

DOI:10.22144/ctu.jvn.2022.240

NGHIÊN CỨU CHUYỂN HÓA GLUCOSE THÀNH 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL SỬ DỤNG P-UIO-66 LÀM CHẤT XÚC TÁC DỊ THỂ

Nguyễn Văn Chí^{1,2*}, Nguyễn Phương Tùng^{1,2}, Phạm Duy Khanh^{1,2} và Trần Ngọc Quyên^{1,2}

¹Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

*Người chịu trách nhiệm về bài viết: Nguyễn Văn Chí (email: chi.nv@vlu.edu.vn)

Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 21/07/2022

Ngày nhận bài sửa: 17/08/2022

Ngày duyệt đăng: 24/08/2022

Title:

Conversion of glucose into 5-Hydroxymethylfurfural using P-UiO-66 as heterogeneous catalyst

Từ khóa:

Chuyển hóa glucose, 5-hydroxymethylfurfural, P-UiO-66, xúc tác dị thể

Keywords:

5-hydroxymethylfurfural, heterogeneous catalyst, Glucose conversion, P-UiO-66

ABSTRACT

Dehydration of glucose into 5-hydroxymethylfurfural (HMF) was one of the most reactions in biomass conversion into high-value chemicals. This work aims to synthesize a catalyst for the efficient production of HMF from glucose. P-UiO-66 has been prepared and characterized using X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Fourier-transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). The synthesized catalyst showed excellent performance for the conversion of glucose into HMF. 99% HMF was achieved under optimal conditions (180°C, 8 h, 0.05 g catalyst). In addition, the P-UiO-66 was stable and highly active during the reaction condition, which can be reused four times without a significant decrease in HMF yield.

TÓM TẮT

Phản ứng tách nước từ glucose thành 5-hydroxymethylfurfural (HMF) là một phản ứng quan trọng của quá trình chuyển hóa nguyên liệu sinh khối. Nghiên cứu này nhằm tổng hợp chất xúc tác để sản xuất HMF từ glucose với hiệu suất cao. Vật liệu P-UiO-66 đã được tổng hợp và xác định tính chất thông qua nhiễu xạ nhiễu xạ X-ray (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ hồng ngoại (FT-IR). Chất xúc tác tổng hợp thể hiện hoạt tính rất cao trong phản ứng tách nước từ glucose thành HMF. Hiệu suất HMF thu được là 99% trong điều kiện tối ưu (180°C, 8 giờ, 0,05 g chất xúc tác). Hơn nữa, chất xúc tác này có độ bền cao và có thể tái sử dụng bốn lần mà không giảm hoạt tính đáng kể.

1. GIỚI THIỆU

Nguyên liệu sinh khối lignocellulose (lignocellulose biomass) là nguồn nguyên liệu carbon có thể tái tạo và bền vững. Chúng được xem xét là ứng cử viên triển vọng để thay thế cho nguồn nguyên liệu hóa thạch (Climent et al., 2014). Các nguyên liệu sinh khối này có thể chuyển hóa thành nhiều hợp chất có giá trị cao và nhiên liệu sinh học (Gallezot, 2012). 5-hydroxymethylfurfural (HMF)

là một trong những hợp chất nằm trong top 10 các hợp chất được tổng hợp biomass (Laboratory, 2004). Bởi vì HMF là một sản phẩm trung gian được sử dụng để tổng hợp ra nhiều hợp chất hữu ích khác. HMF có thể được tổng hợp bằng quá trình thủy phân hoặc tách từ các nguyên liệu khác nhau như monosaccharides, disaccharides, và polysaccharides (Rosatella et al., 2011).

