

**5-HYDROKSIMETYYLIFURFURAALIN
VALMISTAMINEN IONISISSA NESTEISSÄ**

Noora Jussila
Kandidaatintutkielma
Kemian tutkinto-ohjelma
Oulun yliopisto
2020

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO.....	2
2. 5-HYDROKSIMETYYLIFURFURAALI.....	3
3. IONISET NESTEET 5-HYDROKSIMETYYLIFURFURAALIN VALMISTUKSESSA.....	6
3.1 Ioniset nesteet katalysoivina liuottimina.....	7
3.2 Ioniset nesteet katalyytteinä.....	10
3.3 Ioniset nesteet yhdistettyinä Brønsted- ja Lewis-happokatalyytteihin.....	12
3.4 Ioniset nesteet ja uudenlaiset aktivointimenetelmät.....	18
4. YHTEENVETO.....	22
5. KIRJALLISUUSVIITTEET.....	24

1. JOHDANTO

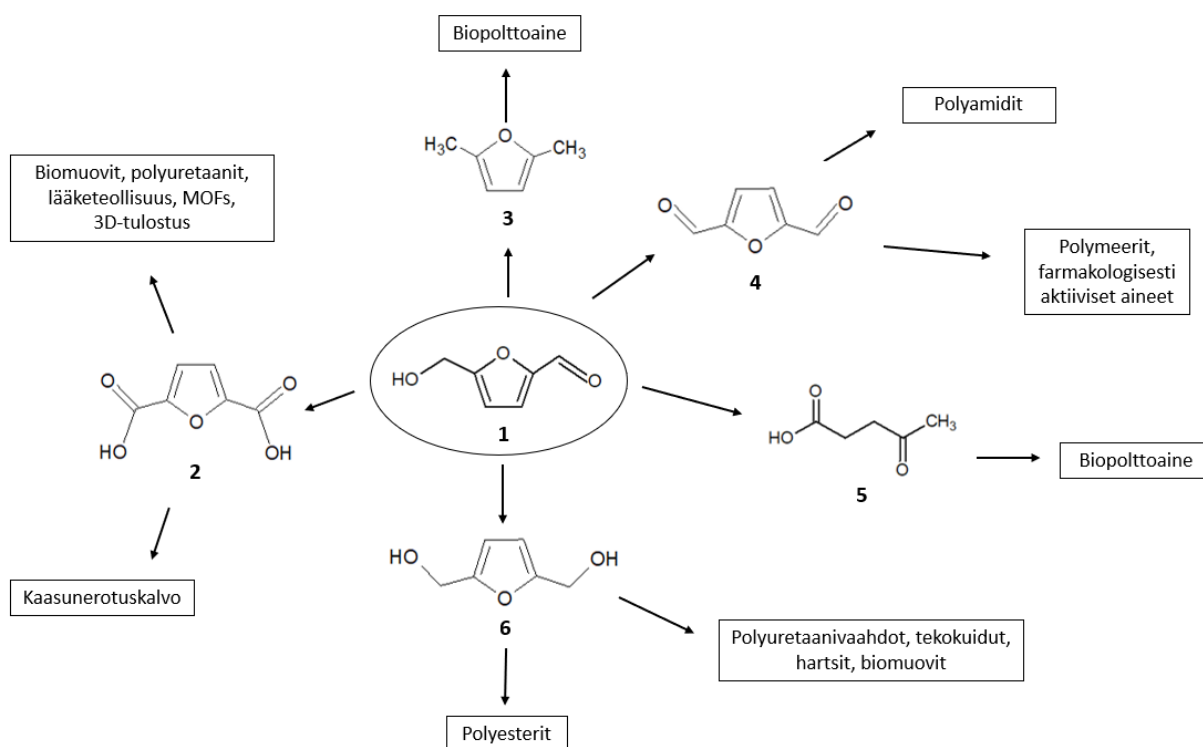
Biomassa on yksi runsaimmin esiintyvistä uusiutuvista raaka-aineista ja siitä muodostuvaa jätettä syntyy sekä maatalouden että metsätalouden sivutuotteena. Biomassa nähdään potentiaalisena lähtöaineena korvaamaan perinteisen maaöljyn käyttö polttoaine- ja materiaaliteollisuudessa. Biomassasta valmistettava 5-hydroksimetyylifurfuraali (HMF) on suuren mielenkiinnon kohteena ja se toimii rakenteellisten ominaisuuksiensa puolesta hyvänä lähtöaineena muiden kemikaalien synteeseille. Useita HMF:n johdannaisia pidetään korkean lisäarvon tuotteina, koska niille löytyy käytännön sovelluksia niin biopolttoaineista kuin materiaali- ja lääketieteellisyydestä. Esimerkiksi 2,5-dimetyylifuraani soveltuu käytettäväksi biopolttoaineiden komponenttina ja 2,5-furaanidikarboksyylihappo nähdään potentiaalisena korvaajana maaöljypohjaiselle tereftaalihapolle.

Ionisia nesteitä pidetään niiden ominaisuuksien, erityisesti haihtumattomuuden ja syttymättömyyden, sekä kierrätettävyyden vuoksi vihreinä liuottimina. Ionisilla nesteillä on useita sovelluksia erilaisissa kemiallisissa prosesseissa ja niiden on todettu soveltuvan hyvin biomassan liuottamiseen sekä esikäsitteilyyn. Mikroaalto- ja ultraääniäaltoaktivointia on hyödynnetty useissa orgaanisissa synteeseissä. Mikroaaltoaktivointi on tehokas lämmitysmenetelmä ja ultraääniäaltojen aiheuttamaa kavitaatiota on käytetty indusoimaan muun muassa sokerien hajoamista.

Tämän tutkielman tavoitteena on tarkastella, millaisia ionisia nesteitä ja reaktio-olosuhteita käyttämällä voidaan saavuttaa parhaat HMF:n saannot. Ionisia nesteitä on käytetty eri tavoin HMF:n valmistuksessa, minkä perusteella voidaan tarkastella, kuinka ioniset nesteet soveltuvat käytettäväksi liuottimina ja katalyytteinä HMF:n synteessissä. Tutkielmassa tarkastellaan myös lähtöaineena käytettyjen erilaisten hiilihydraattien sekä mikroaalto- ja ultraääniaktivoinnin vaikutusta HMF:n saantoon.

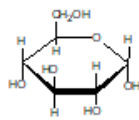
2. 5 – HYDROKSIMETYYLIFURFURAALI

5-Hydroksimetyylifurfuraali (HMF) (1) on keltainen, biomassapohjainen orgaaninen yhdiste, jolla on alhainen sulamispiste (30-34 °C).¹ HMF sisältää aldehydi- ja hydroksyyliiryhmän sekä furaanirenkaan, mikä tekee sen rakenteesta erittäin reaktiivisen. Rakenteensa vuoksi se toimii hyvänä alustamolekyylinä kemikaalien synteeseissä ja tärkeitä HMF:n johdannaisia ovat muun muassa 2,5-furaanidikarboksylihappo (2), 2,5-dimetyylifuraani (3), 2,5-furaanidikarboksaldehydi (4), levuliinihappo (5) ja 2,5-dihydroksimetyylifuraani (6). Niiden käytännön sovelluksia ovat muun muassa biopolttoaineet, liuottimet, mono- ja polymeerit, lääketeollisuus, biomuovit sekä metalli-organiset kehysmateriaalit (Kuva 1).^{2,3}

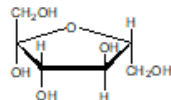


Kuva 1. HMF:n pääjohdannaiset ja niiden sovellukset^{15,20}

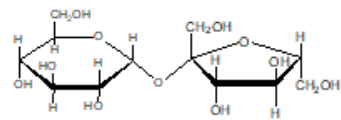
HMF:a voidaan valmistaa happokatalysoidulla dehydraatiolla biomassan C6-fraktioista, kuten monosakkarideihin kuuluvasta glukoosista (7) ja fruktoosista (8), disakkarideihin kuuluvasta sakkaroosista (9) sekä monimutkaisempiin polysakkarideihin kuuluvasta tärkkelyksestä (10), selluloosasta (11) ja inuliinista (12).



