

葡萄糖化学催化异构制备果糖研究进展

张雄¹, 徐志祥¹, 李雪辉¹, 关建郁¹, 龙金星^{1,2}

(¹华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510640; ²广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要: 生物质是自然界中唯一含有固定碳的可再生资源, 因此其被认为是替代化石资源制备五羟甲基糠醛、乙酰丙酸等高附加值生物化学品的最佳原料。而生物质炼制过程中葡萄糖异构制备果糖的反应是实现上述过程的非常关键的步骤。此外, 葡萄糖的异构也是食品科学中的重要过程。基于上述背景, 本文综述了近年来葡萄糖化学催化异构制备果糖过程催化剂研究进展, 重点介绍了 Brønsted 碱、固体碱、金属盐以及分子筛等传统酸碱催化剂以及金属有机骨架和离子液体等新型催化材料在此过程中的催化行为。此外, 还对葡萄糖异构的酸催化机理和碱催化机理进行了简要介绍, 对其研究方法进行了总结。针对当前葡萄糖化学催化异构过程中存在的诸如催化剂水热稳定性差、过程效率低、果糖选择性低等技术难题, 提出设计新型水热稳定催化剂以及基于化工过程强化的理念, 构建葡萄糖催化异构与产物原位分离相耦合的新体系等可能的解决措施。与此同时, 高效、高选择性的新型催化材料和催化体系的开发、系列对葡萄糖异构具强化作用的新型绿色过程的构筑以及多手段联合(例如原位技术、二维核磁和计算机模拟相结合)的现代分析方法在葡萄糖化学催化异构机理研究方面的应用将会受到越来越多的关注。

关键词: 葡萄糖; 果糖; 异构; 催化剂

中图分类号: TQ032.4; Q532

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613(2017)12-4575-11

DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2017-0516

Chemical isomerization of glucose into fructose

ZHANG Xiong¹, XU Zhixiang¹, LI Xuehui¹, GUAN Jianyu¹, LONG Jinxing^{1, 2}

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China; ²Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou Institute of Energy Conversion Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: Biomass is the unique carbon-containing renewable material on the globe. It has long been considered as the most promising alternative for the fossil fuel in the production of versatile biochemical, such as 5-hydroxymethylfurfuran and levulinic acid. It should be noted that the isomerization of glucose to fructose is the most crucial process in above mentioned bio-refining. Furthermore, the isomerization of glucose is very important in the food science as well. Therefore, it has been widely investigated. In this paper, an overview on the recent achievement and progress on the chemocatalytic isomerization of glucose to fructose was presented. Both conventional acid-base catalysts (such as Brønsted base, solid base, metal salt and molecular sieve) and novel catalyst materials (for example, metal organic frameworks and ionic liquids) were intensively summarized. The acid and alkali catalytic mechanism for glucose isomerization were briefly introduced, and the current

收稿日期: 2017-03-28; 修改稿日期: 2017-04-28。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(21336002)及广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室基金项目(Y607s51001)。

第一作者: 张雄(1991—), 男, 硕士研究生。联系人: 龙金星, 副教授, 研究方向为催化新材料及其在生物质高值化利用过程中的应用。E-mail: cejxlong@scut.edu.cn。

research methods were summarized as well. The key technical barriers on current glucose isomerization processes were discussed, such as poor catalyst stability, low process efficiency and low fructose selectivity. In addition, the probable strategies, for example, the design of water-resistant catalysts and the construction of coupling process for glucose catalytic isomerization and the *in situ* fructose separation, were proposed. The development of efficient and novel catalysts and catalytic systems, green chemical process for the promoted glucose isomerization performance, and the application of modern analysis methods (such as *in situ* technique, 2D-nuclear magnetic resonance and computational simulation) on the catalytic mechanism investigation will be drawn more attentions in the future research on efficient glucose isomerization.

Key words: glucose; fructose; isomerization; catalysis

化石能源日益减少以及伴随的环境问题日益突出, 因此开发可再生清洁能源是解决当前能源和环境危机的重要手段。其中, 生物质资源不仅能提供社会发展所需的能源, 还能提供日常生活所需的碳源, 因此被认为是最具发展前景的可再生能源。将生物质转化为 5-羟甲基糠醛 (HMF) 和乙酰丙酸 (LA) 等生物化学品是当下关于生物质研究的热点问题^[1-4]。根据相关文献^[5-6]报道, HMF 通常由如图 1 所示过程制备: 生物质中的纤维素水解生成葡萄糖; 葡萄糖催化异构制备果糖; 果糖催化脱水制备 HMF。与其他两个步骤相比, 葡萄糖异构化过程效率低, 因此, 异构过程是纤维素高效转化制备 HMF 的速决步^[7-8], 所以针对葡萄糖异构化的研究对于生物质的综合利用具有重要意义。

此外, 果糖作为一种天然的甜味添加剂, 其甜味纯正, 相比于其他甜味添加剂更加健康^[9-10], 被广泛运用于食品和饮料行业。果糖具有特殊的营养和保健功效, 因此, 近年来关于果糖对健康的影响的研究也备受关注。

菊粉是由果糖经 β 糖苷键连接而成的线性直链多糖, 其水解产物为果糖, 而以葡萄糖为原料, 经过异构化作用制备果糖则是一条更加经济可行的生

产路线。工业上, 生产果糖的方法如下: 淀粉在糖化酶作用下水解制备葡萄糖; 葡萄糖在异构酶 (GI, EC 5.3.1.5) 作用下得到果葡糖浆; 果葡糖浆经液相色谱分离得到果糖。其中, 葡萄糖异构酶起着关键性作用^[11], 采用固载化葡萄糖异构酶生产果糖是一种卓有成效的方法, 其得到的果葡糖浆的果糖含量高达 42%^[12-13]。固载化异构酶催化异构工艺中果糖产率虽然已经接近动力学平衡, 但生物酶催化异构工艺存在成本高、反应时间长、操作复杂、酶活性寿命短等缺陷^[12, 14]。基于对以上问题的考虑, 大量科研工作者开始致力研究低成本、易操作的化学法催化葡萄糖异构技术。

早在 1895 年, DE BRUYN 等^[15]就对碱催化己糖异构化过程进行了报道 (Lobry de Bruyn-van Ekenstein 转化)。自此, 科研工作者针对葡萄糖化学法催化异构制备果糖的过程进行了系统研究, 并开发了系列催化剂, 如 Brønsted 碱、固体碱、金属盐以及分子筛等传统催化剂被广泛用于葡萄糖异构过程。近年来, 金属有机骨架 (MOFs) 和离子液体等新型催化材料也在葡萄糖异构过程中得到了广泛研究。本文在总结前人工作的基础上, 按照催化剂类型对葡萄糖异构过程进行系统综述, 并对不同