Trong đó, quá trình xúc tác tách nước từ glucose để tạo thành HMF đã và đang rất được quan tâm. Chheda (2007) đã sử dụng các acid vô cơ như H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl để chuyển hóa glucose thành HMF. Phản ứng được thực hiện tại $140^\circ C$ trong hệ dung môi nước/DMSO-MIBK/2-butanol thu được hiệu suất HMF từ 16,3 đến 19,2%. (Chheda et al., 2007). Ståhlberg et al. (2011) đã nghiên cứu phản ứng khử nước của glucose thành HMF trong sự có mặt của hệ xúc tác bao gồm chất lỏng ion và boric acid. 40% HMF đã đạt được với chất lỏng ion họ imidazole (1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ([EMIm]Cl) tại $120^\circ C$ trong 5 giờ. Hiệu suất HMF có thể được cải tiến và đạt 68% khi phản ứng được thực hiện với chất xúc tác là $CrCl_2$ (Zhang et al., 2011). Mặt dù những hệ xúc tác sử dụng góp phần cải tiến hiệu suất tổng hợp HMF, tuy nhiên, chúng là các hệ xúc tác đồng thể dẫn đến khó thu hồi và tinh chế sản phẩm sau phản ứng.

Gần đây, vật liệu khung hữu cơ kim loại, viết tắt là MOFs (metal-organic frameworks), đã thu hút nhiều sự chú ý trong lĩnh vực xúc tác, vì chúng có bề mặt riêng lớn, đa dạng tâm kim loại hoạt động, dễ dàng biến tính để có được các nhóm chức mong đợi và có hoạt tính xúc tác cao (Eddaoudi et al., 2002; Mueller et al., 2006). Do đó, MOFs đã được sử dụng cho nhiều loại phản ứng khác nhau như: alkyl hóa (Phan et al., 2010), acyl hóa (Calleja et al., 2014), và các loại phản ứng ghép đôi (Gao et al., 2010; Kousik & Velmathi, 2019). Bên cạnh ứng dụng MOFs làm chất xúc tác cho các loại phản ứng hữu cơ thông thường, MOF còn được quan tâm sử dụng trong các loại phản ứng chuyển hóa các nguồn nguyên liệu sinh khối với vai trò là chất xúc tác rắn (Liao et al., 2018). Akiyama et al. (2011) đã nghiên cứu quá trình thủy phân cellulose và phản ứng đồng phân hóa của glucose sử dụng xúc tác Brønsted acidic MOF (MIL-101(Cr)- SO_3H). Theo Yabushita et al. (2017), vật liệu NU-1000 biến tính với phosphate (PO_4/NU) đã có hoạt tính cho phản ứng tách nước từ glucose. Nhưng kết quả cho thấy chỉ 15% hiệu suất của HMF trong dung môi là nước tại $140^\circ C$ trong 5 giờ. Các chất xúc tác sử dụng rất bền trong điều kiện phản ứng, tuy nhiên hiệu quả chưa cao. Do đó, việc tổng hợp chất xúc tác từ vật liệu MOF để chuyển hóa glucose thành HMF với hiệu suất cao vẫn đang là một thách thức.

Nghiên cứu này đã tổng hợp vật liệu UiO-66 biến tính với phosphor (P) làm chất xúc tác cho phản ứng tách nước glucose thành HMF. Các điều kiện phản ứng đã được tối ưu. Thêm vào đó, khả năng thu hồi tái sử dụng của chất xúc tác cũng được nghiên cứu.

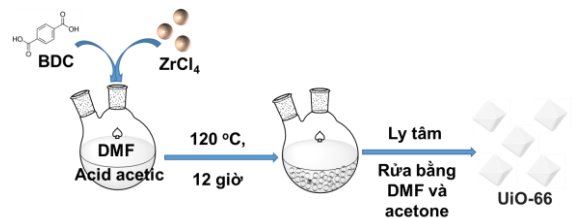
2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu

Glucose, 5-hydroxymethylfurfural (HMF), $ZrCl_4$, 1,4-benzenedicarboxylic acid, 2-methylimidazole, dimethylformamide (DMF) và Na_2HPO_4 đã được mua từ Sigma-Aldrich và Xilong Trung Quốc.

