlyst-15                                      | > 99      | 73        | 0                            |
|           | Nafion NR50                                       | > 99      | 45        | 0                            |
|           | $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$                        | 57        | 21        | 0                            |
|           | $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | 8         | 0         | 0                            |
|           | H-ZSM5 <sup>c</sup>                               | Trace     | 0         | 0                            |
|           | H-Beta <sup>d</sup>                               | Trace     | 0         | 0                            |
|           |                                                   |           |           |                              |
| Glucose   | Amberlyst-15                                      | 69        | 0         | 32                           |
|           | Nafion NR50                                       | 34        | 0         | 26                           |
|           | $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$                        | 7         | 0         | 0                            |
|           | $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | 12        | 0         | 0                            |
|           | H-ZSM5 <sup>c</sup>                               | Trace     | 0         | 0                            |
|           | H-Beta <sup>d</sup>                               | Trace     | 0         | 0                            |
|           |                                                   |           |           |                              |

a Reaction conditions: Substrate ( $0.1\text{ g}$ ), catalyst ( $0.1\text{ g}$ ), N, N-dimethylformamide ( $3\text{ mL}$ ),  $373\text{ K}$ ,  $3\text{ h}$ ;

b Anhydroglucose; c  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 90$ , JRC-Z-5-90H. <sup>d</sup>  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ , JRC-Z-HB25

99%, HMF 产率为 73%; 2010 年, Ohara<sup>[33]</sup> 小组使用类似的固体酸碱催化剂 (Amberlyst-15 及水滑石) 探讨了葡萄糖的脱水反应, 优化反应条件, 葡萄糖转化率最高达到 81%, HMF 选择性为 45%。如上所述, 果糖及葡萄糖的脱水反应看似简单但副反应很多, 尽管对其研究开展的较早, 但是至今仍在寻找高效的催化体系。

采用离子交换树脂作为单糖脱水的催化剂, 其优点是设备腐蚀少, 后处理容易, 无环境污染, 催化剂可以再生等, 但是其耐温性及耐磨性不好且比较昂贵, 一般只能在 100 °C 内使用。研究发现, 使用大孔的离子交换树脂, 对 HMF 的选择性较好, 小孔时对 LA 选择性较好。固体酸催化剂容易与液相反应体系分离, 后处理比较简单, 可在较高的温度范围内使用。

**1.1.6 离子液体作为反应溶剂或催化剂** 随着近年来对离子液体研究的深入以及离子液体反应体系的优越性, 人们开始研究将离子液体用于单糖的脱水反应并取得了可观的效果。2003 年, Claude<sup>[34]</sup> 使用两种离子液体考察了果糖脱水制备 HMF 的反应, 分别是亲水性的 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐及疏水性的 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐, 结果表明, 前者作为反应溶剂, Amberlyst-15 催化反应 3 h, HMF 收率为 50%, 而两者共同作为反应溶剂, DMSO 作为助溶剂溶解果糖, 酸性条件下反应速度加快, 24 h 内 HMF 收率达到 80%; 2007 年, Zhang<sup>[35]</sup> 报道的 1-烷基-3-甲基咪唑氯盐中利用金属氯化物催化葡萄糖转化为 HMF 引起了广泛的关注, 在考察的所有的氯化物中,  $\text{CrCl}_2$  的催化效果最好, HMF 收率可以达到 70%, 并且反应过程中仅有极少量的乙酰丙酸生成, 但是,  $\text{CrCl}_2$  在水中的稳定性很差, 对于脱水反应来说, 催化剂只能使用一次, 反应条件也较为苛刻。

Hu<sup>[36]</sup> 等人通过乙酰丙酸-离子液体两相反应体系考察了多种离子液体中果糖的脱水反应, 结果表明 HMF 的产率和选择性均达到 90% 以上, 并且该催化体系重复利用 8 次之后仍然保持很好的反应活性; Qi<sup>[37]</sup> 采用磺酸型的离子交换树脂为催化剂, 研究了果糖在 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐中的脱水反应, 80 °C 下反应 10 min, 果糖转化率为 98.6%, HMF 产率达到 83.4%; 120 °C 下反应 1 min, 果糖转化率达到 100%, HMF 产率为 82.2%, 此催化剂可以重复利用 7 次; 另外, Tong<sup>[38]</sup> 报道了质子化离子液体