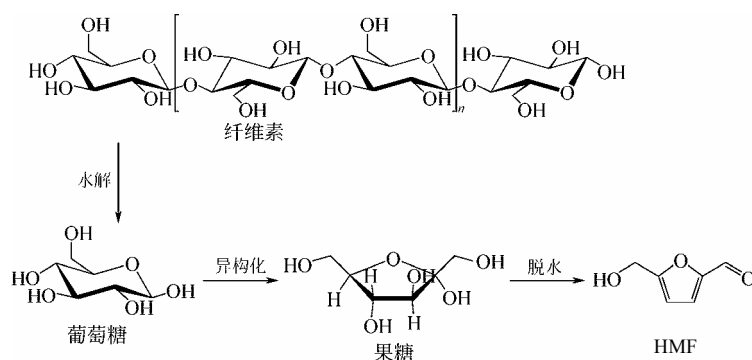


图 1 纤维素制备 HMF 的反应过程

活性中心的催化剂的催化机理进行简要介绍。此外，本文对该过程存在的问题和未来可能取得突破的研究重点进行了探讨和展望，以期对未来葡萄糖异构催化剂的设计与催化过程的研究提供参考。

1 葡萄糖异构过程中传统酸碱催化剂

1.1 Brønsted 碱催化剂

自 19 世纪末 DE BRUYN 等^[15]首次报道了碱性条件下催化葡萄糖异构反应，陆续有学者对该过程进行研究。然而，单糖在强碱性水溶液中不稳定，在发生异构化反应的同时还会发生一系列极其复杂的副反应^[16-17]。因此，以强碱为催化剂的葡萄糖异构反应，效果往往较差，果糖产率低于 20% (表 1)^[18-19]。所以，无机 Brønsted 碱并不是催化葡萄糖异构的良好催化剂。

相比于传统无机碱，有机胺催化葡萄糖异构制备果糖过程副反应（如逆羟醛缩合反应）少，有利于提高产物的选择性，因此，有机碱催化剂相比于无机碱具有明显的优势^[20]。例如，LIU 等^[20]研究发现，以哌嗪、乙二胺、三乙胺、哌啶或吡啶为催化剂，葡萄糖在 100 °C 反应 30min 的条件下，可获得 25%~32% 的果糖收率 (表 1)。

表 1 文献中报道的 Brønsted 碱催化剂催化葡萄糖异构制备果糖

催化剂	溶剂	反应温度 / °C	反应时间 / min	产率 / %	选择性 / %	参考文献
KOH	H ₂ O	78	60	11	61	[19]
KOH	H ₂ O	78	180	18	47	[19]
Et ₃ N	H ₂ O	100	20	32	63	[20]
精氨酸	H ₂ O	120	15	31	76	[21]
NaOH, H ₃ BO ₃	H ₂ O	100	1	80~85	—	[24]

采用有机碱催化剂虽然能取得优异的催化效果，但有机碱具有较高的细胞毒性，限制了该过程生成的果糖在食品和医药方面的应用。针对以上不足，YANG 等^[21]创新性地使用无毒且可生物降解的碱性氨基酸作催化剂实现了葡萄糖的催化异构，研究结果表明，葡萄糖在 120 °C 反应 15min 的条件下，果糖的产率和选择性分别为 31% 和 76% (表 1)，但随着反应的进行，反应体系颜色变深，给后续利用过程造成了麻烦。反应后产物的 LC-MS 分析结果表明：该过程中初级胺和二级胺与还原糖会发生 Maillard 反应，是导致反应产物颜色变深的主要原因。

碱性环境下催化葡萄糖异构反应，难以得到理想的果糖产率。通过向体系中加入硼酸根或偏铝酸根阴离子，使其与产生的果糖形成复合物，从而能有效提高果糖的产率^[22]。由于酮糖与硼酸盐形成的复合物相比于醛糖形成的复合物更稳定^[23]，因此这种原位的复合作用使得葡萄糖与果糖的异构平衡向果糖方向移动，故可获得较高的果糖产率。例如，MENDICINO^[24]利用该复合作用，同时采用硼酸和氢氧化钠为催化剂，获得了 85% 的果糖产率 (表 1)。加入配合剂虽然能提高果糖的产率和选择性，但同时也增加了葡萄糖异构化产物的分离难度。针对上述技术难点，DELIDOVICH 等^[25]以 NaH₂PO₄ 和 Na₂HPO₄ 为催化剂，实现了葡萄糖化学催化异构制备果糖的过程，并根据果糖与催化剂及葡萄糖的性质差异，构建了以甲基三辛基氯化铵和 1-辛醇和苯硼酸混合液为萃取剂的分离体系，采用如图 2 所示流程成功分离出产物果糖，所获得的催化剂和未反应的葡萄糖可直接用于循环反应。经过多次循环后，果糖的总产率可达 51%。该新型催化分离耦合工艺

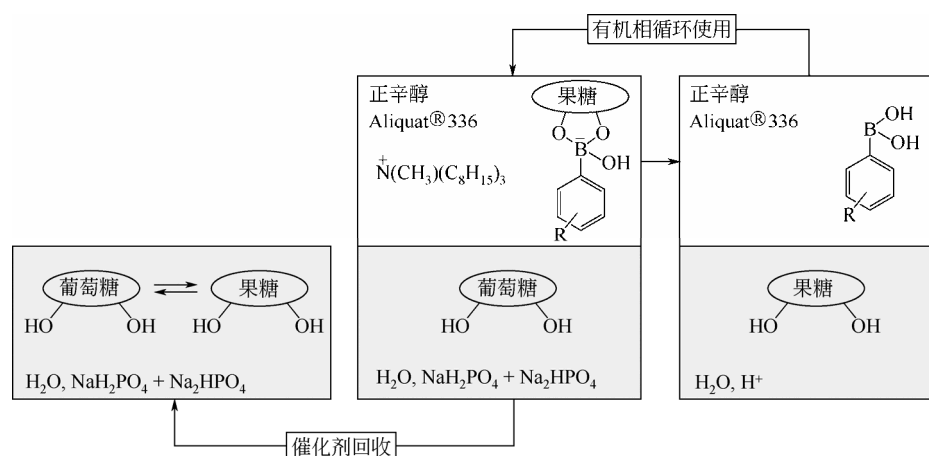


图 2 葡萄糖催化异构制备果糖耦合产物萃取分离过程^[25]

不仅能高选择性地制备纯度较高的果糖,葡萄糖和催化剂还能实现循环使用,避免了废液的排放对环境造成影响,符合绿色催化的原则。

1.2 固体碱催化剂

传统的均相碱催化难以实现催化剂和产物的高效分离,且催化剂难以重复使用^[26],因此,离子交换型分子筛^[27-28]、水滑石^[29]、金属氧化物^[30]等多相碱催化剂在葡萄糖化学异构过程中的应用研究得到了广泛的关注。

MOREAU 等^[27]基于阳离子交换型分子筛可选择性地吸附葡萄糖和果糖的特性,创新性地采用系列金属阳离子(Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 、 Ca^{2+} 和 Ba^{2+})交换的沸石为催化剂实现了葡萄糖高效异构制备果糖的过程。当以 Na 交换的 X 型沸石为催化剂时,葡萄糖的转化率为 20%,果糖选择性为 86%(表 2);以 K 交换 X 型沸石为催化剂时,葡萄糖的转化率为 23%,果糖选择性为 80%(表 2)。在连续操作过程中,离子交换型沸石具备较高的催化稳定性。LIMA 等^[28]以水为溶剂,研究了 Na-X、Na-ETS-10、K-ETS-10、Na, K-ETS-10、ETS-4、AM-4、AV-1、AV-2、TOB 等固体碱催化剂在葡萄糖化学催化异构为果糖过程中的活性,结果发现以 ETS-4 为催化剂时,果糖产率最高,可达 39%(表 2)。