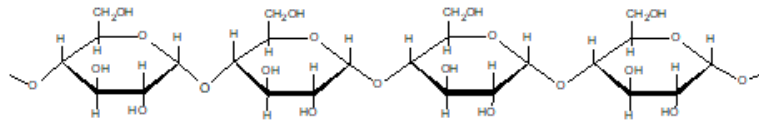
7



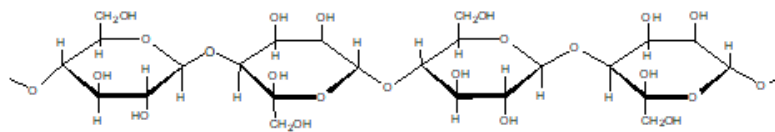
8



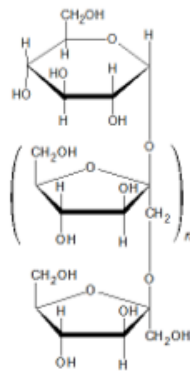
9



10

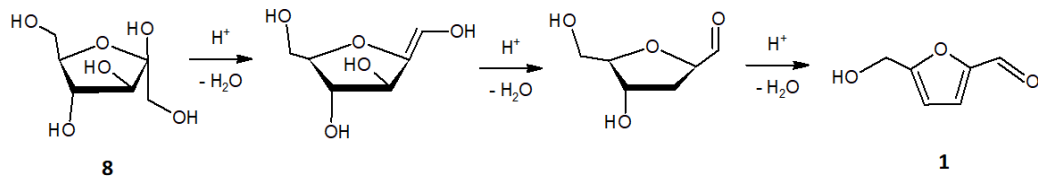


11



12

Monosakkaridit ovat ideaalisia HMF:n synteesiin ja niistä fruktoosi on paras lähtöaine, koska se saadaan muutettua suoraan HMF:ksi kolmen vesimolekyylin luovutuksen kautta (Kuva 2).² Sen sijaan esimerkiksi vähemmän reaktiivisen glukoosin dehydraatiossa HMF:ksi tapahtuu ensimmäisessä vaiheessa glukoosin iseroituminen fruktoosiksi.³ Vaikka fruktoosin avulla saavutetaan korkeat HMF:n saannot, sitä ei pidetä ihanteellisena raaka-aineena johtuen sen korkeasta hinnasta ja vähäisestä esiintyvyydestä luonnossa. Tämän vuoksi glukoosi, joka on edullinen ja runsaasti saatavilla oleva hiilihydraatti, nähdään parempana lähtöaineena HMF:n synteesissä.¹⁷



Kuva 2. Rengasmuotoisen fruktoosin dehydraatio HMF:ksi²¹

HMF:n valmistusta on tutkittu eri lähtöaineita, katalyyttejä, liuottimia ja reaktio-olosuhteita käyttäen. Kokeellisissa menetelmissä on havaittu, että samoissa olosuhteissa, jotka suosivat HMF:n muodostumista, syntyy myös HMF:n hajoamisen seurauksena sivutuotteina levuliini- ja metaanihappoa sekä humiineina tunnettuja polymeerispesieksiä. Lisäksi perinteiset menetelmät ovat vaatineet vahvojen mineraalihappojen ja metallipohjaisten Lewis-happojen käytön sekä korkean lämpötilan, joiden haittana on mahdollisten sivureaktioiden syntyminen ja katalyyttien myrkyllisyys.³ Ympäristön ja kestävän kemian kannalta on tutkittu ympäristöystävällisempiä liuottimia, kuten syväeutektisia liuottimia sekä ionisia nesteitä (IL), joiden käyttöä on sovellettu HMF:n valmistuksessa.^{2,3}

3. IONISTEN NESTEIDEN KÄYTTÖ 5-HYDROKSIMETYYLIFURFURAALIN VALMISTUKSESSA

Ioniset nesteet, joita kutsutaan myös huoneenlämpöisiksi ionisiksi nesteiksi tai huoneenlämpöisiksi sulasuoliksi, ovat nestemäisiä huoneenlämpötilassa ja koostuvat usein suhteellisen isoista orgaanisista kationeista ja pienistä orgaanisista tai epäorgaanisista anioneista. Ioniset nesteet omaavat alhaisen höyrynpaineen, hyvän lämpöstabiilisuuden, säädettävän viskositeetin ja yleensä niiden sekoittuminen veteen sekä orgaanisiin liuottimiin on anionista riippuvainen.^{6,10}

Ionisen nesteen ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa sekä kationin että anionin valinnalla. Monet kationit valmistetaan substituomalla ionisen nesteen rakenteessa oleva heteroatomi protonilla (H^+) tai alkyyliryhmällä (R^+), jolloin ionisesta nesteestä tulee vastaavasti aproottinen tai proottinen. Ioniset nesteet voidaan jakaa niiden kemiallisten ja fysikaalisten ominaisuuksien mukaan neutraaleihin, happamiin, emäksisiin, funktionaalisiin, proottisiin, kiraalisiin, avustettuihin, bioionisiin, polymerisoituihin ja energeettisiin ionisiin nesteisiin sekä ionisiin nesteisiin amorfisella anionilla. Poikkeuksellisten ominaisuuksiensa vuoksi ioniset nesteet ovat olleet viimeaikaisten tutkimusten mielenkiinnon kohteena, ja niille löytyy useita eri teollisuuden sovelluksia muun muassa uutto-, erotus- ja puhdistusprosesseista, biomassan esikäsitteystä ja fraktioinnista, biokatalyyseistä, tribologiasta ja sähkökemiasta.¹⁰

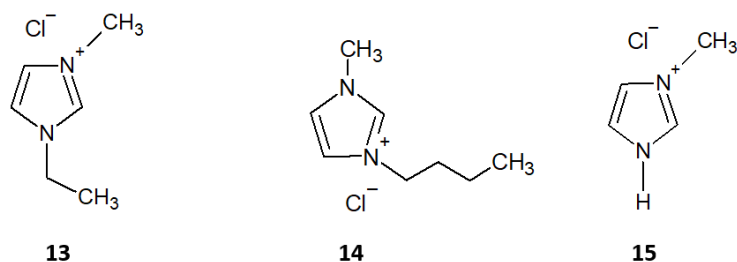
Monet HMF:n synteessin tutkimuksissa käytetyt ioniset nesteet ovat imidatsolium-pohjaisia ja ne voivat toimia reaktiossa sekä liuottimena että katalyyttinä. Ionisen nesteen lisäksi reaktiossa voidaan käyttää katalyyttinä Brønsted- tai Lewis-happoa sekä ko-katalyyttiä.⁴⁻⁶

Ionisia nesteitä on niiden ominaisuuksien vuoksi käytetty laajasti erilaisissa synteeseissä sekä viime aikoina biomassan liuottamisessa ja lignoselluloosan fraktioinnissa sen pääyhdisteiksi eli selluloosaksi, hemiselluloosaksi ja ligniiniksi.^{5,10} Ionisten nesteiden käyttö on osoittautunut tehokkaaksi tavaksi muuntaa biomassan sokerit HMF:ksi verrattuna vesipohjaisiin systeemeihin, joissa tarvitaan kaksifaasiset olosuhteet sekä alhainen lähtöaineen pitoisuus, joka yleensä myös tuottaa alhaisen HMF:n saannon.⁵ Ionisten nesteiden käytöllä on saavutettu korkeat saannot lyhyellä reaktioajalla. Reaktionopeuden sekä selektiivisyyden lisäämiseksi on kehitetty monia erilaisia ionisia nesteitä yhdistelemällä eri anioneja ja kationeja. HMF:n tehokkaasta valmistuksesta sekä korkeasta saannosta

huolimatta ioniset nesteet eivät ole vielä päässeet teolliseen käyttöön johtuen tuotteen erottamiseen liittyvistä ongelmista sekä ionisten nesteiden korkeasta hinnasta.⁵

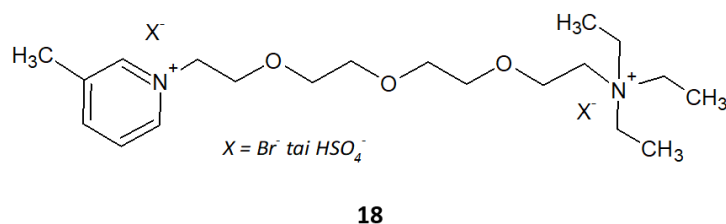
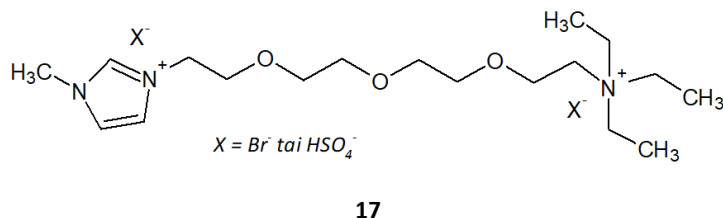
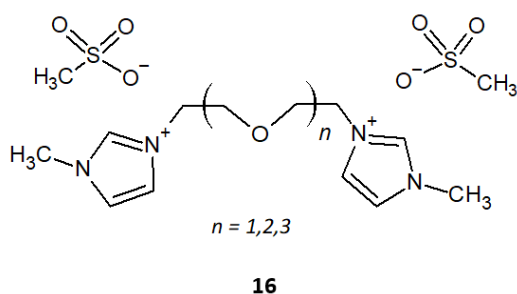
3.1 Ioniset nesteet katalysoivina liuottimina

Fruktoosin dehydraatiossa on käytetty erilaisia imidatsolium-pohjaisia ionisia nesteitä, kuten 1-etyyli-3-metyyli-imidatsoliumkloridia ([EMIM]Cl) (**13**) ja 1-butyyli-3-metyyli-imidatsoliumkloridia ([BMIM]Cl) (**14**).^{6,11,12} Fruktoosista ja sakkaroosista on saatu korkeat HMF:n saannot käyttämällä 1-H-3-metyyli-imidatsoliumkloridia ([HMIM]Cl) (**15**) sekä liuottimena että katalyyttinä. Paras HMF:n saanto fruktoosista (92 %, 45 min, 90 °C) saavutettiin [HMIM]Cl/fruktoosi-moolisuhteella 5 (Taulukko 1). Sakkaroosin havaittiin hajoavan glukoosiksi ja fruktoosiksi ennen reaktiolämpötilan saavuttamista ja hajoamistuotteena syntynyt glukoosi ei juurikaan reagoanut [HMIM]Cl:n kanssa toisin kuin fruktoosi, joka muuntui hyvin HMF:ksi. Muihin katalyyttisiin systeemeihin verrattuna [HMIM]Cl:n käytön etuna on se, ettei siinä tapahdu HMF:n hajoamista, mikä mahdollistaa tuotteen uuttamisen liuottimesta.¹¹