中果糖及蔗糖脱水制备 HMF 的研究, 结果表明, 使用 DMF-LiBr 反应体系, N-甲基吗啉的甲基磺酸盐作为催化剂, 90 °C 下反应 2 h, 果糖及蔗糖制备的 HMF 的产率分别为 74.8% 及 47.5%; 2008 年, Qiao<sup>[39]</sup> 等人考察了果糖在 Brønsted 酸性离子液体 3-烯丙基-1-(4-磺基丁基)咪唑三氟甲基磺酸盐以及其 Lewis 酸衍生物 3-烯丙基-1-(4-二氯硫酰丁基)咪唑三氟甲基磺酸盐中的脱水反应, 结果表明, 这种类型的酸性离子液体对该反应有很好的催化活性, 而且 Lewis 酸性离子液体较其对应的 Brønsted 酸性离子液体的活性高。同时, 作者对酸性及反应活性进行了关联, 将催化剂进行了负载, 对果糖转化为 HMF 的活性和重复性都较为理想。

离子液体中单糖的脱水反应只是在近几年才被提出, 并且备受关注, 这不仅因为离子液体作为溶剂的环境友好性, 而且离子液体本身具有酸性, 也可以作为糖类脱水的催化剂, 只是从成本上考虑, 离子液体比较昂贵, 大量使用不利于未来的工业发展。因此, 在使用少量离子液体的基础上, 如何选择其它的酸性催化剂从而更有利于碳水化合物脱水制备小分子化合物成为当前科研工作者首要解决的问题。

**1.1.7 其它** 1992 年, Vinke<sup>[40]</sup> 报道了活性炭作为吸附剂用于果糖脱水制备 HMF, 取得了不错的反应效果, 并且活性炭的加入有效地抑制了 HMF 的再水化反应; Wang<sup>[41]</sup> 考察了两相体系中固体杂多酸  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  作为催化剂时果糖的脱水, 当反应在 115 °C 下反应 60 min 时, HMF 产率为 74.0%, 选择性达到 94.7%, 该催化剂可以承受 50% 的果糖浓度且可重复利用 6 次; König<sup>[42]</sup> 等人使用高浓度低熔点的氯化胆碱化合物 (choline chloride) 作为催化剂考察了碳水化合物转化为 HMF, 研究表明此催化剂对于多种糖类的脱水反应均具有较好的催化效果, 并且无毒、环境友好, 具备很好的发展前景; 另外, Li<sup>[43]</sup> 首次将金属有机化合物 (MOF) 应用于碳水化合物的脱水反应, 使用  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (PTA)/MIL-101 作为催化剂, DMSO 作为反应溶剂, 当 PTA 负载量为 3g 时, 80 °C 下反应 60 min, 果糖转化率为 84%, HMF 选择性达到 74%, 并且该催化剂可以重复利用多次仍然保持很好的反应活性。

以上研究对糖类合成 5-羟甲基糠醛具有很好的指导意义, 但是普遍存在的问题是反应的选择性

差, 催化剂对设备的腐蚀性强, 尚未达到工业化的要求, 因此如何实现环境友好体系下, 采用可循环使用的催化剂, 高选择性的合成目标产物 HMF 仍然是该反应有待解决的问题。