2.2. Quy trình tổng hợp UiO-66

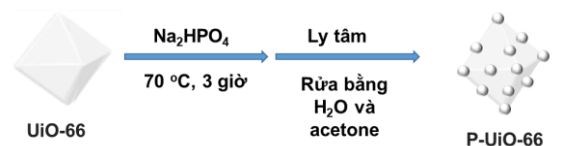
Vật liệu UiO-66 được tổng hợp dựa theo nghiên cứu của Rimoldi et al. (2017). Hòa tan 0,32 g terephthalic acid (BDC, 2,0 mmol) vào trong bình cầu hai cổ chứa 80 mL DMF. Sau đó, thêm vào bình cầu trên 50 mL dung dịch chứa $ZrCl_4$ (0,233, mmol), acid acetic (20 mL) và DMF (30 mL). Bình cầu được đậy kín trước khi gia nhiệt lên $120^\circ C$ trong 12 giờ. Sau 12 giờ, chất rắn màu trắng được tách khỏi hỗn hợp bằng quá trình ly tâm (7.000 rpm trong 15 phút) và được rửa nhiều lần bằng DMF và acetone. Chất rắn (UiO-66) được sấy khô trong môi trường chân không trong 8 giờ tại nhiệt độ phòng trước khi thực hiện phản ứng tiếp theo (Hình 1).



Hình 1. Sơ đồ tổng hợp UiO-66

2.3. Quy trình tổng hợp P-UiO-66

Phương pháp biến tính UiO-66 với PO_4^{3-} được tiến hành tương tự với nghiên cứu của Dorneless (Dorneles de Mello et al., 2020). Cho 100 mg UiO-66 vào 10 mL dung dịch chứa Na_2HPO_4 (0.2 M). Hỗn hợp được khuấy trong 3 giờ tại $70^\circ C$. Sau đó, chất rắn được loại bỏ khỏi dung dịch bằng sự ly tâm, rửa nhiều lần bằng nước và acetone. Cuối cùng, chất rắn màu trắng còn lại được sấy trong môi trường chân không sau 8 giờ tại nhiệt độ phòng và được đặt tên là P-UiO-66 (Hình 2).



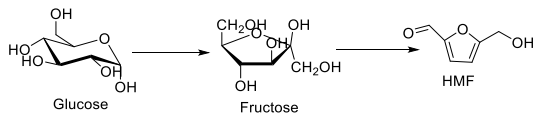
Hình 2. Sơ đồ tổng hợp P-UiO-66

2.4. Thiết bị phân tích vật liệu

Kính hiển vi điện tử quét (SEM, NovaTM NanoSEM 230) được dùng để xác định hình dạng của vật liệu. Cấu trúc tinh thể của vật liệu được xác định bằng nhiễu xạ X-ray (XRD, Rigaku-Ultima IV) sử dụng nguồn phát xạ Cu K α , góc quét từ 5-70°. Các nhóm chức có mặt trên vật liệu được xác định bằng quang phổ hồng ngoại FT-IR (Perkin Elmer Spectrum 100), bước sóng từ 500-4.000 cm⁻¹.

2.5. Phản ứng tách nước glucose thành HMF

Phản ứng được thực hiện trong Parr reactor, cụ thể như sau: cho 1 mmol glucose (0,18 g) vào thiết bị phản ứng có chứa 50 mg chất xúc tác, 10 mL nước. Sau đó, thiết bị được đậy kín và gia nhiệt tới nhiệt độ mong muốn. Sau khoảng thời gian nhất định, hỗn hợp phản ứng được lọc để loại bỏ chất xúc tác. Các chất glucose, fructose và HMF trong dung dịch thu được được phân tích bằng HPLC (sử dụng cột Shodex SUGAR SP0810 với pha động là nước). Phản ứng chuyển hóa glucose thành HMF được thể hiện trong Hình 3.