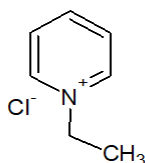
Fruktoosin ja sakkaroosin muuntamista HMF:ksi on tutkittu käyttämällä erilaisia *N*-metyyli-imidatsolium-pohjaisia dikationisia ionisia nesteitä [R(MIM)₂][OMs]₂ (**16**), missä R tarkoittaa di-, tri- tai tetraetyleeniglykolia (DiEG, TriEG, TetraEG). Paras HMF:n saanto fruktoosista (92,3 %, 40 min) ja sakkaroosista (67,2 %, 150 min) saatiin käyttämällä tetraetyleeniglykoli-bis(3-metyyli-imidatsolium)dimesylaattia ([TetraEG(MIM)₂][OMs]₂) lähtöaineen ja ionisen nesteen moolisuhteella 1:1 reaktiolämpötilan ollessa 120 °C (Taulukko 1).⁶

D-fruktoosin muuntamista HMF:ksi on tutkittu käyttämällä epäsymmetrisiä imidatsolium- ja pyridinium-pohjaisia dikationisia ionisia nesteitä, joissa kaksi epäsymmetristä kationia on liitetty toisiinsa tetraetyleeniglykoli-ketjulla. Kationeina toimi [1-(3-metyyli-imidatsolium-tetraetyleeniglykoli)trietyyliammonium] ([TetraEG(MIM)(trietyyliamo)]) (**17**) sekä [1-(3-metyylipyridinium-tetraetyleeniglykoli)trietyyliammonium] ([TetraEG(MPyr)(trietyyliamo)]) (**18**) ja anioneina kaksi bromidi-ionia ($[\text{Br}^-]_2$) sekä vetysulfaatti-ionia ($[\text{HSO}_4^-]_2$). Paras HMF:n saanto (92 %) saavutettiin käyttämällä [TetraEG(MIM)trietyyliamo)][HSO_4^-]₂:a (10 m-% suhteessa fruktoosiin) reaktioajalla 40 min ja 70 °C:n lämpötilassa (Taulukko 1).¹⁶



HMF:n valmistamista selluloosasta on tutkittu käyttämällä ionisina nesteinä [EMIM]Cl:a, [BMIM]Cl:a ja 1-etyylipyridiniumkloridia ([Epyr]Cl) (**19**), jotka toimivat sekä liuottimina että katalyytteinä. Tutkimuksessa selvitettiin H_2O /selluloosa -suhteen, liuotusajan ja -lämpötilan, reaktioajan ja -lämpötilan sekä ionisen nesteen tyyppin vaikutusta HMF:n saantoon. Aluksi selluloosa liuotettiin valittuun ioniseen nesteeseen, minkä jälkeen

reaktioseokseen lisättiin vettä. Selluloosan kokonaiskonversiota ajatellen vesi toimi reaktiossa sekä katalyyttinä että inhibiittorina, ja H₂O/selluloosa -suhteen kasvaessa monosakkaridien ja HMF:n määrä kasvoi, jolloin HMF:n maksimisaannoksi saatiin 21 % moolisuhteella 10:1. Tätä suuremmalla H₂O/selluloosa -suhteella havaittiin monosakkaridien määrän kasvavan edelleen, mutta HMF:n määrän vähenevän. Optimaalinen liuotusaika ja -lämpötila oli 0,5 h ja 120 °C ja paras HMF:n saanto (21 %) saatiin reaktioajassa ja -lämpötilassa 6 h ja 120 °C, kun ionisena nesteinä käytettiin [EMIM]Cl:a (Taulukko 1).¹²



19

Taulukko 1. 5-Hydroksimetyylifurfuraalin saanto eri ionisissa nesteissä ja reaktio-olosuhteissa

Lähtöaine	Ioninen neste	Lähtöaine/ IL (mol/mol)	T (°C)	t (min)	HMF (%)
Fruktoosi ¹¹	[HMIM]Cl	0,2	90	45	92
Fruktoosi ⁶	[TetraEG(MIM) ₂][OMs] ₂	1	120	40	92,3
Fruktoosi ¹⁶	[TetraEG(MIM)- trietyyliamo][HSO ₄] ₂	4	70	40	92
Sakkaroosi ⁶	[TetraEG(MIM) ₂][OMs] ₂	1	120	150	67,2
Selluloosa ¹²	[EMIM]Cl	0,1	120	180	21
Selluloosa ¹²	[Epyr]Cl	0,1	120	180	3

Tutkimusten pohjalta voidaan todeta, että ionisten nesteiden toimiessa sekä liuottimena että katalyyttinä, voidaan saavuttaa korkea HMF:n saanto, kun lähtöaineena käytetään fruktoosia ja sakkaroosia. Sen sijaan muita lähtöaineita, kuten selluloosaa, käyttämällä HMF:n saanto jää alhaiseksi (Taulukko 1).

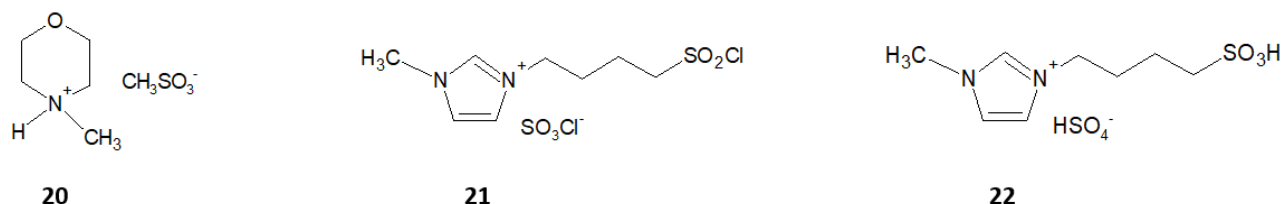
3.2 Ioniset nesteet katalyytteinä

Fruktoosin muuntamista HMF:ksi on tutkittu käyttämällä katalyyttinä erilaisia 1,3-dialkyylimidatsoliumpohjaisia ionisia nesteitä, kuten 1-*R*-3-metyyli-imidatsoliumhalidia, missä *R* oli butyyli, heksyyli tai oktyyli. Alkyyliketjun pituuden ja muiden imidatsolium-renkaaseen kiinnittyneiden alkyyli ryhmien vaikutusta HMF:n saantoon tutkittiin käyttämällä 1-*R*-3-metyyli-imidatsoliumkloridia ja 1-*R*-2,3-dimetyyli-imidatsoliumkloridia, missä *R* oli butyyli, heksyyli tai oktyyli. Reaktiot suoritettiin 80 °C:ssa käyttämällä liuottimena DMSO:a. Havaittiin, että alkyyliketjun pituus tai lisätyt alkyyli ryhmät eivät tuoneet merkittävää parannusta fruktoosin dehydraatioon HMF:ksi. Anionin vaikutusta 1,3-dialkyylimidatsoliumin aktiivisuuteen ja katalyyttinä toimimiseen tutkittiin käyttämällä kationina [BMIM]:a ja anioneina Cl:a, Br:a, BF₄:a, PF₆:a, CH₃SO₄:a, OAc:a. Havaittiin, että anionin valinta vaikutti merkittävästi HMF:n saantoon ja käytetyistä ionisista nesteistä [BMIM]Br tuotti suurimman HMF:n saannon (61 %, 5 h) ja [BMIM]Cl toiseksi suurimman (56 %, 5 h) (Taulukko 2), kun taas [BMIM]BF₄:a ja [BMIM]OAc:a käytettäessä HMF:n saanto oli lähes nolla. [BMIM]CH₃SO₄:a ja [BMIM]PF₆:a käytettäessä HMF:n saannoksi saatiin 42 % ja 40 % reaktioajalla 5 h.⁷

Ionisten nesteiden käyttöä katalyyttinä on tutkittu proottisilla *N*-metyylimorfolinium- sekä 1-metyyli-imidatsolium-pohjaisilla ionisilla nesteillä, joissa anionina oli joko HSO₄⁻ tai CH₃SO₃⁻. Näistä *N*-metyylimorfoliniummetyylisulfonaatilla ([NMM]CH₃SO₃) (**20**) saavutettiin paras HMF:n saanto *D*-fruktoosista (74,8 %) ja sakkaroosista (47,5 %) (Taulukko 2). Liuottimena käytettiin *N,N*-dimetyyliformamidi–litiumbromidi-systeemiä (DMF-LiBr), jossa DMF/LiBr -massasuhde oli 70:1. Reaktio suoritettiin 90 °C:n lämpötilassa (2 h) lähtöaineen ja [NMM]CH₃SO₃:n moolisuhteella 0,1.¹³