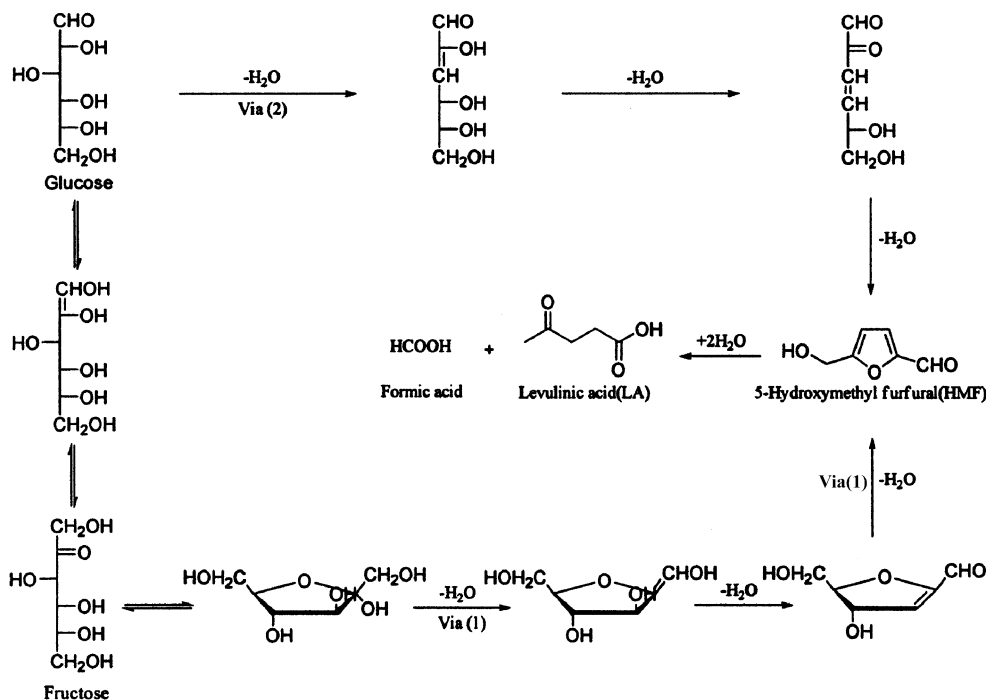


图 2 六碳糖脱水制备 HMF 及 LA 的反应机理

Fig. 2 The mechanism of hexose hydrolyze into HMF and levulinic acid

线(2)只是经历烯醇式结构直接脱水得到 HMF; 作者通过实验进一步证明, HMF 的生成要经过一个环状的中间体, 理由包括两点, 一是果糖比蔗糖易于发生脱水反应制备 HMF, 二是当果糖在氘代水中反应时, 产物中不含有 C-D 键. 因此反应应该按路线(1)进行. 另外, Mu<sup>[45]</sup>通过理论计算的方法考察了离子液体中加入金属氯化物作为催化剂, 葡萄糖脱水制备 HMF 的机理研究. 结果证明, 反应过程中, 吡喃型葡萄糖首先异构化为呋喃型果糖, 并且离子液体中金属离子的存在, 在很大程度上影响着葡萄糖的异构化, 反应活性顺序为  $\text{WCl}_3 > \text{MoCl}_3 > \text{CrCl}_3 > \text{FeCl}_3$ , 随后果糖通过环状的中间体脱水获得 HMF.

近几年, 关于离子液体促进糖类脱水反应的机理研究很多; Zhao et al.<sup>[46]</sup>发现, 离子液体中加入金属氯化物可以有效的促进葡萄糖的水解, 他们认为氯化铬与离子液体生成一种中间体配合物, 从而有效的促进葡萄糖的异构化, 更有利于 HMF 的生成; 2008 年, Amarasekara<sup>[47]</sup>研究了果糖在二甲基亚砜中的脱水机理, 通过反应过程中 <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C

## 1.2 葡萄糖及果糖脱水生成 HMF 及 LA 的研究

Antal<sup>[44]</sup>等人提出己糖脱水制备 HMF 存在两种可能的反应机理, 如图 2 所示, via (1) 及 via (2). 其中路线(1)包括一个环状化合物的中间体, 而路

NMR 光谱证实了中间体 (4R, 5R)-4-羟基-5-羟甲基-4, 5-二氢呋喃-2-碳乙醛的存在, 这种化合物促进了果糖脱水制备 HMF; 在纤维素水解制备 HMF 的研究中, Li<sup>[48]</sup>等人通过实验结果推测出了纤维素在  $\text{CrCl}_3^-$  离子液体体系中的水解机理, 与 Zhao<sup>[46]</sup>的结果相吻合; 2010 年, Binder<sup>[49]</sup>小组系统的探索并验证了糖类脱水制备 HMF 的反应机理, 结果证明, 反应过程中醛糖转化为酮糖的关键步骤是通过 1, 2-H 转移实现的, 而并非电子转移, 这一结果对于糖类、纤维素类乃至木质纤维素类生物质在离子液体中的水解机理的探讨具有重要的指导意义。

## 2 木糖脱水制备糠醛

糠醛又名呋喃甲醛, 是一种广泛用于石油工业、化学工业、医药、食品及合成橡胶、合成树脂等行业的重要有机化工原料和化学试剂, 迄今为止只能由植物纤维原料通过水解制得. 生产糠醛的农林废料主要由半纤维素、纤维素和木质素三部分组成. 半纤维素的主要成分是戊聚糖, 戊聚糖在酸性条件下可水解生成戊糖, 戊糖的主要成分是木糖,

木糖高温脱水生成糠醛. 到目前为止, 以糠醛为原料制得的衍生物(表3)有1 600多种<sup>[50-51]</sup>.