水滑石是一种层柱状双金属氢氧化物,其组成通式为 $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2]_{A_x/n}^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$,其中 A^{n-} 表示层间可交换的阴离子,其结构非常类似于水镁石^[31]。水滑石的组成具有可调节性,其典型的化学组成是 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,以半径相似的二价或三价阳离子(如 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+})同晶取代 Mg^{2+} 和 Al^{3+} ,或以其他阴离子取代 CO_3^{2-} ,形成所谓的类水滑石^[32]。碱性是水滑石最基本的性质,这是由于水滑石层面上含有较多的羟基,此外当层间的阴离子为弱酸时,由于其水解,也会呈现出碱性^[33]。

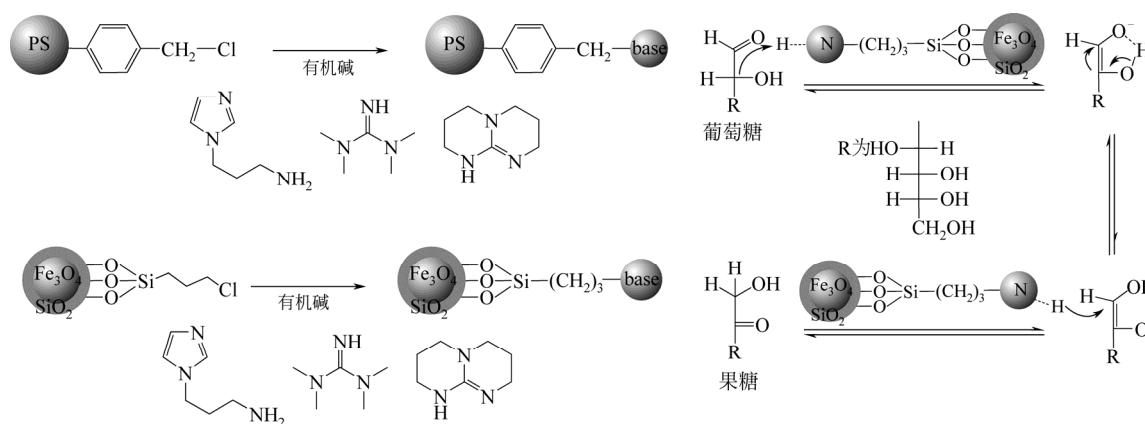
因此,水滑石能高效地催化葡萄糖异构化制备果糖,DELIDOVICH 等^[29]以 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂,研究了葡萄糖到果糖的异构化过程,获得了 30%的果糖产率(表 2)。研究中发现:反应过程中水滑石的镁离子易流失,导致催化剂活性下降,不过,值得注意的是,对水滑石进行煅烧和再水合处理后可恢复水滑石的催化活性^[29,34]。为解决果糖在碱催化条件下分解与重聚的问题,OHARA 等^[35]将 Mg-Al 水滑石和酸性催化剂大孔树脂 Amberlyst-15 相结合,同时催化葡萄糖异构和果糖脱水,结果发现在这酸碱催化剂的协同作用下,葡萄糖转化为 HMF 的收率可达 41%,并成功地减少了胡敏素等副产物。与沸石分子筛催化剂相似,以水滑石为催化剂催化葡萄糖异构制备果糖时,果糖选择性明显优于无机碱。当以水滑石 $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{CO}_3)_{x/2} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂时,反应产物中能检测到的副产物主要有二羟基丙酮、甘油醛、羟乙醛和乳酸^[29,34]。

金属氧化物固体碱主要包括碱金属和碱土金属氧化物,其碱性中心主要来源于带负电的晶格氧和表面吸附水后产生的羟基^[36]。传统观点认为,碱催化剂有利于催化异构化反应,酸催化剂有利于催化脱水反应。由于金属氧化物兼具酸性位和碱性位,因此常被用于催化葡萄糖异构和脱水反应。KITAJIMA 等^[30]以水为溶剂,研究了 TiO_2 、 ZrO_2 、 CaO/ZrO_2 、 $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ 等金属氧化物催化剂在葡萄糖催化异构制备果糖过程中的活性,结果发现,当以 CaO/ZrO_2 为催化剂,在 160 °C 反应 15min 条件下,葡萄糖转化率和果糖选择性分别为 30%和 70%(表 2)。

YANG 等^[37]基于有机碱良好的催化活性及难与产物分离的技术难点,通过对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 核壳催化剂表面 SiO_2 的化学修饰,成功地制备了如图 3 所示 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-API}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPD}$ 和

表 2 文献中报道的固体碱催化剂催化葡萄糖异构制备果糖

催化剂	溶剂	反应温度/°C	反应时间/min	产率/%	选择性/%	参考文献
NaX	H ₂ O	95	—	17	86	[27]
KX	H ₂ O	95	—	18	80	[27]
EST-4	H ₂ O	100	120	39	84	[28]
$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	H ₂ O	110	240	30	89	[29]
CaO/ZrO	H ₂ O	160	15	21	70	[30]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMG}$	H ₂ O	120	60	25	54	[37]
NaAlO ₂	H ₂ O	55	180	41	70	[38]
NaAlO ₂	DMSO, PG, H ₂ O	55	180	49	72	[38]
ZrC	H ₂ O	120	20	34	76	[39]

图 3 磁性固体碱催化剂及其催化葡萄糖异构过程机理^[37]

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMG}$ 负载型碱性材料,并将其用于葡萄糖的化学催化异构过程。发现磁性有机碱催化剂能解决液体碱催化剂难以回收的问题,优化的实验条件下(120 °C 反应 1h),果糖产率可达 25%(表 2)。机理研究表明:嫁接到核壳材料表面的氨基中的 N 元素起到了碱的作用,为该催化剂的催化活性中心,在此基础上,他们对磁性材料催化葡萄糖异构过程机理进行了研究(图 3)。

此外, NaAlO_2 和 ZrC 等非均相碱催化剂也被运用于催化葡萄糖异构研究。DESPAX 等^[38]研究了 NaAlO_2 在混合溶剂(DMSO:PG:水=2:5:3)中催化葡萄糖异构制备果糖的活性,55 °C 反应 3h 的条件下,果糖的产率和选择性分别为 49%和 72%(表 2)。SON 等^[39]研究了 ZrC 为催化剂,以水为溶剂催化葡萄糖异构制备果糖的反应,120 °C 反应 20min 的条件下,果糖产率和选择性分别为 34%和 76%(表 2)。

固体碱催化剂虽然能解决与产物分离困难的难题,但其水热稳定性差,在循环使用过程中催化活性不断下降^[27-29]。其中,水滑石的催化活性可通过煅烧和再水合处理得以恢复^[29,34],但复杂的再生操作在一定程度上提高了催化剂的使用成本。因此,开发新型高活性、水热稳定的固体碱催化剂用于催化葡萄糖异构过程的研究必将会受到越来越多的关注。