HMF:n valmistamista on tutkittu käyttämällä kaksifaasisysteemiä, jossa liuottimena oli asetonitriili ja katalyyttinä HCl. Hapanta ionista nestettä, 1-metyyli-3-(butyyli-4-klorosulfonyyli)-imidatsoliumkloorisulfaattia ([MBCIM]SO₃Cl) (**21**), käytettiin sekä indusoimaan faasien erottumista että katalyyttinä fruktoosin dehydraatioissa. [MBCIM]SO₃Cl sekoittuu asetonitriiliin missä tahansa suhteessa huoneenlämpötilassa, mutta sen hydrolyysituote 1-metyyli-3-(butyyli-4-sulfonyyli)imidatsoliumvetysulfaatti ([MBAIM]HSO₄) (**22**) on sekoittumaton asetonitriiliin. Sen sijaan [MBAIM]HSO₄ sekoittuu veteen, jolloin sen muodostuminen oli faasien erottumista ajava voima. Myös veden määrällä oli väliä, koska liian suuri määrä esti faasien erottumisen. Lähtöaineena käytetty

fruktoosi on sekoittumaton asetonitriiliin, joten sen liuotus ja dehydraatio HMF:ksi tapahtui vesifaasissa ja tuotteena syntynyt HMF siirtyi orgaaniseen faasiin (asetonitriili). Paras HMF:n saanto (88,7 %) saavutettiin käyttämällä [MBCIM]SO₃Cl-katalysoitua kaksifaasisysteemiä fruktoosi/[MBCIM]SO₃Cl-moolisuhteella 3, kun reaktiolämpötila oli 80 °C, reaktioaika 4 h ja asetonitriili/vesi/fruktoosi -massasuhte 40:5:1 (Taulukko 2).¹



Taulukko 2. 5-Hydroksimetyylifurfuraalin saanto ionisten nesteiden katalysoimassa 5-hydroksimetyylifurfuraalin synteesissä eri lähtöaineita ja reaktio-olosuhteita käyttäen

Lähtöaine	Ioninen neste	Lähtöaine/ IL (mol/mol)	Liutotin	T (°C)	t (h)	HMF (%)
Fruktoosi ⁷	[BMIM]Cl	20	DMSO	80	5	56
Fruktoosi ^{9,a}	[BMIM]Cl	0,1	[BMIM]Cl/ DMSO 1:1	120	4	83,3
Fruktoosi ¹	[MBCIM]SO ₃ Cl	3	Vesi/ asetonitriili ^b	80	4	88,7
D-fruktoosi ¹³	[NMM]CH ₃ SO ₃	0,1	DMF-LiBr	90	2	74,8
Glukoosi ^{9,a}	[BMIM]Cl	0,1	DMSO	120	4	1,52
Glukoosi ^{8,c}	[EMIM]Cl, 20	0,4	DMA-LiCl	100	6	<1
Sakkarooosi ¹³	[NMM]CH ₃ SO ₃	0,1	DMF-LiBr	90	2	47,5

^a Ioninen neste toimii sekä liuottimena että katalyyttinä

^b Kaksifaasisysteemi, jossa liuottimina oli vesi ja asetonitriili

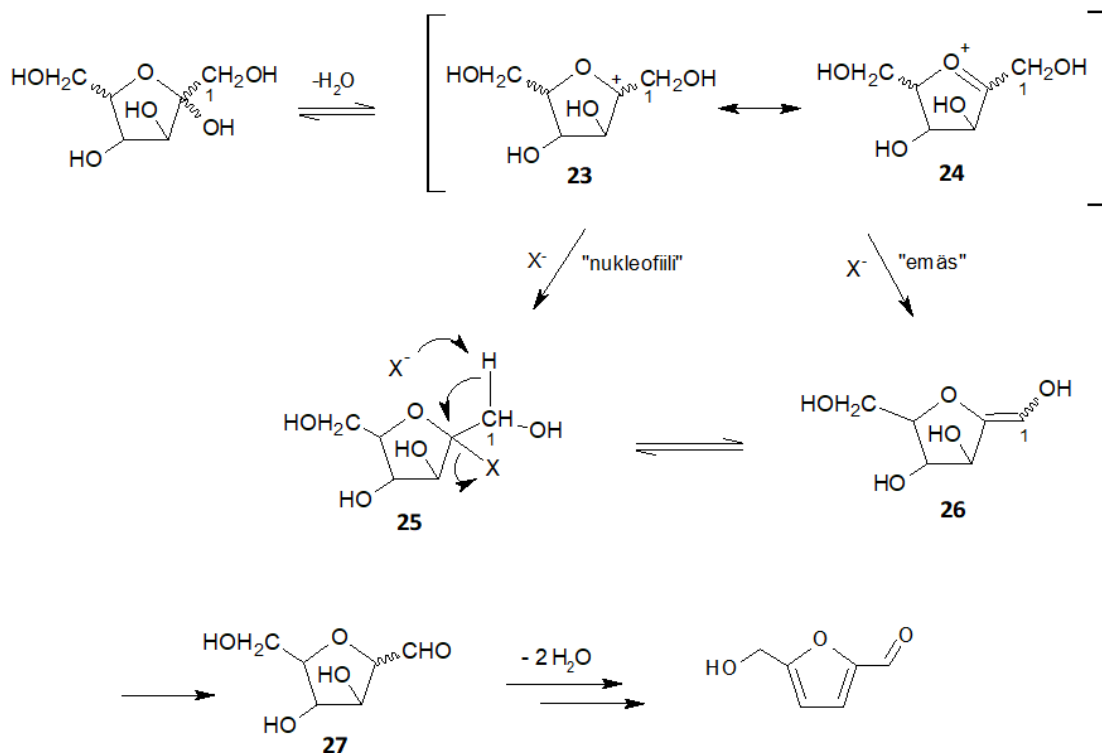
^c [EMIM]Cl:lle ilmoitettu massaprosentti suhteessa koko reaktioseokseen

HMF:n saannoksi on saatu glukoosista <1 % ja selluloosasta 4 %, kun katalyyttinä on käytetty [EMIM]Cl:a. Tyydyttävän HMF:n saannon takaamiseksi glukoosin, selluloosan ja lignoselluloosan muuntaminen HMF:ksi vaatii ionisen nesteen lisäksi epäorgaanisen Lewis-happokatalyytin, joka katalysoi glukoosin isomeroitumista fruktoosiksi.⁸ Käytettäessä fruktoosia lähtöaineena voidaan saavuttaa suhteellisen hyvä HMF:n saanto ionisen nesteen

toimiessa katalyyttinä verrattuna tilanteeseen, jossa lähtöaineena käytetään muita hiilihydraatteja (Taulukko 2).⁷⁻⁹

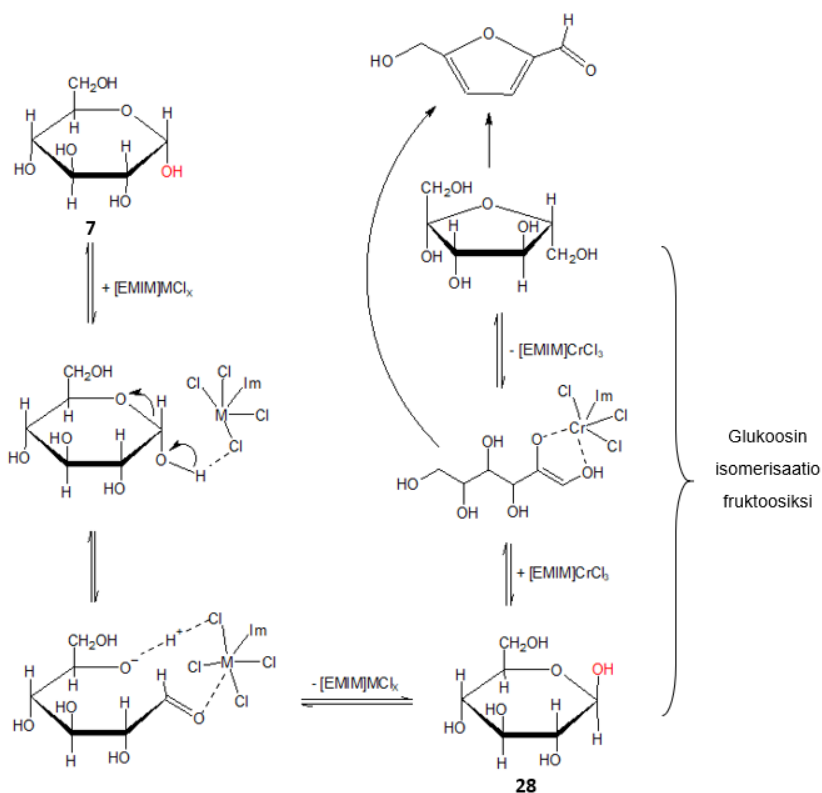
3.3 Ioniset nesteet yhdistettyinä Brønsted- ja Lewis-happokatalyytteihin

On ehdotettu, että fruktoosin dehydraatioreaktio tapahtuisi kahta eri reittiä pitkin, jossa toisessa nukleofiilina toimiva halidi-ioni (X^-) hyökkää yhden vesimolekyylin luovutuksen kautta muodostuneeseen oksokarbeniumioniin (**23** ja **24**) tuottaen 2-deokso-2-haloväliuotteen (**25**), josta XH :n irtoamisen seurauksena muodostuu enoli (**26**). Vaihtoehtoisesti toisessa reitissä halidi-ioni muodostaa enolin toimimalla emäksenä, joka deprotonoi C-1:n. Tästä seuraa enolin muuntuminen aldehydi -välimuodoksi (**27**) ja siitä edelleen dehydraation kautta HMF:ksi (Kuva 3).^{7,8} Näistä kahdesta reitistä nukleofiilinen reitti on vähemmän altis sivureaktioille ja palautumiselle fruktoosiksi.⁷



Kuva 3. Ehdotettu fruktoosin dehydraatio ”nukleofiilisen” ja ”emäksisen” reitin kautta⁷