Hình 3. Phản ứng chuyển hóa glucose thành HMF

Độ chuyển hóa và hiệu suất HMF được tính theo công thức của Ståhlberg et al. (2011):

$$\text{Độ chuyển hóa (\%)} = \frac{\text{Số mole glucose ban đầu} - \text{số mole glucose còn lại}}{\text{Số mole glucose ban đầu}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Hiệu suất HMF (\%)} = \frac{\text{Số mole HMF}}{\text{Số mole glucose ban đầu}} \times 100\% \quad (2)$$

2.6. Khả năng thu hồi chất xúc tác P-UiO-66

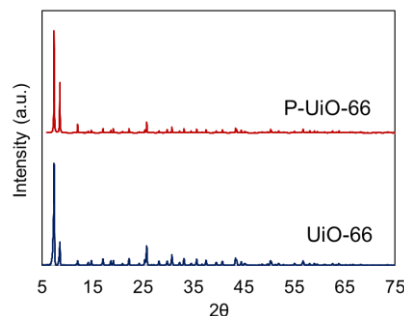
Để xác định khả năng tái sử dụng của P-UiO-66, trong phản ứng chuyển hóa glucose thành HMF, phản ứng được thực hiện như sau: glucose 1 mmol, 0,05 g chất xúc tác, 8 giờ tại 180°C. Sau khi phản ứng kết thúc, chất xúc tác được ly tâm và rửa bằng acetone nhiều lần. Chất xúc tác thu hồi được hoạt hóa trong môi trường chân không 6 giờ trước khi thực hiện phản ứng tiếp theo. Để duy trì đủ lượng xúc tác cho mỗi lần phản ứng, một phản ứng được thực hiện với quy trình tương tự.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tính chất của vật liệu tổng hợp

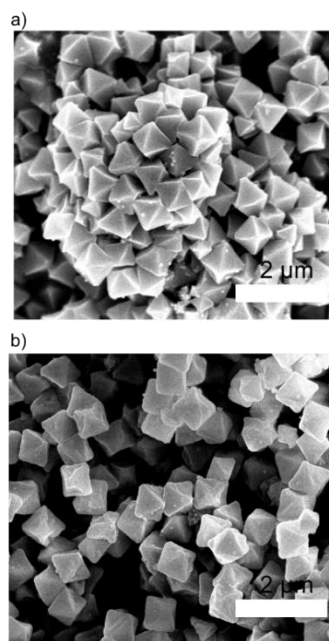
Cấu trúc tinh thể của UiO-66 và P-UiO-66 được thể hiện trên nhiễu xạ XRD (Hình 4). Các peak

nhiều xạ của UiO-66 được tổng hợp trong nghiên cứu này tương thích với XRD của nghiên cứu trước đây (Cao et al., 2017; Rimoldi et al., 2017). Thêm vào đó, không có các peaks nhiễu xạ khác được quan sát trên nhiễu xạ XRD, điều này chứng minh rằng UiO-66 đã được tổng hợp thành công và có độ tinh thể cao. Sau quá trình phosphor hóa UiO-66, vật liệu thu được (P-UiO-66) vẫn còn giữ nguyên cấu trúc của UiO-66, cho thấy rằng UiO-66 rất bền trong điều kiện tổng hợp.



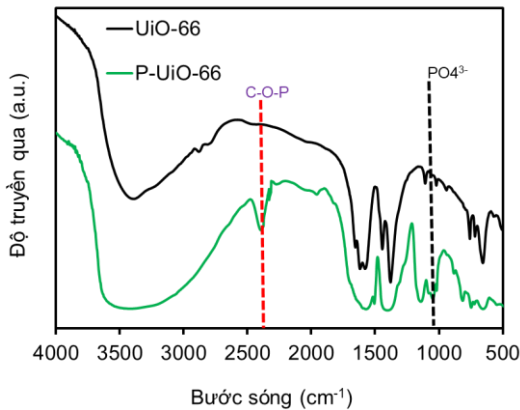
Hình 4. Phổ nhiễu xạ XRD của vật liệu tổng hợp

Hình dạng của UiO-66 và P-UiO-66 được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) và thể hiện trong Hình 5. P-UiO-66 và UiO-66 tổng hợp có hình bát diện với kích thước khoảng 500 nm. Tuy nhiên, bề mặt của vật liệu P-UiO-66 không được phẳng như UiO-66. Kết quả này có thể gây ra bởi sự phản ứng của phosphor với khung cấu trúc UiO-66 (Dorneles de Mello et al., 2020).