1.3 金属盐催化剂

以 Brønsted 酸为催化剂,催化葡萄糖异构制备果糖,果糖的产率极低^[40],向体系中加入金属盐则能很好地催化葡萄糖异构反应。金属盐催化剂不仅能催化葡萄糖异构反应,还能催化果糖脱水反应生成 HMF,因此以金属盐催化葡萄糖异构的研究多于 Brønsted 酸的研究。

TANG 等^[41]以水为溶剂,研究了 AlCl_3 、 CrCl_3

或 SnCl_4 等金属盐催化剂在葡萄糖催化异构为果糖过程中的活性(表 3),结果发现以 AlCl_3 为催化剂时,葡萄糖转化率和果糖产率分别为 31.8%和 26.3%。研究表明, AlCl_3 部分水解产生的 $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{aq})]^+$ 离子催化葡萄糖异构反应,其过程如图 4 所示^[41]。

表 3 金属盐催化剂催化葡萄糖异构制备果糖^[41]

催化剂	溶剂	反应温度/°C	反应时间/h	产率/%	选择性/%
CrCl_3	水	120	3	25.4	48.6
AlCl_3	水	120	3	26.3	82.7
SnCl_4	水	120	3	4.7	26

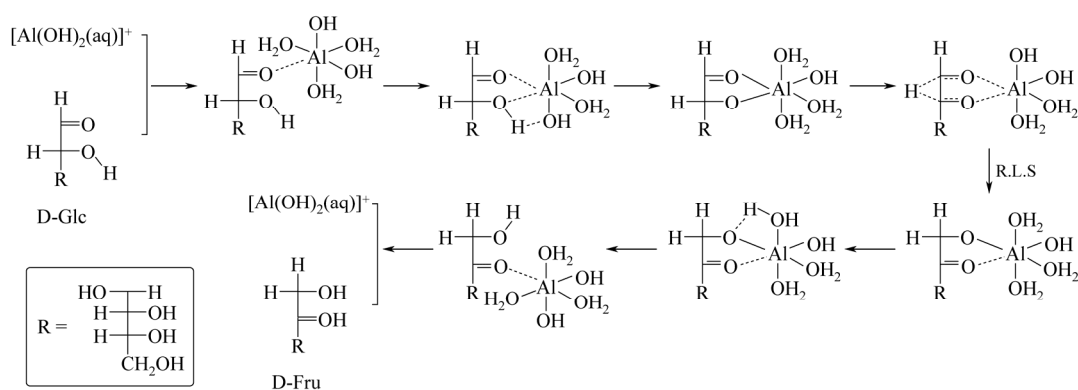
研究表明, AlCl_3 等金属盐催化剂不仅能高效地催化葡萄糖异构反应,还能有效地催化果糖脱水反应,生成 HMF 等平台化合物。在水/四氢呋喃双相体系中,以 AlCl_3 为催化剂,葡萄糖在 160 °C 反应 10min 的条件下,5-羟甲基糠醛产率高达 61%^[42]。

葡萄糖具有较高的极性且在有机溶剂中的溶解度较低,故葡萄糖异构反应通常以水为溶剂。然而, AlCl_3 、 CrCl_3 等金属盐在水中易发生水解反应,导致其异构活性和稳定性低^[43]。为了提高 Lewis 酸催化剂催化葡萄糖异构反应活性,应致力于开发更加高效且水热稳定的 Lewis 酸催化体系。

1.4 分子筛催化剂

分子筛具备特定的孔道结构,往往对特定的反应具有较高的选择性,因此也被广泛运用于催化葡萄糖化学异构制备果糖的过程^[44-48]。

锡掺杂的大孔沸石 Sn-Beta 是有机催化反应中广泛研究的一类催化剂,研究表明,Sn-Beta 对甘油醛的异构化反应具备很好的催化效果^[44],因此其也常被用于催化葡萄糖异构反应。例如,MOLINER 等^[45]发现:当以 Sn-Beta 为催化剂时,葡萄糖在

图4 AlCl_3 催化葡萄糖异构生成果糖的过程^[41]

110 反应30min条件下,果糖的产率达31%(表4),且催化剂可实现多次循环使用。他们认为,四配位 Sn^{4+} 金属阳离子可以和有机物羰基发生配位作用,因此对醛酮异构具备较好的催化作用。LIU等^[46]以Sn-Beta为催化剂,探究了溶剂对葡萄糖异构化制备果糖的影响,研究表明,以水为溶剂,果糖的产率最高为43%(表4);以水和1-丁基-3-甲基咪唑氯盐([BMIm]Cl)离子液体同时作溶剂时,随着[BMIm]Cl含量的提高,葡萄糖转化率和果糖产率明显下降。他们推断:离子液体的阴离子与Sn-Beta的活性中心发生了配位作用,这种配位作用是催化剂活性降低的主要原因。

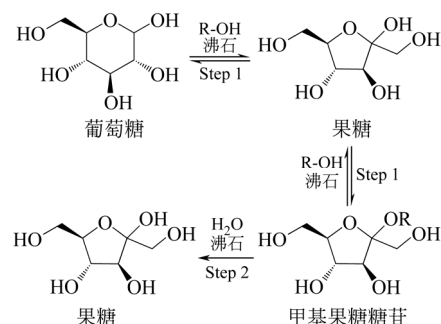
此外,Ti-Beta分子筛也能高效地催化葡萄糖异构过程,例如,GOUNDER等^[47]的研究结果表明:以Ti-Beta为催化剂,在100℃反应2h的条件下催化葡萄糖异构反应,当溶剂为水时,主产物为果糖,果糖的产率和选择性分别为11%和61%,当以甲醇为溶剂时,主产物则为山梨糖,山梨糖的产率和选择性分别为12%和33%,同时副产8%果糖(表4)。

然而,有研究表明,甲醇易与果糖形成糖苷而难与葡萄糖形成糖苷^[48],因此,利用糖苷化反应可以强化葡萄糖化学异构化反应。SARAVANMURUGAN等^[49]研究了以沸石分子筛为催化剂,两步法催化葡萄糖异构化制备果糖。第一步以甲醇为溶剂,葡萄糖异构为果糖并进一步反应生成甲基果糖糖苷,第二步以水为溶剂,甲基果糖糖苷水解释放出果糖,其过程如图5所示。以Si/Al比为6的H-USY为催化剂,葡萄糖在120℃反应1h的条件下,果糖产率高达55%(表4)。在甲醇溶剂中,分子筛的B酸中心和L酸中心协同作用,使得该过程在较低的温度下能取得极高的果糖产率,若升高反应温度,则可一步生成一种重要的工业化学品——乙酰丙酸甲酯。

表4 文献中报道的分子筛催化剂催化葡萄糖异构制备果糖

催化剂	溶剂	反应温度 / /	反应时间 / /h	产率 / /%	选择性 / /%	参考 文献
Sn-Beta	H_2O	110	3	31	57	[45]
Sn-Beta	H_2O	120	1	46	70	[46]
Sn-Al-Beta	H_2O	120	1	43	65	[46]
Sn-B-Beta	H_2O	120	1	43	66	[46]
Ti-Beta	H_2O	100	2	11	61	[46]
Ti-Beta	CH_3OH	100	2	8	22	[47]
H-USY	$\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$	120	1	55	76	[49]