HMF:n valmistusta glukoosista on tutkittu käyttämällä [EMIM]Cl:n kanssa erilaisia Lewis-happokatalyyttejä, joista korkein HMF:n saanto (70 %, 100 °C, 3 h) saavutettiin lisäämällä reaktioseokseen CrCl₂:a (6 mol-%). Ehdotetussa reaktiomekanismissa tapahtuu α-glukopyranoosi anomeerin (7) mutarotaatio β-glukopyranoosi anomeeriksi (28) metallikatalysoidun [EMIM]Cl:n avulla ([EMIM]MCl_x), mitä seuraa glukoosin isomerisoituminen fruktoosiksi ja edelleen HMF:ksi (Kuva 4). Glukopyranoosi anomeerien mutarotaatiossa α-glukopyranoosin aksiaalisessa asemassa oleva OH-ryhmä vaihtuu β-glukopyranoosin ekvatoriaaliseen asemaan ja päinvastoin.⁴



Kuva 4. Glukopyranoosi anomeerien mutarotaation mekanismi ja β-glukopyranoosin isomerisoituminen fruktoosiksi⁴

CrCl₃-katalyytillä on HMF:n saannoksi saatu 63 % käyttämällä liuottimena [BMIM]Cl:a ja lähtöaineena mikrokiteistä selluloosaa (Taulukko 3). Reaktio suoritettiin 120 °C:n lämpötilassa (4 h) selluloosan, CrCl₃:n ja [BMIM]Cl:n massasuhteella 2:1:40. Tutkimuksessa selvitettiin selluloosan muuntamista suoraan HMF:ksi käyttämällä katalyyttinä aiemmissä tutkimuksissa hyväksi havaittuja metalliklorideja: CrCl₃, SnCl₄, CuCl₂, WCl₆ ja CrCl₃-CuCl₂. Näistä CrCl₃ osoitti hyvää katalyyttistä suorituskykyä, minkä

lisäksi sitä käytettäessä HMF oli stabiili [BMIM]Cl:ssa muihin käytettyihin katalyytteihin verrattuna.¹⁴

Ionisen nesteen vaikutusta Lewis-happokatalysoidussa HMF:n valmistuksessa on tutkittu käyttämällä [EMIM]Cl:a, jota lisättiin erilaiset määrät (5-80 m-%) reaktioseokseen, jolloin lisätty määrä oli suhteessa koko reaktioseoksen massaan. Lähtöaineena käytettiin fruktoosia, glukoosia, selluloosaa ja lignoselluloosapitoista biomassaa (maissin varret, lehdet ja kuoret) ja liuottimena *N,N*-dimetyyliasetamidia (DMA) tai litiumkloridia sisältävää DMA:a (DMA-LiCl), jossa LiCl:n määrä oli 10 m-% suhteessa DMA:iin. Katalyyttinä reaktioissa oli joko CuCl, H₂SO₄, CrCl₂, CrCl₃ tai CrBr₃, ja niiden määrä ilmoitettiin moolisuhteena lähtöaineeseen (mol-%). Fruktoosin dehydraatiolla saatiin HMF:n saannoksi 67-84 % riippuen lisätyn [EMIM]Cl:n määrästä sekä käytetystä liuottimesta ja katalyytistä (H₂SO₄ tai CuCl). Lisätty [EMIM]Cl nosti HMF:n saantoa verrattuna reaktio-olosuhteisiin, joihin sitä ei ollut lisätty. Paras HMF:n saanto (84 %) fruktoosista saatiin käyttämällä liuottimena DMA:a, katalyyttinä H₂SO₄:a (6 mol-%) ja [EMIM]Cl:n määrällä 40 m-%, kun reaktiolämpötila ja -aika olivat 100 °C ja 2 h (Taulukko 3). Käyttämällä liuottimena DMA-LiCl:a saatiin HMF:n saannoksi 83 % fruktoosista, kun katalyyttinä oli CuCl (6 m-%) ja [EMIM]Cl:n määrä oli 40 m-% (Taulukko3). Reaktio suoritettiin lämpötilassa 120 °C ajalla 1,5 h.⁸

Paras HMF:n saanto selluloosasta (54 %) saatiin käyttämällä liuottimena DMA-LiCl:a ja katalyytteinä CrCl₂:a (25 mol-%) ja HCl:a (6 mol-%), kun lisätyn [EMIM]Cl:n määrä oli 60 m-% (Taulukko 3). Reaktio suoritettiin 140 °C:n lämpötilassa reaktioajalla 2 h. Kun liuottimena käytettiin DMA-LiCl:n sijaan [EMIM]Cl:a saatiin HMF:n saannoksi 53 % reaktiolämpötilan ollessa 140 °C ajalla 1 h (Taulukko 3).⁸

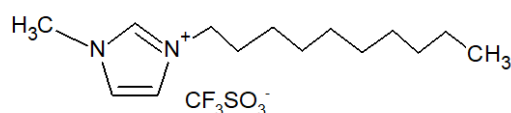
Käyttämällä lähtöaineena maissin varsista, lehdistä ja kuorista koostuvaa biomassaa saatiin parhaaksi HMF:n saannoksi 48 % (Taulukko 3). Liuottimena käytettiin DMA-LiCl:a ja katalyytteinä CrCl₃:a (10 mol-%) sekä HCl:a (10 mol-%). [EMIM]Cl:n määrä oli 60 m-% ja reaktiolämpötila ja -aika olivat 140 °C ja 2 h.⁸

Veteen liukenemattoman ionisen nesteen katalysoimaa HMF:n valmistusta fruktoosista, glukoosista ja sakkaroosista on tutkittu käyttämällä HCl:iin liitettyä hydrofobista 1-dekyyli-3-metyyli-imidatsoliumtrifluorometaanisulfonaattia ([DMIM]CF₃SO₃) (**29**). Reaktio suoritettiin vesiliuoksessa 110 °C:n lämpötilassa ajalla 120 min lähtöaineen ja ionisen nesteen massasuhteen ollessa 1:1. HMF:n saannoksi saatiin fruktoosista 90 %, glukoosista 0 % ja sakkaroosista 50 % (Taulukko 3). Tutkimustulosten perusteella [DMIM]CF₃SO₃/HCl -

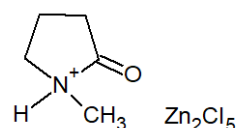
systemi pystyi fruktoosin dehydraatioon ja sakkaroosin hydrolyysiin, mutta se ei kyennyt isomerisoimaan glukoosia fruktoosiksi. [DMIM]CF₃SO₃:n käytön etuna on se, että HMF on helppo erottaa käyttämällä uuttoliuottimena vettä huoneenlämpötilassa. Ionisen nesteen uudelleenkäyttöä tuotteen uuttamisen jälkeen testattiin lisäämällä jäljelle jääneeseen [DMIM]CF₃SO₃:iin fruktoosia ja HCl:a, jolloin kolme kertaa kierrätetylle [DMIM]CF₃SO₃:lle fruktoosin konversio oli 100 % ja HMF:n saanto 80 %.¹⁸

Glukoosin muuntamista HMF:ksi on tutkittu käyttämällä katalyyttinä kiinteää ammoniumalumiinikarbonaattihydroksidia (NH₄Al(OH)₂CO₃) (AACH) ja liuottimena [BMIM]Cl/DMSO-seosta, jossa [BMIM]Cl:n ja DMSO:n massasuhde oli 1:1. Paras HMF:n saanto oli 52 %, kun lämpötila oli 120 °C, reaktioaika 4 h ja glukoosi/[BMIM]Cl -moolisuhde 1:19 (Taulukko 3). Glukoosin konversio oli 83,6 % ja fruktoosin sekä muiden reaktiossa muodostuneiden tuotteiden saannot olivat 8,5 % ja 22,9 % vastaavasti. Käyttämällä liuottimena pelkästään [BMIM]Cl:a HMF:n saanto laski 11,5 %:iin. Tutkimuksessa käytettiin AACH:n lisäksi myös muita katalyyttejä ja korkein HMF:n saanto (56 %) saavutettiin CrCl₃·6H₂O-happokatalyytillä edellä mainitussa reaktio-olosuhteessa (Taulukko 3). Glukoosin konversio oli 90,2 % ja muiden reaktiossa muodostuneiden tuotteiden saanto oli 33,8 %. Koska AACH:a käytettäessä muiden reaktiossa muodostuneiden tuotteiden saanto oli alhaisempi verrattuna CrCl₃·6H₂O:iin, sen katsottiin voivan estää tehokkaasti sivureaktioiden, kuten HMF:n polymerisoitumisen ja hajoamisen, tapahtumisen. Käyttämällä lähtöaineena fruktoosia ja AACH-katalyyttiä HMF:n saannoksi saatiin 59,6 %, joka oli huomattavasti alhaisempi (24-36 %) kuin muita katalyyttejä (H₂SO₄, HCl, CrCl₃·6H₂O) käytettäessä. Tutkimustulosten pohjalta todettiin, että AACH kykeni hyvin isomerisoimaan glukoosin fruktoosiksi, mutta se pystyi vain kohtalaisesti muuntamaan fruktoosin HMF:ksi.⁹