Hình 5. Hình SEM của a) UiO-66 và b) P-UiO-66

Để chứng minh sự có mặt của các nhóm chức phosphor, FT-IR đã được tiến hành (Hình 6). Kết quả cho thấy rằng vật liệu P-UiO-66 có nhóm chức PO_4^{3-} tại bước sóng 1.100 cm^{-1} và nhóm C-O-P tại bước sóng 2300 cm^{-1} . Kết quả này phù hợp với quan sát qua SEM, và chứng tỏ rằng nhóm chức phosphor đã tạo liên kết với khung UiO-66 (Van Nguyen et al., 2022).



Hình 6. Phổ FT-IR của vật liệu tổng hợp

3.2. Phản ứng tách nước từ glucose thành HMF sử dụng P-UiO-66 làm chất xúc tác

3.2.1. Ảnh hưởng của các loại chất xúc tác

Phản ứng tách nước từ glucose thành HMF được thực hiện tại 180°C trong 8 giờ, sử dụng các loại chất xúc tác khác nhau với khối lượng là 0,05 g. Kết quả được thể hiện trong Bảng 1. Độ chuyển hóa của glucose đạt 50%, và 40% HMF được tạo thành khi sử dụng UiO-66 làm chất xúc tác. Như mong đợi, độ chuyển hóa của glucose và hiệu suất HMF đạt được trên 99% khi sử dụng P-UiO-66 làm chất xúc tác. Điều này cho thấy rằng P-UiO-66 có hoạt tính cao cho phản ứng tách nước từ glucose. Điều đó chứng minh rằng phản ứng tách nước từ glucose cần sự có mặt của chất xúc tác có tính acid. Vì vậy, tính acid của UiO-66 và P-UiO-66 đã được đo lường bằng phương pháp Hemmett. UiO-66 có chỉ số $H_0 \geq 2,8$, trong khi đó $H_0 \geq$ của P-UiO-66 là -11,4. Giá trị H_0 càng nhỏ chứng tỏ tính acid càng mạnh. Điều này tương thích với khả năng tham gia phản ứng tách nước từ glucose của P-UiO-66 cao hơn UiO-66.

Bên cạnh đó, ba chất xúc tác khác là ZrP, SAPO-34 và ZSM-5 cũng được sử dụng để so sánh với P-UiO-66. Mặc dù độ chuyển hóa của glucose là trên 99%. Nhưng chỉ một lượng cực kỳ nhỏ HMF được tạo thành khi sử dụng ZrP. Ngược lại, hiệu suất HMF đạt được là 9,1% và 23,2% cho chất xúc tác ZSM-5 và SAPO-34 theo thứ tự (Bảng 1). Bên cạnh

đó, fructose đã được tạo thành với hiệu suất từ 21,5-45,8%, đây là sản phẩm trung gian trong quá trình tách nước từ glucose. Do đó, chất xúc tác P-UiO-66 được sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

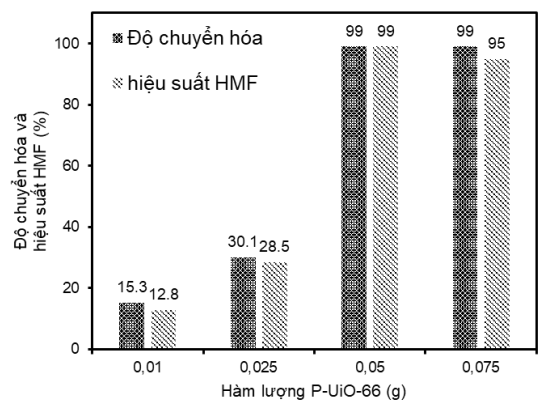
Bảng 1. Phản ứng tách nước từ glucose thành HMF thông qua nhiều loại chất xúc tác khác nhau

Chất xúc tác	Độ chuyển hóa (%)	Fructose (%)	HMF (%)
UiO-66	50,1	9,8	40,2
P-UiO-66	>99	-	>99
ZrP	>99	23,1	-
SAPO-34*	>99	45,8	23,2
ZSM-5**	>99	21,5	9,1