表3 糠醛的衍生物及其用途

Table 3 Derivatives of furfural and their application

| Derivatives of furfural    | Applications                                                                                                                                                                                                                        |
|----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Furfuryl alcohol           | Modification of phenolic resin and urea-aldehyde resin, etc.                                                                                                                                                                        |
| Tetrahydrofurfuryl alcohol | Application in succinic acid, pentanediol, dihydrofuran, lysine, pyran and pyridine                                                                                                                                                 |
| 2-Methyl furan             | Application in pentanediol, acetylpropyl alcohol, pentadiene, ketone andmethyl tetrahydrofuran, also the indispensable material of vitamine B, chloroquine phosphate and primary-aminequine phosphate.                              |
| 2-Methyl tetrahydrofuran   | Solvent of resin, natural rubber, ethyl cellulose, copolymer of chloroacetic acid andvinyl acetate.                                                                                                                                 |
| Furoic acid                | Material of organic synthesis for tetrahydrofuran, furoate, furo-amide etc; application of plasticizer, thermosetting resin in plastics industry; application of preservative in food industry; synthesis for perfume and medicine. |
| Furylacrylic acid          | Material of organic synthesis, production of hydrochelidonic acid, pimelic acid, ethylene furan and their lipids; synthesis in intermediate of schistosomiasis furan-amine and furapromide in medicine industry.                    |
| Furfuryl amine             | Application in the intermediate of medicine industry, production of furan-oxazolone etc. .                                                                                                                                          |

近年来, 对于木糖脱水制备糠醛的研究相对较多. 2007 年, 陈文明<sup>[52]</sup>小组使用 5A 分子筛作为催化剂, 甲苯作为萃取剂, 木糖为原料, 于 170 ℃ 下反应 4 h, 糠醛的最大收率仅 29.2%; 李凭力<sup>[53]</sup>等人利用高压反应釜, 以工业级纯木糖水溶液为原料, 醋酸为催化剂对木糖脱水生成糠醛的间歇水解工艺条件进行了研究, 在不同的催化剂浓度下, 糠醛收率均在 180 ℃ 时达到极大值, 最佳反应条件下木糖脱水环化生成糠醛的收率可达 80%; Luong<sup>[54]</sup>使用 Nafion 117 作为催化剂, DMSO 作为溶剂考察了木糖的脱水反应, 结果表明, 反应在 150 ℃ 下进行 2 h, 糠醛的产率达到 60%, 并且该催化剂可以重复利用 15 次仍然保持很好的活性; Arias<sup>[55]</sup>等人考察了磺酸型离子交换树脂( Amberlyst 70)作为催化剂时木糖的脱水反应, 在氮气的反应气氛下, 木糖的转化率为 65%, 选择性达到 100%.

Takagaki<sup>[56]</sup>小组使用固体酸碱催化剂研究了木糖脱水制备糠醛的反应, 结果表明, 使用极性的有机溶剂( DMF), Amberlyst-15 和 Amberlyst A26 OH 作为催化剂, 100 ℃ 下反应 3 h, 木糖转化率达到 61%, 优化反应条件, 糠醛最高产率为 52%; Moreau<sup>[57]</sup>等人考察了微孔的固体酸催化下木糖脱水制备糠醛, 以 H-型沸石作为催化剂, 水-甲基异丁基甲酮两相体系作为反应溶剂, 170 ℃ 下反应 50

min, 糠醛的选择性达到 90%, 但木糖的转化率仅仅 37%; Mazza<sup>[58]</sup>探讨了微波作用下的酸性环境中木糖、木聚糖以及麦秆脱水制备糠醛的研究, 当反应在 180 ℃ 下反应 20 min, 固液比为 1: 200, pH 为 1.12 时, 反应达到最佳的糠醛产率, 从麦秆、黑小麦以及麻布中获得的糠醛产率分别为 48.4%, 45.7% 和 72.1%; Huber<sup>[59]</sup>小组考察了固体酸催化作用下木糖的液相脱水反应, 重点讨论了 Brønsted 酸及 Lewis 酸的酸性位的作用, 结果证明糠醛的选择性的高低取决于酸催化剂的类型.