第一步以甲醇为溶剂,第二步以水为溶剂。

图5 分子筛两步法催化葡萄糖异构生成果糖的过程^[49]

2 催化新材料

2.1 金属有机骨架材料(MOFs)

MOFs是一种新型的有机-无机杂化材料,由氧、氮等多齿有机配体与无机金属离子以配位作用自组装形成的一类具有超分子微孔结构的类沸石新材料;其具备优秀的表面特性及多种多样的结构特性,因此在气体存储、选择性吸附与分离、医药、催化等领域具备广阔的应用前景^[50]。

在MOFs制备过程中,金属离子或金属簇能够与溶剂分子或者添加的调节剂配位,经过简单的配

位活化处理(如加热、抽真空、溶剂置换等处理),配位分子被除去,暴露出配位不饱和的金属离子或金属簇。配位不饱和的金属节点可能呈现 Lewis 酸性,因此 MOFs 材料可直接作为 Lewis 酸催化剂催化葡萄糖异构反应。例如,AKIYAMA 等^[51]以 MIL-101 为催化剂,葡萄糖在 100 °C 反应 24h 的条件下,果糖的产率为 12.6%。当在配体上引入氨基或乙基等供电子基团时,金属离子的 Lewis 酸性降低,催化活性降低;当在配体上引入硝基或磺酸基等吸电子基团时,金属离子 Lewis 酸性增强,催化活性增强,这表明催化活性主要取决于金属离子的 Lewis 酸性,当苯环上引入的基团为磺酸基时,果糖的产率高达 21.6%。

磺酸功能化的 MOFs 同时具备 Lewis 酸性和 Brønsted 酸性,可同时用于催化葡萄糖异构和脱水反应。苏叶等^[52]研究了磺酸功能化 MIL-101 催化葡萄糖制备 HMF,其中具有 Lewis 酸性的铬离子催化葡萄糖异构制备果糖,具有 Brønsted 酸性的一SO₃H 催化果糖脱水制备 HMF。以 MIL-101-HSO₃ 为催化剂,葡萄糖在 150 °C 反应 2h 的条件下,HMF 产率和选择性分别为 46%和 47.15%。

2.2 离子液体及类离子液体催化剂

离子液体是一类在低温 (< 100 °C) 条件下呈液态且完全由离子组成的盐类^[53]。近年来,离子液体作为一种绿色溶剂、催化剂或催化剂载体在催化和有机反应中发挥了重要的作用。离子液体对生物大分子具有很好的溶解性能,因此,近年来有关离子液体介质中生物质及其组分(纤维素、半纤维素及木质素)的高效转化、离子液体或类离子液体催化葡萄糖异构制备果糖的过程受到了广泛关注^[54-55]。

ZHAO 等^[54]在研究离子液体[EMIm]Cl 中金属氯化物催化葡萄糖制备 HMF 的过程中发现:100 °C 反应 3h 的条件下,CrCl₂和[EMIm]Cl 能形成一种离子液体/金属氯化物复合物[EMIm]CrCl₃,该化合物的阴离子[CrCl₃]⁻能高效催化葡萄糖异构生成果糖以及果糖进一步脱水生成 HMF 的过程(图 6)。优化的实验条件下,可获得 70%的 HMF 的收率。

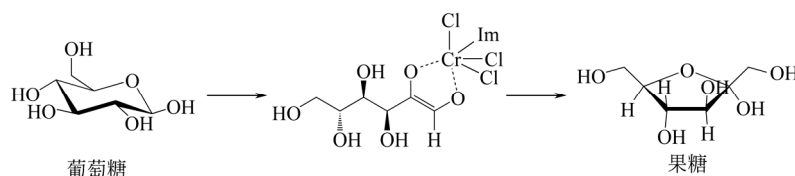


图 6 [EMIm]CrCl₃ 催化葡萄糖异构过程

陶芙蓉等^[55]在研究以离子液体[BSO₃HMIIm]HSO₄和金属氯化物为催化剂催化纤维素水解的过程中发现:150 °C 反应 5h 条件下,FeCl₃和[BSO₃HMIIm]HSO₄之间存在相互作用,配位形成一种亚稳态的配合物[FeCl₃(SO₄)_n]²ⁿ⁻,且[FeCl₃(SO₄)_n]²ⁿ⁻在异构化作用中起着重要作用,由于具备优异的催化异构活性,HMF 产率可达 37.48%。

3 葡萄糖异构化机理

葡萄糖的异构过程作为生物质转化的重要环节,其催化剂种类繁多,但是按照其活性机理划分,则主要分为碱催化机理、Brønsted 酸催化机理和 Lewis 酸催化机理。葡萄糖碱催化异构过程的研究远远早于酸催化过程,且葡萄糖异构化效果更加明显,因此,有关葡萄糖碱催化异构制备果糖的过程机理研究较为深入。Brønsted 酸催化葡萄糖异构过程效率较低,因此关于其催化机理的研究也相对较少。近年来的研究表明,Lewis 酸催化剂不仅能很好地催化葡萄糖异构过程,还能进一步催化果糖脱水过程,因此 Lewis 酸催化葡萄糖异构的机理受到了广泛的关注。

3.1 碱催化机理

均相 Brønsted 碱催化剂和固体碱催化剂均能高效地催化葡萄糖异构制备果糖,因此关于碱催化剂催化葡萄糖异构的机理研究较为广泛。通常认为,碱催化剂催化葡萄糖异构制备果糖的反应遵循 Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein 机理^[18]。

在水溶液中,葡萄糖同时存在环状结构和链状结构,两种结构的葡萄糖可相互转化,然而自然条件下链状葡萄糖含量极低。当碱催化剂存在时,葡萄糖首先发生开环作用生成链状葡萄糖,链状葡萄糖经过质子转移过程生成链状果糖,链状果糖发生闭环作用生成果糖。其中质子转移过程如下:链状葡萄糖的 α-羰基碳去质子化形成 1,2-烯二醇式中间体,质子由 C-2 向 C-1 转移,同时由 O-2 向 O-1 转移,形成果糖,具体过程如图 7 所示。

ROMÁN-LESHKOV 等^[56]采用同位素示踪法对 NaOH 催化葡萄糖异构制备果糖的机理进行了研究,

验证了 Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein 反应机理，并指出葡萄糖 C-2 位的氢在异构过程中发挥极大的作用。TESSONNIER 等^[20, 57]研究了有机碱催化葡萄糖异构制备果糖机理，首先采用紫外可见分光光度法验证了中间体 1,2-烯二醇式的存在，随后通过原位核磁等先进表征手段对反应过程进行研究，其研究结果进一步证实了上述反应机理。YANG 等^[21, 37]采用二维核磁等表征手段对葡萄糖异构机理进行了研究，发现非均相有机碱和碱性氨基酸等碱性催化剂催化葡萄糖异构均遵循上述反应机理，并提出葡萄糖 C-2 位去质子化过程为该反应的速度控制步骤。