Glukoosin muuntamista HMF:ksi on tutkittu kuudella eri Brønsted-Lewis-happoa sisältävällä ionisella nesteellä, joista paras HMF:n saanto (39,29 %) saatiin käyttämällä *N*-metyyli-2-pyrrolidonidisinkkipentakloridia ([HNMP]Zn₂Cl₅) (**30**), kun reaktiolämpötila oli 130 °C ja reaktioaika 8 h (Taulukko 3). Reaktiossa käytettiin liuottimena [BMIM]Cl:a ja DMSO:a, missä selluloosa/[BMIM]Cl -massasuhde oli 1:10 ja [HNMP]Zn₂Cl₅:n ja selluloosan glukoosiyksiköiden moolisuhde oli 5:1.¹⁹



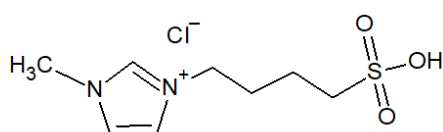
29



30

Fruktoosin ja sakkaroosin muuntamista HMF:ksi on tutkittu käyttämällä dikationisen ionisen nesteen, [TetraEG(MIM)₂][OMs]₂, lisäksi erilaisia ko-katalyyttejä, joista paras HMF:n saanto fruktoosista (81,2 %) ja sakkaroosista (62,2 %) saavutettiin käyttämällä NiCl₂·6H₂O:a reaktiolämpötilassa 100 °C (Taulukko 3). Fruktoosille reaktioaika oli 40 min ja NiCl₂·6H₂O:n, [TetraEG(MIM)₂][OMs]₂:n ja fruktoosin moolisuhde 1:1:1. Sakkaroosille reaktioaika oli 150 min ja NiCl₂·6H₂O:n, [TetraEG(MIM)₂][OMs]₂:n ja sakkaroosin moolisuhde 1:2:1.⁶

HMF:n valmistamiseen glukoosista on käytetty katalyyttinä 1-(butyyli-4-sulfonaatti)-3-metyyli-imidatsoliumkloridia ([MIMB(SO₃H)]Cl) (**31**) ja ko-katalyyttinä NiSO₄·6H₂O:a, jota lisättiin 1,8 m-% suhteessa koko reaktioseokseen. Reaktio suoritettiin vesipitoisessa [MIMB(SO₃H)]Cl-liuoksessa ja paras HMF:n saanto (21,8 %) saatiin 175 °C:n lämpötilassa (1,5 h), kun glukoosi/[MIMB(SO₃H)]Cl -massasuhde oli 1:4 (Taulukko 3).¹⁵



31

Taulukko 3. 5-Hydroksimetyylifurfuraalin saannot Brønsted- ja Lewis-happokatalysoiduilla reaktioilla eri reaktio-olosuhteissa^a

Lähtöaine	Ioninen neste (IL)	Lähtöaine/IL (mol/mol)	Liutiin	Katalyytti	T (°C)	t (h)	HMF (%)
Fruktoosi ⁸	[EMIM]Cl	0,9	DMA	H ₂ SO ₄	100	2	84
Fruktoosi ⁸	[EMIM]Cl	0,2	DMA-LiCl	CuCl	100	2	83
Fruktoosi ⁹	[BMIM]Cl	0,1	[BMIM]Cl/ DMSO 1:1	CrCl ₃ ·6H ₂ O	120	4	95
Fruktoosi ¹⁸	[DMIM] CF ₃ SO ₃	0,2	Vesi	[DMIM] CF ₃ SO ₃ ; HCl	110	2	90
Fruktoosi ⁶	[TetraEG(MIM) ₂] [OMs] ₂	1	-	NiCl ₂ · 6H ₂ O	100	0,7	81,2
Glukoosi ¹⁹	[HNMP] Zn ₂ Cl ₅	0,2	[BMIM]Cl, DMSO	[HNMP] Zn ₂ Cl ₅	130	8	39
Glukoosi ^{9,b}	[BMIM]Cl	0,1	[BMIM]Cl/ DMSO 1:1	AACH	120	4	52
Glukoosi ⁹	[BMIM]Cl	0,1	[BMIM]Cl/ DMSO 1:1	CrCl ₃	140	4	56
Glukoosi ¹⁵	[MIMBSO ₃ H]Cl	0,4	[MIMB- SO ₃ H]Cl; H ₂ O	NiSO ₄ · 6H ₂ O	175	1,5	21,8
Sakkaroozi ⁶	[TetraEG(MIM) ₂] [OMs] ₂	1	-	NiCl ₂ ·6H ₂ O	100	2,5	62,2
Selluloosa ^{14,c}	[BMIM]Cl	0,05	-	CrCl ₃	120	4	63
Selluloosa ⁸	[EMIM]Cl	0,05	DMA-LiCl	CrCl ₂ ; HCl	140	2	54
Selluloosa ⁸	[EMIM]Cl	0,1	-	CrCl ₂ ; HCl	140	1	53
Maissi ^{8,d}	[EMIM]Cl	6,7	DMA-LiCl	CrCl ₃ ; HCl	140	2	48

^a Ioninen neste toimii liuottimena reaktioissa, joissa ei ole käytetty erillistä liuotinta

^b Ammoniumalumiinikarbonaattihydroksidi (AACH)

^c Mikrokiteinen selluloosa

^d Maissin varret, lehdet ja kuoret. Lähtöaine/IL-suhde ilmoitettu massaprosenteina (m-%)

Tutkimusten pohjalta voidaan todeta, että Lewis-happokatalyyttiä käyttämällä voidaan saavuttaa hyvät HMF:n saannot fruktoosin lisäksi myös glukoosista, selluloosasta ja lignoselluloosapitoisesta biomassasta. Parhaat HMF:n saannot on saatu käyttämällä lähtöaineena fruktoosia, mutta kun tarkastellaan tilannetta lähtöainekohtaisesti, voidaan tutkimusten vaihtelevista reaktio-olosuhteista huolimatta havaita, että CrCl₃-katalyytillä on

saavutettu parhaat HMF:n saannot lukuun ottamatta selluloosaa, jonka muuntamisessa on käytetty CrCl_2 -katalyyttiä (Taulukko 3).

3.4 Ioniset nesteet ja uudenlaiset aktivaatiomenetelmät

Mikroaaltosäteily on havaittu hyödylliseksi menetelmäksi tuoda energiaa kemialliseen reaktioon erityisesti orgaanisissa synteeseissä ja vuonna 2017 mikroaaltoavusteisesta orgaanisesta kemiasta oli julkaistu yli 3000 artikkelia. Alun perin mikroaaltojen käyttöä synteeseissä tutkittiin kotikäyttöön tarkoitetuilla mikroaaltouuneilla, mutta nykyisin käytössä olevat laitteet on suunniteltu erityisesti kemialliseen käyttöön.²²

Mikroaaltolämmitys on tavanomaiseen lämmitykseen verrattuna nopeampi ja tehokkaampi menetelmä ja se perustuu molekyylien törmäyksien aiheuttamasta kitkasta johtuvaan lämpötilan nousuun. Mikroaaltosäteily aiheuttaa liuokseen muuttuvan sähkökentän, jonka vaikutuksessa olevat polaariset molekyylit pyrkivät jatkuvasti orientoitumaan sähkökentän mukaisesti, mikä aiheuttaa molekyylien toisiinsa törmäilyä. Mikroaallot osuvat suoraan lämmitettäviin molekyyliin, kun taas johtumiseen perustuva lämmitys lämmittää ensin reaktioastian ja reaktioliuottimen ja vasta näiden jälkeen lähtöainemolekyylit.²²

Sonokemia on kemiallisen tutkimuksen osa-alue, jossa käsitellään ultraäänialtojen kemiallisia vaikutuksia ja sovelluksia.²⁶ Ultraääntä pidetään vihreänä tekniikkana kemiallisissa prosesseissa, koska sen käyttö voi lyhentää reaktioaikaa ja vähentää energiankulutusta.²⁷ Ultraääni eroaa perinteisistä energianlähteistä keston, paineen ja molekyyliä kohti olevan energian suhteen.²⁵ Vaikka ultraäänit voivat indusoida kemiallisia reaktioita, niiden energia on liian alhainen muuttamaan molekyylin elektroni-, värähtely- tai pyörimistiloja.^{25,26} Ultraäänialueen taajuus voidaan laajentaa 100 MHz:iin saakka, mutta yleisesti on tapana jakaa ultraääni kahteen erilliseen alueeseen. Toisena alueena on tavanomainen tehokas ultraääni, joka kattaa taajuusalueen 20-100 kHz, ja se vaikuttaa erityisesti kemialliseen reaktiivisuuteen nesteissä. Toinen alue taas käsittelee diagnostisen ultraäänin (yli 2 MHz ja enintään 10 MHz) sovellukset sekä lääketieteessä että materiaalien käsittelyssä. Ultraäänin vaikutuksesta liuokseen muodostuu kavitaatiokuplia, joiden sisällä voi olla korkea lämpötila ja paine. Kuplien sisälle muodostuu reaktiivisia radikaaleja, jotka kuplien luhistuessa vapautuvat reaktioliuokseen.^{26,27}