关于木糖脱水制备糠醛的反应机理, Sako<sup>[60]</sup>和 Antal<sup>[61]</sup>进行了详细的研究. Antal 指出, 酸催化醛糖生成糠醛的反应过程中, 第一步形成了 2, 5-anhydride 中间体, 再由这种中间体脱水生成糠醛(如图 3 所示). D-木糖先脱出 C-1 上的羟基形成带正电的环状结构, 之后 C-5 和环上的氧之间的键断开, 同时 C-5 与 C-2 羟基上的氧形成碳氧键, 再经脱水生成糠醛. Antal 认为, 在低温时, 3-deoxyglycosulose 是木糖脱水制备糠醛的重要中间产物, 在高温时并非如此, 图 3 的反应机理可以很好的解释高温时木糖脱水生成糠醛的过程.

虽然国外许多研究人员对糠醛的生产工艺进行了研究, 也取得了一定的成果, 但戊糖脱水生产糠醛的工艺还不成熟, 糠醛收率不高. 国内在这方面

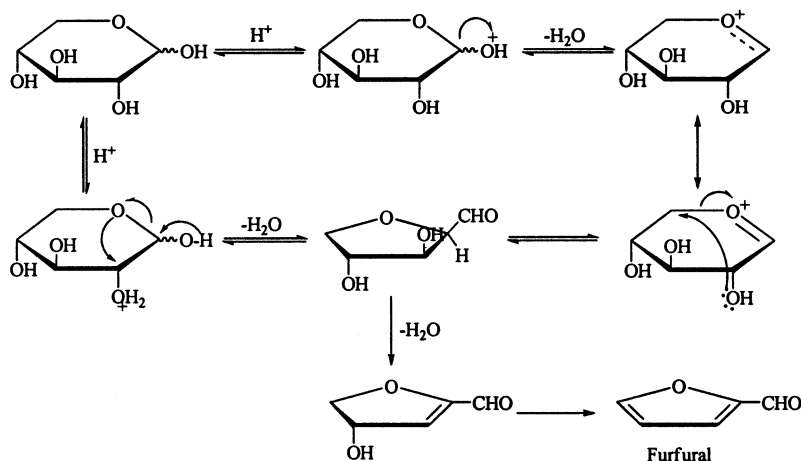


图 3 木糖生成糠醛的反应机理

Fig. 3 Mechanism of formation of 2-furfural from D-xylose

的研究刚刚起步,通过对戊糖脱水生产糠醛的工艺条件进行改进,提高糠醛收率,减少环境污染,对我国糠醛工业的发展可以起到很大的促进作用。

### 3 结 语

目前,单糖脱水的研究主要集中在催化剂的选择与评价上,对大量的催化剂进行筛选,其中离子液体及固体酸等具有较好的反应活性,选择性以及环境友好性。在单糖的脱水机理方面,主要有 Antal 和 Mu 的“环状中间体”理论。但是仍然存在不少问题,所研究的酸、盐、固体酸及离子液体等催化剂,还很难达到工业化要求,因此,需要寻求更为经济、高效的催化体系。对于单糖脱水催化剂的研究可能会集中在以下几个方面。

1. 对于现有的催化体系进行优化或者寻求新的催化剂,抑制副反应的发生,提高反应的选择性,获得更适合用于单糖脱水制备平台化合物的催化体系。

2. 加强对糖脱水的反应动力学和反应机理的研究,优化反应条件,探讨单糖脱水产物的分离技术。

3. 寻求一种成本低廉、操作简单、适合工业化生产的制备平台化合物的方法,研究放大规律,为大规模装置的设计提供基础数据。

### 参考文献:

[1] Liang Wen-ping (梁文平), Tang Jin (唐 晋). *Progress in Natural Science* (自然科学发展) [J], 2000, **10**(12): 1 143 - 1 145