3.2 酸催化机理

均相 Lewis 酸催化剂（如 $AlCl_3$ 、 $CrCl_3$ 、 $SnCl_4$ 等）和非均相 Lewis 酸催化剂（如 Sn-Beta 分子筛）均能高效地催化葡萄糖异构制备果糖，当前有大量关于其机理的研究工作的报道。Lewis 酸催化剂催

化机理与 Brønsted 碱不同之处在于：Lewis 酸催化剂催化过程为氢转移过程，而 Brønsted 碱则为质子转移过程^[56]。

当 Lewis 酸催化剂存在时，葡萄糖首先发生开环作用生成链状葡萄糖，链状葡萄糖经过氢转移过程生成链状果糖，链状果糖发生闭环作用生成果糖。其中氢转移过程如下：首先，Lewis 酸中心与葡萄糖分子的羰基和 α -羟基发生强相互作用形成五元环螯合物，随后，氢由 C-2 向 C-1 的转移，生成链状果糖，具体过程如图 8 所示。

TANG 等^[41]研究 $AlCl_3$ 催化葡萄糖异构制备果糖过程中，提出 $AlCl_3$ 部分水解产生的 $[Al(OH)_2(aq)]^+$ 阳离子起主要的催化异构作用，且葡萄糖反应过程遵循氢转移机理。ROMÁN-LESHKOV 等^[56]采用同位素示踪法对 Sn-Beta 催化葡萄糖异构制备果糖的机理进行了研究，同样发现该过程中葡萄糖异构为氢转移过程。LI 等^[58]研究了不同含 Sn 沸石催化剂

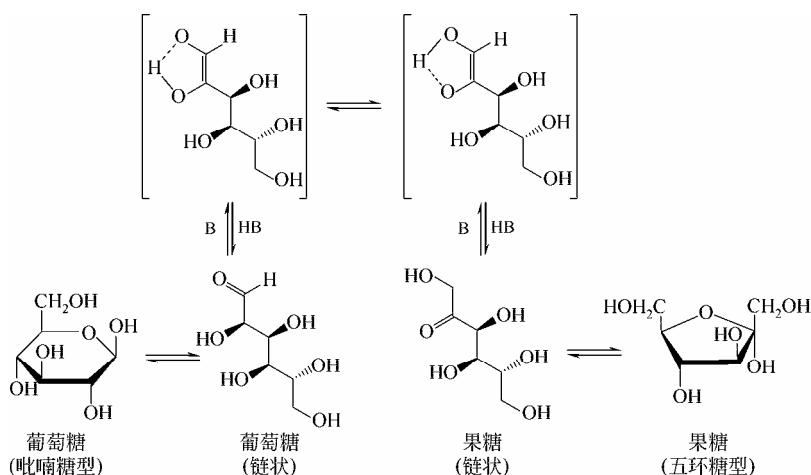


图 7 碱催化葡萄糖异构制备果糖反应机理

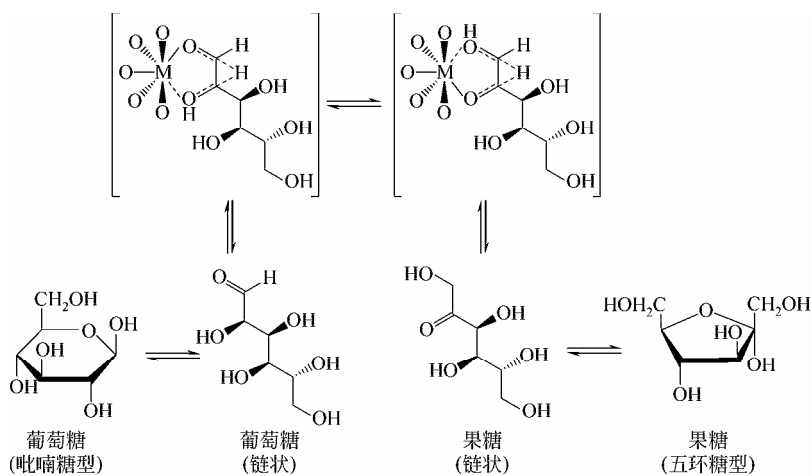
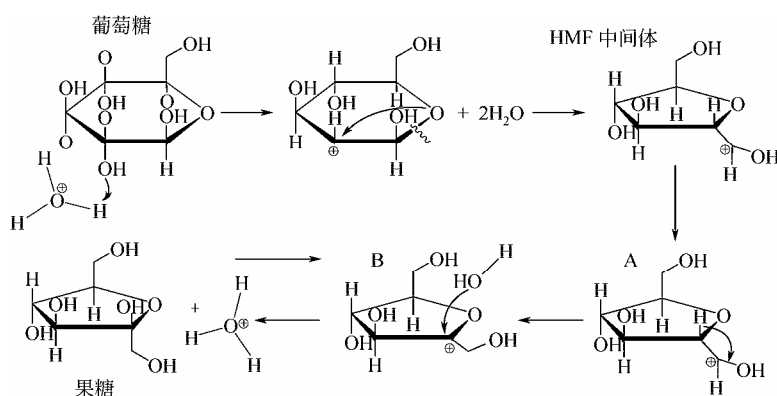


图 8 Lewis 酸催化葡萄糖异构制备果糖反应机理

图 9 Brønsted 酸催化葡萄糖异构生成果糖的过程^[59]

催化葡萄糖异构的机理，结果发现：葡萄糖异构过程为氢转移过程且反应机理与上述机理相同，其中锡硅分子筛 Sn-MWW 具备最佳的催化异构活性，这是因为桥接羟基和 Sn 活性位的相互作用降低了氢转移的反应能垒。

QIAN 等^[59-60]还研究了 Brønsted 酸催化葡萄糖异构过程，采用 Car-Parrinello molecular dynamics (CPMD) 配合 metadynamics (MTD) 模拟的方法对其机理进行了研究，发现：以 Brønsted 酸为催化剂催化葡萄糖异构过程为环状异构机理，首先葡萄糖 C-2-OH 的质子化，随后氢负离子从生成的中间产物呋喃糖醛的 C-2 位转移至 C-1 位，而 C-2 位的碳正离子紧接着发生再水合反应，最后生成果糖，具体过程如图 9 所示。

4 结论与展望

综上所述，葡萄糖高效化学异构制备果糖的研究是可再生的生物质高值化利用工业和食品工业中的重要过程，有关葡萄糖催化异构过程的研究对于促进我国的可持续发展，缓解当前严重的资源与能源危机具有十分重要的意义，近年来，相关研究也得到了科研界和工业界的高度重视，并在如何获得更高的果糖收率和选择性方面进行了大量的探索，获得了一定的进展。但也需在以下方面进行更深入的研究。

(1) 从技术上来说，针对当前葡萄糖异构效率仍有待提高、果糖与反应物及催化剂难分离的技术难点，设计新型催化材料、催化体系以及系列串联过程的耦合与强化（例如系列基于界面强化与分离效应的微乳液反应器等），实现葡萄糖的高效异构与产物的原位分离是未来研究的重要方向。

(2) 从科学上讲，采用新型研究手段（例如

二维核磁，原位核磁，计算机模拟等），通过对葡萄糖异构反应动力学和反应机理的研究，明确其异构过程的主要化学键的活化与断裂行为，可指导新型催化剂与催化过程的设计，成为本领域的重要研究方向。