Điều kiện phản ứng: 1 mmol glucose, 10 mL H_2O , 180°C , 8 giờ

3.2.2. Khảo sát điều kiện phản ứng

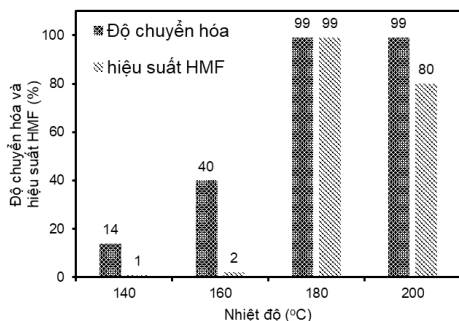
Phản ứng tách nước từ glucose thành HMF được tối ưu thông qua khảo sát sự ảnh hưởng của lượng chất xúc tác, nhiệt độ, thời gian phản ứng. Đầu tiên, sự ảnh hưởng của khối lượng chất xúc tác P-UiO-66 lên phản ứng được nghiên cứu trong khoảng 0,01-0,075 g. Hình 7 cho thấy khi tăng lượng chất xúc tác cả độ chuyển hóa và hiệu suất HMF tăng. Tuy nhiên, khi sử dụng quá nhiều chất xúc tác (0,075 g) thì hiệu suất HMF giảm. Điều này là bởi vì HMF thủy phân tạo thành các sản phẩm phụ. Tại khối lượng chất xúc tác 0,05 g thu được hiệu suất cao nhất là 99%, do đó hàm lượng chất xúc tác 0,05 g được chọn cho nghiên cứu tiếp theo.



Hình 7. Ảnh hưởng của hàm lượng chất xúc tác đến hiệu suất HMF từ glucose

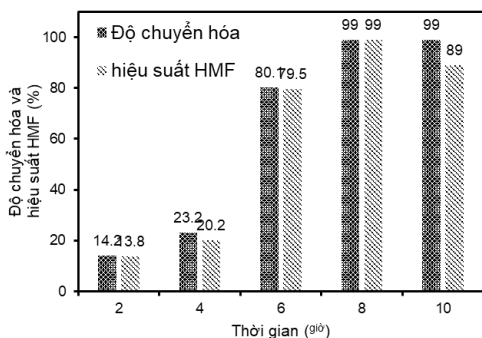
Sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất hình thành HMF từ glucose được thực hiện trong khoảng từ 140 đến 200°C , trong 8 giờ, sử dụng 0,05 g P-UiO-66. Kết quả được thể hiện trong Hình 8. Nhiệt độ phản ứng tăng làm tăng độ chuyển hóa và hiệu

suất hình thành HMF. Độ chuyển hóa tăng một cách đáng kể từ 14 lên 99% khi tăng nhiệt độ từ 140 lên 180°C. Khi tăng nhiệt độ lên 200°C, hiệu suất HMF giảm còn 80%. Điều này có thể là bởi vì tại nhiệt độ cao, HMF bị phân hủy hay thủy phân để tạo ra các sản phẩm phụ. Vì vậy, 180°C là nhiệt độ thích hợp để thực hiện các phản ứng tiếp theo.



Hình 8. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất hình thành HMF từ glucose

Kết quả ảnh hưởng của thời gian phản ứng được trình bày trong Hình 9. Trong khoảng thời gian từ 2 giờ đến 8 giờ, hiệu suất HMF tăng từ 20% đến 99% trong sự có mặt của 0,05 g P-UiO-66 tại 180°C. Tại 8 giờ, hiệu suất HMF đạt tối đa, vì vậy việc kéo dài thời gian phản ứng là không có ý nghĩa. Kết quả nghiên cứu của Hou et al. (2016) cho thấy thời gian phản ứng tách nước được thực hiện trong khoảng từ 4-8 giờ để đạt hiệu suất tối đa.