[2] Min En-ze (闵恩泽), Wu-Wei (吴 巍), *et al.* *Green chemistry and Chemicals* (绿色化学与化工) [M]. 化学工业出版社, 第一版, 2000

[3] West R M, Tucker M H, Braden D J, *et al.* *Catalysis Communications* [J], 2009, **10**(13): 1 743 - 1 746

[4] Rosatella A A, Simeonov S P, Afonso C A M, *et al.* *Green Chemistry* [J], 2011, **13**(4): 754 - 793

[5] Kopetzki D, Antonietti M. *Green Chemistry* [J], 2010, **12**: 656 - 660

[6] Liu Xin (刘 昕), Lv Xiu-yang (吕秀阳), Xia Wen-li (夏文莉), *et al.* *Journal of Chemical Industry and Engineering* (化工学报) [J], 2006, **57**(1): 52 - 56

[7] Middendorp J A. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas et de la Belgique* [M]. 1919. **38**: 1 - 71

[8] Haworth W N, Jones W G M. *Journal of the Chemical Society* [J], 1944, 667 - 670

[9] Asghari F S, Yoshida H. *Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 2006, **45**: 2 163 - 2 173

[10] Huang R, Qi W, Su R, *et al.* *Chem. Commun.* [J], 2010, **46**: 1 115 - 1 117

[11] Bicker M, Hirth J, Vogel H. *Green Chemistry* [J], 2003, **5**: 280 - 284

[12] Román-Leshkov Y, Chheda J N, Dumesic J A. *Science* [J], 2006, **312**: 1 933 - 1 937

[13] Román-Leshkov Y, Christopher J, Dumesic D A. *Nature* [J], 2007, **447**: 982 - 986

[14] Medick M L. *Journal of Organic Chemistry* [J], 1962, **27**: 398 - 403

[15] Nakamura Y. Japan Patent, 8013243, 1980

[16] Asghari F S, Yoshida H. *Carbohydrate Research* [J], 2006, **341**: 2 379 - 2 387