总之，作为生物质利用制备高品质化学品和高品位生物燃料过程中至关重要的步骤，葡萄糖化学催化异构过程与机理研究对于生物质能等可再生资源的高值化利用具有重要参考意义。

参考文献

- [1] RACKEMANN D W, DOHERTY W O S. The conversion of lignocellulosics to levulinic acid[J]. *Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr*, 2011, 5 (2): 198-214.
- [2] VAN PUTTEN R J, VAN DER WAAL J C, DE JONG E, et al. Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources[J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113 (3): 1499-1597.
- [3] 姜楠, 齐威, 黄仁亮, 等. 生物质制备 5-羟甲基糠醛的研究进展[J]. *化工进展*, 2011, 30 (9): 1937-1945.
JIANG N, QI W, HUANG R L, et al. Research progress of synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from biomass[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2011, 30 (9): 1937-1945.
- [4] 彭红, 刘玉环, 张锦胜, 等. 生物质生产乙酰丙酸研究进展[J]. *化工进展*, 2009, 28 (12): 2237-2241.
PENG H, LIU Y H, ZHANG J S, et al. Progress in production of levulinic and from biomass[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2009, 28 (12): 2237-2241.
- [5] BINDER J B, RAINES R T. Simple chemical transformation of lignocellulosic biomass into furans for fuels and chemicals[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131 (5): 1979-1985.
- [6] LI C Z, ZHANG Z H, ZHAO Z B K. Direct conversion of glucose and cellulose to 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid under microwave irradiation[J]. *Tetrahedron Letters*, 2009, 50 (38): 5403-5405.
- [7] MA H, WANG F R, YU Y H, et al. Autocatalytic production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose-based carbohydrates in a biphasic system and its purification[J]. *Industrial & Engineering*

- Chemistry Research, 2015, 54 (10): 2657-2666.
- [8] QI X H, WATANABE M, AIDA T M, et al. Catalytic conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural in hot compressed water by microwave heating[J]. Catalysis Communications, 2008, 9 (13): 2244-2249.
- [9] CRANE R K. Intestinal absorption of sugars[J]. Physiological Reviews, 1960, 40 (4): 789-825.
- [10] CRAPO P A, OLEFSKY J M. Fructose-its characteristics, physiology, and metabolism[J]. Nutrition Today, 1980, 15 (4): 10-15.
- [11] PALAZZ E, CONVERTI A. Generalized linearization of kinetics of glucose isomerization to fructose by immobilized glucose isomerase[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1999, 63 (3): 273-284.
- [12] BUCHHOLZ K, SEIBEL J. Industrial carbohydrate biotransformations[J]. Carbohydrate Research, 2008, 343 (12): 1966-1979.
- [13] 马清泉, 黄友梅, 刘文圣, 等. 用金属离子处理多孔 Al_2O_3 载体对葡萄糖异构酶固载化的影响[J]. 分子催化, 1991, 5(2): 178-183. MA Q Q, HUANG Y M, LIU W S, et al. Effect of pretreating Al_2O_3 support with metal ions on the immobilization of glucose isomerase[J]. Journal of Molecular Catalysis, 1991, 5(2): 178-183.
- [14] BHOSALE S H, RAO M B, DESHPANDE V V. Molecular and industrial aspects of glucose isomerase[J]. Microbiological Reviews, 1996, 60 (2): 280-300.
- [15] DE BRUYN C, VAN EKENSTEIN W A. Action des alcalis sur les sucres. Transformation réciproque des uns dans les autres des sucres glucose, fructose et mannose[J]. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1895, 14 (7): 203-216.
- [16] KNILL C J, KENNEDY J F. Degradation of cellulose under alkaline conditions[J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 51 (3): 281-300.
- [17] YANG B Y, MONTGOMERY R. Alkaline degradation of glucose: effect of initial concentration of reactants[J]. Carbohydrate Research, 1996, 280 (1): 27-45.
- [18] DE BRUIJN J M, KIEBOOM A P G, VAN BEKKUM H. Alkaline degradation of monosaccharides Part I. A mechanistic picture[J]. Starch - Stärke, 1987, 39 (1): 23-28.
- [19] DE BRUIJN J M, KIEBOOM A P G, VAN BEKKUM H. Alkaline degradation of monosaccharides: kinetics of the alkaline isomerization and degradation of monosaccharides[J]. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1987, 106 (2): 35-43.
- [20] LIU C, CARRAHER J M, SWEDBERG J L, et al. Selective base-catalyzed isomerization of glucose to fructose[J]. ACS Catalysis, 2014, 4 (12): 4295-4298.
- [21] YANG Q, SHERBAHN M, RUNGE T. Basic amino acids as green catalysts for isomerization of glucose to fructose in water[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4 (6): 3526-3534.
- [22] RENDLEMAN J A, HODGE J E. Complexes of carbohydrates with aluminate ion. Aldose-ketose interconversion on anion-exchange resin (aluminate and hydroxide forms)[J]. Carbohydrate Research, 1979, 75: 83-99.
- [23] VAN DEN BERG R, PETER J A, VAN BEKKUM H. The structure and (local) stability constants of borate esters of mono- and di-saccharides as studied by ^{11}B and ^{13}C NMR spectroscopy[J]. Carbohydrate Research, 1994, 253: 1-12.
- [24] MENDICINO J F. Effect of borate on the alkali-catalyzed isomerization of sugars[J]. Journal of the American Chemical Society, 1960, 82 (18): 4975-4979.
- [25] DELIDOVICH I, PALKOVITS R. Fructose production via extraction-assisted isomerization of glucose catalyzed by phosphates[J]. Green Chemistry, 2016, 18 (21): 5822-5830.
- [26] 陈志明, 陶克毅. 固体碱催化剂的研究进展[J]. 化工进展, 1994, 13 (2): 18-25. CHEN Z M, TAO K Y. Research advancement of solid basic catalysts[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 1994, 13 (2): 18-25.
- [27] MOREAU C, DURAND R, ROUX A, et al. Isomerization of glucose into fructose in the presence of cation-exchanged zeolites and hydrotalcites[J]. Applied Catalysis A: General, 2000, 193 (1): 257-264.
- [28] LIMA S, DIAS A S, LIN Z, et al. Isomerization of D-glucose to D-fructose over metallosilicate solid bases[J]. Applied Catalysis A: General, 2008, 339 (1): 21-27.
- [29] DELIDOVICH I, PALKOVITS R. Structure-performance correlations of Mg-Al hydrotalcite catalysts for the isomerization of glucose into fructose[J]. Journal of Catalysis, 2015, 327: 1-9.
- [30] KITAJIMA H, HIGASHINO Y, MATSUDA S, et al. Isomerization of glucose at hydrothermal condition with TiO_2 , ZrO_2 , CaO/ZrO_2 or $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ [J]. Catalysis Today, 2016, 274: 67-72.
- [31] 李冰杰, 史秀锋, 刘秀芳, 等. ZnAl 水滑石负载钨催化剂的制备及催化性能[J]. 化工进展, 2014, 33 (10): 2661-2664. LIU B J, SHI X F, LIU X F, et al. Preparation of hydrotalcite-supported palladium catalysts and their catalytic performances[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33 (10): 2661-2664.
- [32] CHIBWE K, JONES W. Intercalation of organic and inorganic anions into layered double hydroxides[J]. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1989, 14: 926-927.
- [33] MCKENZIE A L, FISHEL C T, DAVIS R J. Investigation of the surface structure and basic properties of calcined hydrotalcites[J]. Journal of Catalysis, 1992, 138 (2): 547-561.
- [34] DELIDOVICH I, PALKOVITS R. Catalytic activity and stability of hydrophobic Mg-Al hydrotalcites in the continuous aqueous-phase isomerization of glucose into fructose[J]. Catalysis Science & Technology, 2014, 4 (12): 4322-4329.
- [35] OHARA M, TAKAGAKI A, NISHIMURA S, et al. Syntheses of 5-hydroxymethylfurfural and levoglucosan by selective dehydration of glucose using solid acid and base catalysts[J]. Applied Catalysis A-General, 2010, 383 (1/2): 149-155.
- [36] COLUCCIA S, BOCCUZZI F, GHIOTTI G, et al. Infrared study of hydrogen adsorption on MgO, CaO and SrO. Possible mechanism in promoting O formation[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1982, 78 (7): 2111-2119.
- [37] YANG Q, ZHOU S, RUNGE T. Magnetically separable base catalysts for isomerization of glucose to fructose[J]. Journal of Catalysis, 2015, 330: 474-484.
- [38] DESPAX S, ESTRINE B, HOFFMANN N, et al. Isomerization of D-glucose into D-fructose with a heterogeneous catalyst in organic solvents[J]. Catalysis Communications, 2013, 39: 35-38.
- [39] SON P A, NISHIMURA S, EBITANI K. Preparation of zirconium carbonate as water-tolerant solid base catalyst for glucose isomerization and one-pot synthesis of levulinic acid with solid acid