Mikroaaltoavusteista HMF:n valmistusta ionisessa nesteessä on tutkittu käyttämällä lähtöaineena fruktoosia, glukoosia ja sakkaroosia, liuottimena [BMIM]Cl:a ja katalyyttinä ScCl₃:a (10 mol-% suhteessa lähtöaineeseen). Reaktioissa lähtöaine/[BMIM]Cl -massasuhte oli 1:20 ja mikroaltoaaltoasteilyn teho 400 W. Paras HMF:n saanto fruktoosista oli 94,7 % reaktioajalla 2,5 min ja glukoosista 55,4 % reaktioajalla 2 min (Taulukko 4). Sakkaroosista saatu paras HMF:n saanto oli 73,4 % reaktioajan ollessa 2,5 min (Taulukko 4). Mikroaaltoaktivointi paransi HMF:n saantoa sekä fruktoosista että glukoosista. Kun mikroaltoaaltoasteilyn sijaan lämmitykseen käytettiin öljyhaudetta, parhaaksi HMF:n saannoksi saatiin fruktoosista 93,3 % (110 °C, 120 min) ja glukoosista 35,6 % (180 °C, 15 min) lähtöaine/[BMIM]Cl -massasuhteella 1:20.²³

Mikroaaltoavusteista glukoosin muuntamista HMF:ksi on tutkittu käyttämällä liuottimena [BMIM]Cl:a ja katalyyttinä CrCl₃:a, jota lisättiin 10 mol-% suhteessa glukoosiin. Paras HMF:n saanto (71 %) saavutettiin reaktiolämpötilassa 140 °C ja reaktioajalla 0,5 min, kun glukoosi/[BMIM]Cl -massasuhte oli 1:10 (Taulukko 4). Tutkimuksessa testattiin HMF:n valmistusta myös muista hiilihydraateista käyttämällä [BMIM]Cl/CrCl₃-systeemiä, kun hiilihydraatti/[BMIM]Cl -massasuhte oli 1:10. HMF:n saannoksi saatiin fruktoosista 78 % (100 °C, 1 min), sakkaroosista 76 % (100 °C, 5 min) ja selluloosasta 54 % (150 °C, 10 min) (Taulukko 4).²⁴

Mikroaaltoavusteista HMF:n valmistusta on tutkittu käyttämällä sekä esikäsiteltyä että käsittelemätöntä sokeriruokojätettä, joka sisälsi 42,6 % selluloosaa, 28,6 % hemiselluloosaa ja 19,0 % ligniiniä. HMF:n synteesissä liuottimena käytettiin [BMIM]OAc:a ja happokatalyyttinä kiinteitä ioninvaihtohartseja, kun lähtöaineen, katalyytin ja [BMIM]OAc:n massasuhte oli 1:1:20. Käsittelemättömästä sokeriruokojätteestä parhaaksi HMF:n saannoksi saatiin 24,7 %, kun lämpötila oli 140 °C, aika 25 min ja katalyyttinä käytettiin SO₃H-ryhmiä sisältävää mikrohuokoista D001-cc -ioninvaihtohartsia. Esikäsitellystä sokeriruokojätteestä saatu korkein HMF:n saanto oli 65,7 %, kun HMF:n synteesi suoritettiin samoissa olosuhteissa kuten edellä ja lähtöaineen esikäsitely tapahtui ultraäänisäteilytyksellä (100 W, 40 kHz, 30 min) [BMIM]OAc:ssa (Taulukko 4).²⁹

Ultraääniaktivointia HMF:n synteesissä on tutkittu käyttämällä ionisena nesteenä [BMIM]Cl:a, lähtöaineina glukoosia, selluloosaa ja bambua ja katalyyttinä CrCl₃:a. Tutkimuksessa selvitettiin eri lämmitysmenetelmien vaikutusta HMF:n saantoon käyttämällä lähtöaineena glukoosia. Ultraäänianturia käyttämällä saavutettiin paras HMF:n

saanto (42 %, 500 W, 20 kHz, 10 min) ja toiseksi paras HMF:n saanto (41 %, 120 °C, 3 h) saatiin tavanomaisella lämmityksellä. Alhaisin HMF:n saanto (< 1 %, 10 min) saatiin käyttämällä ultraäänihaudetta. Lämmitysmenetelmien lisäksi tutkittiin ultraäänen akustisen tehon, sonikointiajan (reaktioajan), glukoosin ja katalyytin (CrCl₃) määrän sekä valitun lähtöaineen vaikutusta HMF:n saantoon. Ultraäänen akustisen tehon ja sonikointiajan vaikutusta tutkittaessa glukoosi/[BMIM]Cl -massasuhde oli 1:10, katalyytin määrä 10 mol-% suhteessa glukoosiin ja reaktion käsittelyssä käytettiin ultraäänianturia (500 W, 20 kHz). Korkein HMF:n saanto (43 %) saavutettiin akustisen tehon ollessa 60 % amplitudilla ja sonikointiajan ollessa 3 min. Glukoosin optimaalinen määrä oli 5 m-% ja katalyytin määrä 20 mol-% suhteessa glukoosiin. Tutkimustulosten mukaan jo 2 mol-% katalyyttiä antoi HMF:n saannoksi 38 %. Lähtöaineista paras HMF:n saanto (43 %) saatiin glukoosista ja toiseksi paras esikäsitelystä selluloosasta (31 %). Esikäsitelystä bambusta saatu HMF:n saanto oli 13 % (Taulukko 4).²⁷

HMF:n valmistusta ultraääniaktivointia hyödyntäen on tutkittu käyttämällä ionisten nesteiden binääristä seosta, [BMIM]X/[BMIM]Cl, joka toimi reaktiossa liuottimena. Tutkimuksessa oli tarkoitus sopivan anionin valinnalla löytää apuliuotin, [BMIM]X, joka kykenee vähentämään [BMIM]Cl:n viskositeettiä. Tällöin liuotinseoksen alhaisemman viskositeetin avulla HMF:n synteesi oli mahdollista suorittaa lähellä huoneenlämpötilaa. Lähtöaineina käytettiin fruktoosia, glukoosia ja sakkaroosia ja katalyyttinä voimakkaasti hapanta sulfonyylihaporyhmiä sisältävää hartsia, Amberlyst 15:ta. Paras HMF:n saanto (56 %) saatiin [BMIM]BF₄/[BMIM]Cl-seoksella, jossa ionisten nesteiden moolisuhde oli 1:1. Lähtöaineena käytettiin fruktoosia ja reaktio suoritettiin 25 °C:n lämpötilassa reaktioajalla 3 h, kun ionisten nesteiden seoksen, fruktoosin ja katalyytin massasuhde oli 20:1:1. Reaktioseoksen sekoitus suoritettiin magneettisekoituksella. Käyttämällä lähtöaineena glukoosia saatiin parhaaksi HMF:n saannoksi 32 % samoissa olosuhteissa kuin fruktoosin tapauksessa. Sakkaroosista saatu HMF:n saanto oli 20 %, kun [BMIM]Cl:n mooliosuus oli 0,5, lämpötila 90 °C ja reaktioaika 2 h. Ultraääniaktivoinnin vaikutusta HMF:n saantoon tutkittiin käyttämällä ultraäänihaudetta (45 kHz, 200 W) ja lähtöaineena fruktoosia ja sakkaroosia. Fruktoosista paras HMF:n saanto (50 %) saatiin lämpötilassa 25 °C, kun reaktioaika oli 1 h ja [BMIM]Cl:n mooliosuus 0,7 (Taulukko 4). Sakkaroosista saatu korkein HMF:n saanto oli 34 %, kun reaktioaika oli 2 h, lämpötila 25 °C ja [BMIM]Cl:n mooliosuus 0,5 (Taulukko 4). Tutkimuksessa saatujen tulosten perusteella ultraääniaktivoinnin käyttö lyhensi reaktioaikaa, mutta vähensi HMF:n saantoa fruktoosista verrattuna tilanteeseen,

jossa reaktioseokseen käytetään magneettisekoitusta. Sen sijaan ultraääniaktivointi paransi HMF:n saantoa sakkaroosin ollessa lähtöaineena. Tällöin HMF:n saanto nousi 20 %:sta 34 %:iin, verrattuna magneettisekoituksen käyttöön, minkä lisäksi ultraääniaktivointi mahdollisti alhaisemman reaktiolämpötilan ja lyhensi reaktioaikaa.²⁸

Taulukko 4. 5-Hydroksimetyylifurfuraalin saannot eri olosuhteita, ionisia nesteitä sekä aktivointimenetelmiä käyttäen^a

Lähtöaine	Liutotin	Lähtöaine/ IL (mol/mol)	Katalyytti	Aktivointi- menetelmä ^b	t (min)	HMF (%)
Fruktoosi ²³	[BMIM]Cl	0,05	ScCl ₃	MW: 400 W	2	94,7
Fruktoosi ²⁴	[BMIM]Cl	0,05	CrCl ₃	MW: 100 °C	1	78
Fruktoosi ²⁸	[BMIM]BF ₄ / [BMIM]Cl	0,1	Amberlyst 15	US: 200 W, 40 kHz	60	50
Glukoosi ²⁴	[BMIM]Cl	0,05	CrCl ₃	MW: 140 °C	0,5	71
Glukoosi ²³	[BMIM]Cl	0,05	ScCl ₃	MW: 400 W	2,5	55,4
Glukoosi ²⁷	[BMIM]Cl	0,1	CrCl ₃	US: 500 W, 20 kHz	3	43
Sakkarooosi ²³	[BMIM]Cl	0,03	ScCl ₃	MW: 400 W	2,5	73,4
Sakkarooosi ²⁴	[BMIM]Cl	0,03	CrCl ₃	MW: 100 °C	5	76
Sakkarooosi ²⁸	[BMIM]BF ₄ / [BMIM]Cl	0,06	Amberlyst 15	US: 200 W, 40 kHz	120	34
Selluloosa ²⁴	[BMIM]Cl	0,05	CrCl ₃	MW: 150 °C	10	54
Selluloosa ²⁷	[BMIM]Cl	0,1	CrCl ₃	US: 500 W, 20 kHz	3	31
Sokeriruoko- jäte ^{29,c}	[BMIM]OAc	1	D001-cc ioninvaihto- harts	MW: 140 °C	25	65,7
Bambu ^{27,c}	[BMIM]Cl	0,1	CrCl ₃	US: 500 W, 20 kHz	3	13