Hình 9. Ảnh hưởng của thời gian tới hiệu suất tạo thành HMF từ glucose

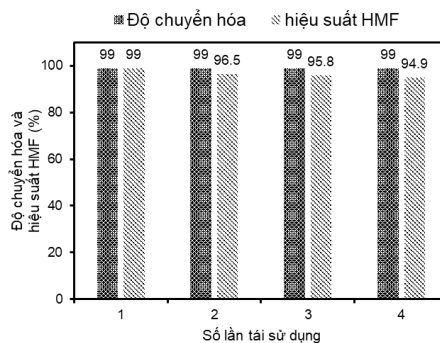
3.3. Khả năng thu hồi chất xúc tác

Điểm nổi bật của các phản ứng xúc tác dị thể là khả năng thu hồi và tái sử dụng xúc tác. Do đó, việc

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Akiyama, G., Matsuda, R., Sato, H., Takata, M., & Kitagawa, S. (2011). Cellulose hydrolysis by a new porous coordination polymer decorated with sulfonic acid functional groups. *Advanced*

đánh giá hoạt tính sau khi thu hồi của P-UiO-66 đã được nghiên cứu. Phản ứng được thực hiện tại điều kiện tối ưu (0,05 g chất xúc tác, 8 giờ tại 180°C). Sau khi phản ứng kết thúc, chất xúc tác được thu nhận bằng cách ly tâm tại 7.000 rpm trong 15 phút và rửa nhiều lần bằng acetone. Chất xúc tác thu hồi được hoạt hóa tại nhiệt độ phòng trước khi tiến hành phản ứng tiếp theo. Kết quả được trình bày trong Hình 10. Hoạt tính của P-UiO-66 không giảm đáng kể sau 4 lần tái sử dụng. Điều này chứng tỏ chất xúc tác rất bền trong điều kiện phản ứng.



Hình 10. Số lần tái sử dụng chất xúc tác P-UiO-66

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, vật liệu P-UiO-66 có tính acid mạnh được tổng hợp thành công để sử dụng làm chất xúc tác chuyển hóa glucose thành HMF. Hiệu suất HMF đạt được 99% khi sử dụng 0,05 g P-UiO-66 tại 180°C trong 8 giờ với dung môi là nước. Nghiên cứu còn chứng minh rằng hoạt tính cao của chất xúc tác là bởi vì sự có mặt của nhóm thế phosphor trong khung UiO-66. Thêm vào đó, chất xúc tác có độ bền cao trong điều kiện phản ứng. Do đó, P-UiO-66 có thể được sử dụng rộng rãi cho các loại phản ứng để chuyển hóa biomass thành các hợp chất có giá trị trong tương lai.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ kinh phí bởi Học viện Khoa học Công nghệ, có mã số GUST.STS.ĐT2020-KHVL-08. Tác giả xin cảm ơn Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng đã hỗ trợ cơ sở vật chất để hoàn thành nghiên cứu.

Materials, 23(29), 3294-3297. <https://doi.org/10.1002/adma.201101356>

Calleja, G., Sanz, R., Orcajo, G., Briones, D., Leo, P., & Martínez, F. (2014). Copper-based MOF-