- catalyst[J]. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 2014, 111 (1): 183-197.
- [40] HARRIS D W, FEATHER M S. Evidence for a C-2 C-1 intramolecular hydrogen-transfer during the acid-catalyzed isomerization of D-glucose to D-fructose ag[J]. *Carbohydrate Research*, 1973, 30 (2): 359-365.
- [41] TANG J, GUO X, ZHU L, et al. Mechanistic study of glucose-to-fructose Isomerization in water catalyzed by $[Al(OH)_2(aq)]^+$ [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5 (9): 5097-5103.
- [42] YANG Y, HU C W, ABU-OMAR M M. Conversion of carbohydrates and lignocellulosic biomass into 5-hydroxymethylfurfural using $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ catalyst in a biphasic solvent system[J]. *Green Chemistry*, 2012, 14 (2): 509-513.
- [43] ROMAN-LESHKOV Y, DAVIS M E. Activation of carbonyl-containing molecules with solid Lewis acids in aqueous media[J]. *ACS Catalysis*, 2011, 1 (11): 1566-1580.
- [44] TAAMING E, SARAVANAMURUGAN S, HOLM M S, et al. Zeolite-catalyzed isomerization of triose sugars[J]. *ChemSusChem*, 2009, 2 (7): 625-627.
- [45] MOLINER M, ROMAN-LESHKOV Y, DAVIS M E. Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2010, 107 (14): 6164-6168.
- [46] LIU M, JIA S, LI C, et al. Facile preparation of Sn- β zeolites by post-synthesis (isomorphous substitution) method for isomerization of glucose to fructose[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(5): 723-732.
- [47] GOUNDER R, DAVIS M E. Titanium-beta zeolites catalyze the stereospecific isomerization of D-Glucose to L-Sorbose via intramolecular C5-C1 hydride shift[J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3 (7): 1469-1476.
- [48] 李腾, 刘玥, 刘海超. 甲醇中 H-Beta 分子筛高效催化葡萄糖异构反应[C]//中国化学会第 29 届学术年会, 北京, 2014.
LI T, LIU Y, LIU H C. Efficient isomerization of glucose catalyzed by H-Beta in methanol[C]//The 29 Annual Meeting of the Chinese Chemical Society, Beijing, 2014.
- [49] SARAVANAMURUGAN S, PANIAGUA M, MELERO J A, et al. Efficient isomerization of glucose to fructose over zeolites in consecutive reactions in alcohol and aqueous media[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135 (14): 5246-5249.
- [50] MEEK S T, GREATHOUSE J A, ALLENGORF M D. Metal-organic frameworks: a rapidly growing class of versatile nanoporous materials[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23 (2): 249-67.
- [51] AKIYAMA G, MATSUDA R, SATO H, et al. Catalytic glucose isomerization by porous coordination polymers with open metal sites[J]. *Chemistry: An Asian Journal*, 2014, 9 (10): 2772-2777.
- [52] 苏叶, 鲍宗必, 张治国, 等. L 酸/B 酸可调的磷酸功能化 MIL-101 (Cr) 材料催化葡萄糖脱水制备 5-羟甲基糠醛[J]. *化工学报*, 2016, 67 (7): 2799-2807.
SU Y, BAO Z B, ZHANG Z G, et al. Sulfonic acid functionalized MIL-101(Cr) catalysts with tunable Lewis acid and Brønsted acid sites for glucose dehydration to 5-HMF[J]. *CIESC Journal*, 2016, 67 (7): 2799-2807.
- [53] 蒋平平, 李晓婷, 冷炎, 等. 离子液体制备及其化工应用进展[J]. *化工进展*, 2014, 33 (11): 2815-2828.
JIANG P P, LI X T, LENG Y, et al. Preparation and application of ionic liquids[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2014, 33 (11): 2815-2828.
- [54] ZHAO H, HOLLADAY J E, BROWN H, et al. Metal chlorides in ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural[J]. *Science*, 2007, 316 (5831): 1597-1600.
- [55] 陶芙蓉, 崔月芝, 庄辰, 等. 离子液体对锯末中纤维素的溶解及再生研究[J]. *分子催化*, 2013, 27 (5): 420-428.
TAO F R, CUI Y Z, ZHUANG C, et al. The dissolution and regeneration of cellulose in sawdust from ionic liquids [J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 2013, 27 (5): 420-428.
- [56] ROMÁN-LESHKOV Y, MOLINER M, LABINGER J A, et al. Mechanism of glucose isomerization using a solid Lewis acid catalyst in water[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49 (47): 8954-8957.
- [57] CATTACHER J M, FLEITMAN C N, TESSONNIER J P. Kinetic and mechanistic study of glucose isomerization using homogeneous organic Brønsted base catalysts in water[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5 (6): 3162-3173.
- [58] LI G, PIDKO E A, HENSEN E J M. Synergy between Lewis acid sites and hydroxyl groups for the isomerization of glucose to fructose over Sn-containing zeolites: a theoretical perspective[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4 (8): 2241-2250.
- [59] QIAN X H. Mechanisms and energetics for Brønsted acid-catalyzed glucose condensation, dehydration and isomerization reactions[J]. *Topics in Catalysis*, 2012, 55 (3/4): 218-226.
- [60] QIAN X H, WEI X F. Glucose isomerization to fructose from ab initio molecular dynamics simulations[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116 (35): 10898-10904.