[17] Benvenuti F, Carlini C, Patrono P, *et al.* *Applied Catal-*

- ysis A: *General* [J], 2000, **193**: 147 – 153
- [18] Carlini C, Giuttari M, Galletti A M R, *et al. Applied Catalysis A: General* [J], 1999, **183**: 295 – 302
- [19] Seri K, Inoue Y, Ishida H. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* [J], 2001, **74**: 1 145 – 1 150
- [20] St? hlberg T, S? rensen M G, Riisager A. *Green Chem.* [J], 2010, **12**: 321 – 325
- [21] Chan J Y G, Zhang Y. *Chemsuschem* [J], 2009, **2**: 731 – 734
- [22] Hu S, Zhang Z, Han B, *et al. Green Chem.* [J], 2009, **11**: 1 746 – 1 749
- [23] Zhang Z, Xie H, Zhao Z K, *et al. Chemsuschem* [J], 2011, **4**(1): 131 – 138
- [24] Mercadier D, Rigal L, Gorrichon J P, *et al. J. Chem. Tech. Biotechnol.* [J], 1981, **31**(8): 489 – 496
- [25] Nakamura Y, Morikawa S. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* [J], 1980, **53**: 3 705 – 3 706
- [26] Qi X, Watanabe M, Aida T M, *et al. Green Chem.* [J], 2008, **10**: 799 – 805
- [27] Merville G F, Toulouse G A, Toulouse J G, *et al. Process for manufacturing 5-hydroxymethyl-2-furfural.* Fr, 4339387, 1982
- [28] Claude M, Robert D, Sylvie R, *et al. Applied Catalysis A: General* [J], 1996, **145**: 211 – 224
- [29] Yan H, Yang Y, Tong D, *et al. Catal. Commun.* [J], 2009, **10**(11): 1 558 – 1 563
- [30] Shimizu K, Uozumi R, Satsuma A. *Catal. Commun.* [J], 2009, **10**(14): 1 849 – 1 853
- [31] Qi X, Watanabe M, Aida T M, *et al. Catal. Commun.* [J], 2009, **10**(13): 1 771 – 1 775
- [32] Takagaki A, Ohara M, Nishimura S, Ebitani K. *Chem. Commun.* [J], 2009, **41**: 6 276 – 6 278
- [33] Ohara M, Takagaki A, Nishimura S, Ebitani K. *Applied Catalysis A: General* [J], 2010, **383**: 149 – 155
- [34] Clément L, Claude M. *Catal. Commun.* [J], 2003, **4**: 517 – 520
- [35] Zhao H, Holladay J E, Zhang Z C, *et al. Science* [J], 2007, **316**: 1 597 – 1 599
- [36] Hu S, Zhang Z, Han B, *et al. Green Chem.* [J], 2008, **10**: 1 280 – 1 283
- [37] Qi X, Watanabe M, Aida T M, *et al. Green Chem.* [J], 2009, **11**: 1 327 – 1 331
- [38] Tong X, Ma Y, Li Y. *Carbohydrate Research* [J], 2010, **345**: 1 698 – 1 701
- [39] Bao Q, Qiao K, Yokoyama C, *et al. Catal. Commun.* [J], 2008, **9**: 1 383 – 1 388
- [40] Vinke P, Delft H B. *Starch* [J], 1992, **44**: 90 – 96
- [41] Zhao Q, Wang L, Wang X, *et al. Fuel.* [J], 2011, **90**(6): 2 289 – 2 293
- [42] Ilgen F, Ott D, König B, *et al. Green Chem.* [J], 2009, **11**: 1 948 – 1 954
- [43] Zhang Y, Li C, Hensen E J M, *et al. Chemsuschem* [J], 2011, **4**(1): 59 – 64
- [44] Antal M J, Mok W S L, Richards G N. *Carbohydrate Research.* [J], 1990, **199**(1): 91 – 109
- [45] Guan J, Cao Q, Mu X, *et al. Computational and Theoretical Chemistry* [J], 2011, **963**: 453 – 462
- [46] Zhao H, Holladay J E., Brown H, Zhang Z C. *Science* [J], 2007, **316**: 1 597 – 1 599
- [47] Amarasekara A S, Williams L T D, Ebade C C. *Carbohydrate Research.* [J], 2008, **343**: 3 021 – 3 024
- [48] Li C, Zhang Z, Zhao Z K. *Tetrahedron Letter* [J], 2009, **50**: 5 403 – 5 405
- [49] Binder J B, Cefali A V, Blank J J. *Energy & Environmental Science* [J], 2010, **3**: 765 – 771
- [50] Ma Feng-qi (马奉奇). *HeBei Chemical Industry* (河北化工) [J], 1991, **1**: 47 – 51
- [51] Getman F H. *Journal of Physical Chemistry* [J], 1925, **29**(4): 395 – 398
- [52] Chen Wen-ming (陈文明), Wang Jun (王 君), Chen Ming-gong (陈明功), *et al. Chemistry & Bioengineering* (化学与生物工程) [J], 2007, **24**(1): 29 – 31
- [53] Li Ping-li (李凭力), Li Jia-bo (李加波), Xie Li-xin (解利昕), *et al. Chemical Industry and Engineering* (化学工业与工程) [J], 2007, **24**(6): 525 – 527
- [54] Lam E, Majid E, Luong J H T, *et al. Chemsuschem.* [J], 2011, **4**(4): 535 – 541
- [55] Agirrezabal-Telleria I, Larreategui A, Arias P L, *et al. Bioresource Technology* [J], (2011), doi: 10.1016/j.biortech.2011.05.015
- [56] Takagaki A, Ohara M, Ebitani K, *et al. Chem. Lett.* [J], 2010, **39**: 838 – 840
- [57] Moreau C, Durand R, Peyron D, *et al. Industrial Crops and Products* [J], 1998, **7**: 95 – 99
- [58] Yemi? O, Mazza G. *Bioresource Technology* [J], 2011, **102**(15): 7 371 – 7 378
- [59] Weingarten R, Tompsett G A, Huber G W, *et al. Journal of Catalysis* [J], 2011, **279**(1): 174 – 182
- [60] Sako T, Sugeta T, Taguchi T, *et al. Journal of Chemical Engineering of Japan* [J], 1992, **25**(4): 372 – 377
- [61] Antal M J, Mok W S, Richards G N, *et al. Carbohydrate Research.* [J], 1991, **217**: 71 – 85