^a Mikroaaltoaktivointi: MW, ultraääniaktivointi: US

^b Mikroaaltoaktivoinnille ilmoitettu käytetty teho (W) tai lämpötila. Ultraääniaktivoinnille ilmoitettu käytetty teho (W) ja jännite (kHz)

^c Esikäsittely sokeriruokojäte: esikäsittely ultraäänellä (100 W, 40 kHz, 30 min) [BMIM]OAc:ssa. Lähtöaine/IL-suhde ilmoitettu massasuhteena (m/m)

4. YHTEENVETO

HMF on reaktiivisen rakenteensa ansiosta hyvä lähtöaine muille kemikaaleille, joita voidaan hyödyntää biopohjaisten tuotteiden valmistuksessa. HMF:n valmistusta biomassasta on tutkittu käyttämällä useita erilaisia ionisia nesteitä erilaisissa reaktio-olosuhteissa. Useimmat tutkimuksissa käytetyt ioniset nesteet ovat olleet imidatsolium-pohjaisia ja niistä eniten käytettyjä olivat [EMIM]Cl ja [BMIM]Cl. HMF:n synteessin lähtöaineina on käytetty fruktoosia, glukoosia, sakkaroosia, selluloosaa ja lignoselluloosapitoista biomassaa. Ionisten nesteiden kykyä katalysoida hiilihydraattien muuntamista HMF:ksi on tutkittu olosuhteissa, joissa ionista nestettä on käytetty sekä katalyyttinä että liuottimena, sekä olosuhteissa, joissa on käytetty jotain muuta liuotinta, kuten DMSO:a, DMA:a tai vettä. Fruktoosi on rakenteensa vuoksi glukoosia reaktiivisempi ja tutkimusten pohjalta voidaan havaita, että ioniset nesteet ovat kyenneet fruktoosin dehydraatioon, mutta ne eivät ole kyenneet tehokkaasti isomerisoimaan glukoosia fruktoosiksi. Brønsted- ja Lewis-happokatalysoitua HMF:n valmistusta on tutkittu käyttämällä erilaisia Brønsted- ja Lewis-happoja, joista erityisesti CrCl₃ on osoittanut hyvää katalyyttistä suorituskykyä. Näissä tutkimuksissa ionista nestettä on käytetty joko liuottimena, osana liuotinseosta tai katalyyttinä. Lähtöaineen valinnalla on ollut vaikutusta HMF:n valmistukseen, koska korkeimmat saannot on saatu fruktoosista ja sakkaroosista. Sakkaroosi sisältää fruktoosi- ja glukoosiyksiköitä, kun taas selluloosa koostuu pelkästään glukoosiyksiköistä ja näin ollen vaatii reagoidakseen samanlaiset olosuhteet kuin glukoosi. Vaikka ioniset nesteet eivät ole yksin kyenneet tehokkaasti muuntamaan glukoosia tai selluloosaa HMF:ksi, ne ovat toimineet hyvänä liuottimena Brønsted- ja Lewis-happokatalysoidulle HMF:n valmistukselle.

Mikroaalto- ja ultraääniaktiivoinnin vaikutusta HMF:n saantoon on tutkittu käyttämällä Lewis-happokatalysoitua HMF:n valmistusta, jossa ioninen neste toimi liuottimena. Mikroaaltoaktiivointi lyhensi reaktioaikaa ja useimmiten paransi HMF:n saantoa verrattuna tavanomaiseen lämmitykseen. Myös ultraääniaktiivointi lyhensi reaktioaikaa ja yleensä paransi HMF:n saantoa, minkä lisäksi osa reaktioista voitiin suorittaa huoneenlämpötilassa. Ultraääntä on käytetty lignoselluloosapitoisen biomassan esikäsittelyssä ja esikäsitellyn biomassan käyttö antoi korkeamman HMF:n saannon verrattuna käsittelemättömän biomassan käyttöön. Tämän mukaan ultraääni soveltuu myös näytteen esikäsittelyyn ja sen avulla voidaan saada vähemmän reaktiivisemmasta biomassasta parempia HMF:n saantoja.

Glukoosista on saavutettu hyviä HMF:n saantoja käyttäen mikroaltoaktivointia ja Lewis-happokatalyyttiä, joten selluloosan sekä lignoselluloottisen biomassan muuntamista HMF:ksi voitaisiin tutkia käyttämään esikäsittelyyn ultraääntä, jonka jälkeen reaktio suoritettaisiin esimerkiksi [BMIM]Cl:ssa käyttäen katalyyttinä muun muassa CrCl₃:a.

5. KIRJALLISUUSVIITTEET

1. Okano, T., Qiao, K., Bao, Q., Tomida, D., Hagiwara, H., Yokoyama, C., *Applied Catalysis A: General*, **2013**, *451*, 1-5.
2. Antonetti, C., Fulignati, S., Licursi, D., Galletti, A., *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, **2019**, *7*, 6830-6838.
3. Marullo, S., Rizzo, C., Meli, A., D'Anna, F., *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, **2019**, *7*, 5818-5826.
4. Zhao, H., Holladay, J. E., Brown, H., Zhang, Z. C., *Science*, **2007**, *316*, 1597-1600.
5. Ghatta, A. A., Wilton-Ely, J. D., Hallet, J. P., *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, **2019**, *7*, 16483-16492.
6. Jadhav, A., Kim, H., Hwang, I. T., *Catalysis communications*, **2012**, *21*, 96-103.
7. Ryu, J., Choi, J. W., Suh, D. J., Ahn, D. J., Suh, *Catalysis communications*, **2012**, *24*, 11-15.
8. Binder, J. P., Raines, R. T., *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, *131*, 1979-1985.
9. Tang, Z., Su, J., *Journal of Oleo Science*, **2019**, *3*, 261-271,
10. Nasirpour, N., Mohammadpourfard, M., Heris, S. Z., *Chemical Engineering Research and Design*, **2020**, *160*, 264-300.
11. Moreau, C., Finiels, A., Vanoye, L., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2006**, *253*, 165-169.
12. Hsu, W.-H., Lee, Y.-Y., Peng, W.-H., Wu, K. C.-W., *Catalysis Today*, **2011**, *174*, 65-69.
13. Tong, X., Ma, Y., Li, Y., *Carbohydrate Research*, **2010**, *345*, 1698-1701.
14. Zhou, L., He, Y., Ma, Z., Liang, R., Wu, T., Wu, Y., *Carbohydrate Polymers*, **2015**, *117*, 694-700.
15. Kumar, K., Pathak, S., Upadhyayula, S., *Journal of Cleaner Production*, **2020**, *256*, artikkelinnumero 120292.
16. Jadhav, A. H., Chinnappan, A., Patil, R. H., Kostjuk, S. V., Kim, H., *Chemical Engineering Journal*, **2014**, *243*, 92-98.
17. Qiu, G., Chen, B., Huang, C., Liu, N., Sun, X., *Fuel*, **2020**, *268*, artikkelinnumero 117136.
18. Colpo de Melo, F., Bariviera, W., Zanchet, L., Fernando de Souza, R., *Biomass Conversion and Biorefinery*, **2019**, *10*, 611-618.

19. Fang, J., Zheng, W., Liu, K., Li, H., Li, C., *Chemical Engineering Journal*, **2020**, 385, artikkelinnumero 123796.
20. Kucherov, F., Romashov, L., Galkin, K., Ananikov, V., *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, **2018**, 6, 8064-8092.
21. Wang, H., Zhu, C., Li, D., Liu, Q., Tan, J., Wang, C., Cai, C., Ma, L., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2019**, 103, 227-247.
22. de la Hoz, A., Prieto, P., teoksessa: *Microwave Chemistry*, toimittaja Cravotto, G., Carnaroglio, D., Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, **2017**, 91-112.
23. Zhou, X., Zhang, Z., Liu, B., Xu, Z., Deng, K., *Carbohydrate Research*, **2013**, 375, 68-72.
24. Qi, X., Watanabe, M., Aida T., Smith, R., *ChemSusChem*, **2010**, 3, 1071-1077.
25. Lin, Z-P., Li, J-T., teoksessa: *Sonochemistry: Theory, Reactions, Syntheses, and Application*, toimittaja Nowak, F. M., Nova Science Publishers, Inc, New York, **2010**, 108.
26. Cravotto, G., Cintas, P., *Chemical Society Reviews*, **2006**, 35, 180-196.
27. Sarwono, A., Man, Z., Muhammad, N., Khan, A., Hamzah, W., Rahim, A., Ullah, Z., Wilfred, C., *Ultrasonic Sonochemistry*, **2017**, 37, 310-319.
28. D'Anna, F., Marullo, S., Vitale, P., Rizzo, C., Meo, P., Noto, R., *Applied Catalyst A: General*, **2014**, 482, 287-293.
29. Li, M., Jian, H., Zhang, L., Yu, X., Liu, H., Yagoub, A., Zhou, C., *Industrial Crops and Products*, **2020**, 149, artikkelinnumero 112361.