- 74 material as effective acid catalyst in Friedel–Crafts acylation of anisole. *Catalysis Today*, 227, 130-137. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.062>
- Cao, W., Luo, W., Ge, H., Su, Y., Wang, A., & Zhanga, T. (2017). UiO-66 derived Ru/ZrO₂@C as a highly stable catalyst for hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone. *Green Chemistry*, 19, 2201-2211. <https://doi.org/10.1039/C7GC00512A>
- Chheda, J. N., Román-Leshkov, Y., & Dumesic, J. A. (2007). Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and polysaccharides. *Green Chemistry*, 9(4), 342-350.
- Climent, M. J., Corma, A., & Iborra, S. (2014). Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels. *Green Chemistry*, 16, 516-547. DOI <https://doi.org/10.1039/C3GC41492B>
- Dorneles de Mello, M., Kumar, G., Tabassum, T., Jain, S. K., Chen, T. H., Caratzoulas, S., . . . Scott, S. L. (2020). Phosphonate-Modified UiO-66 Brønsted Acid Catalyst and Its Use in Dehydration-Decyclization of 2-Methyltetrahydrofuran to Pentadienes. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(32), 13260-13266. <https://doi.org/10.1002/anie.202001332>
- Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O'Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2002). Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage. *Science*, 295, 469-472. DOI: 10.1126/science.106720
- Gallezot, P. (2012). Conversion of biomass to selected chemical products. *Chemistry Society Reviews*, 41, 1538-1558. <https://doi.org/10.1039/C1CS15147A>
- Gao, S., Zhao, N., Shu, M., & Che, S. (2010). Palladium nanoparticles supported on MOF-5: A highly active catalyst for a ligand- and copper-free Sonogashira coupling reaction. *Applied Catalysis A: General*, 388(1-2), 196-201. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.045>
- Hou, Q., Li, W., Ju, M., Liu, L., Chen, Y., & Yang, Q. (2016). One-pot synthesis of sulfonated graphene oxide for efficient conversion of fructose into HMF. *RSC Advances*, 6(106), 104016-104024. DOI: 10.1039/C6RA23420H
- Kousik, S., & Velmathi, S. (2019). Engineering Metal–Organic Framework Catalysts for C–C and C–X Coupling Reactions: Advances in Reticular Approaches from 2014–2018. *Chemistry–A European Journal*, 25(72), 16451-16505. <https://doi.org/10.1002/chem.201901987>
- Laboratory, P. N. N. L. N. R. E. (2004). *Top Value Added Chemicals From Biomass*. Retrieved from U.S. Department of Energy:
- Liao, Y.-T., Matsagar, B. M., & Wu, K. C.-W. (2018). Metal–Organic Framework (MOF)-Derived Effective Solid Catalysts for Valorization of Lignocellulosic Biomass. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 6, 13628-13643. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03683>
- Mueller, U., Schubert, M., Teich, F., Puetter, H., Schierle-Arndt, K., & Pastre, J. (2006). Metal–organic frameworks—prospective industrial applications. *Journal Material Chemistry*, 16, 626-636. <https://doi.org/10.1039/B511962F>
- Phan, N. T., Le, K. K., & Phan, T. D. (2010). MOF-5 as an efficient heterogeneous catalyst for Friedel–Crafts alkylation reactions. *Applied Catalysis A: General*, 382(2), 246-253. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.04.053>
- Rimoldi, M., Howarth, A. J., DeStefano, M. R., Lin, L., Goswami, S., Li, P., . . . Farha, O. K. (2017). Catalytic zirconium/hafnium-based metal–organic frameworks. *ACS Catalysis*, 7(2), 997-1014. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02923>
- Rosatella, A. A., Simeonov, S. P., Frade, R. F., & Afonso, C. A. (2011). 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications. *Green Chemistry*, 13(4), 754-793. <https://doi.org/10.1039/C0GC00401D>
- Ståhlberg, T., Rodriguez-Rodriguez, S., Fristrup, P., & Riisager, A. (2011). Metal-free dehydration of glucose to 5-(hydroxymethyl) furfural in ionic liquids with boric acid as a promoter. *Chemistry–A European Journal*, 17(5), 1456-1464. <https://doi.org/10.1002/chem.201002171>
- Van Nguyen, C., Yeh, J.-Y., Van Tran, T., & Wu, K. C.-W. (2022). Highly efficient one-pot conversion of saccharides to 2, 5-dimethylfuran using P-UiO-66 and Ni–Co@ NC noble metal-free catalysts. *Green Chemistry*, 24(13), 5070-5076. <https://doi.org/10.1039/D2GC01408D>
- Yabushita, M., Li, P., Islamoglu, T., Kobayashi, H., Fukuoka, A., Farha, O. K., & Katz, A. (2017). Selective metal–organic framework catalysis of glucose to 5-hydroxymethylfurfural using phosphate-modified NU-1000. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(25), 7141-7148. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b01164>
- Zhang, Y., Pidko, E. A., & Hensen, E. J. (2011). Molecular aspects of glucose dehydration by chromium chlorides in ionic liquids. *Chemistry–A European Journal*, 17(19), 5281-5288. <https://doi.org/10.1002/chem.201003645>