

## NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH MUỐI KBr ĐẾN TỐC ĐỘ THỦY PHÂN GLYCOSIDE BẰNG HBr

Phan Duy Hưng

TS. Trường Đại học Lâm Nghiệp

### TÓM TẮT

Thủy phân gỗ nói riêng và thủy phân các hợp chất glycoside nói chung đã và đang được nghiên cứu áp dụng rộng rãi nhằm nâng cao hiệu quả sử dụng nguyên liệu. Thủy phân glycoside trong môi trường a-xít đã được áp dụng trong công nghiệp thủy phân gỗ để sản xuất các sản phẩm biofuel, dược phẩm, và các sản phẩm khác. Tìm kiếm các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ thủy phân glycoside từ đó đưa ra các giải pháp nâng cao hiệu suất thủy phân là mục tiêu đang được quan tâm trên thế giới. Việc nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ KBr (0,0; 0,1; 0,2 mol/l) đến tốc độ thủy phân glycoside mà đại diện là Methyl  $\alpha$ -D-glucopyranoside (MGP $\alpha$ ) và Methyl  $\beta$ -D-glucopyranoside (MGP $\beta$ ) trong môi trường hydrobromic a-xít HBr 0,2 mol/l đã được tác giả công bố [12]. Trong bài báo này, kết quả nghiên cứu về khả năng hoà tan của tinh thể KBr trong môi trường a-xít HBr 0,2 mol/l ở nhiệt độ 25<sup>o</sup>C và 85<sup>o</sup>C được xác định. Trên cơ sở đó, tốc độ thủy phân MGP $\alpha$  và MGP $\beta$  trong dung dịch a-xít HBr 0,2 mol/l với sự tham gia của KBr 0,4 mol/l đã được kiểm tra. Kết quả cho thấy rằng tốc độ thủy phân tăng lên rõ rệt.

**Từ khoá:** A-xít, glycoside, MGP, thủy phân.

### I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Glycoside là tên gọi chung cho các hợp chất hữu cơ được tạo thành bởi phản ứng giữa các phân tử đường dưới dạng các hemiacetal với các hợp chất chứa nhóm hydroxyl chẳng hạn như alcohol hoặc phenol. Theo thuật ngữ chuyên môn, một glycoside là một phân tử mà trong đó một nhóm đường liên kết thông qua anomeric carbon của nó với một nhóm khác bởi liên kết O-glycosidic. Các glycoside tồn tại dưới dạng pyranoside hoặc furanoside, trong đó mỗi dạng này có chứa hai đồng phân ( $\alpha$  và  $\beta$  glycoside). Rất nhiều thực vật cất giữ các hoá chất của chúng dưới dạng các glycoside không hoạt động, chẳng hạn như trong lignocelluloses. Nhiều glycoside thực vật được xem là nguồn tài nguyên quan trọng sử dụng cho các mục đích khác nhau như công nghiệp sản xuất nhiên liệu sinh học, dược phẩm, hoá chất.

Trong công nghiệp chế biến gỗ trên thế giới những năm gần đây, việc sử dụng hiệu quả nguồn nguyên liệu tái sinh như gỗ và phế liệu nông nghiệp giành được quan tâm sâu sắc. Chế biến gỗ không còn giới hạn trong việc sản xuất các sản phẩm mộc, ván nhân tạo, hay biến tính

gỗ mà được mở rộng hơn rất nhiều với sự trợ giúp của công nghiệp hoá học và hoá sinh để tạo ra các sản phẩm có giá trị thặng dư cao như nhiên liệu sinh học (bio-fuel, bio-ethanol) hoặc để tạo ra các hợp chất hoá học dùng trong công nghiệp hoá chất, dược phẩm, hay thậm chí cả trong công nghiệp điện tử. Đường hoá học, cellulose gel, ethanol,... là các sản phẩm có thể được tạo thành từ nguyên liệu có chứa lignocelluloses thông qua quá trình thủy phân các glycoside.

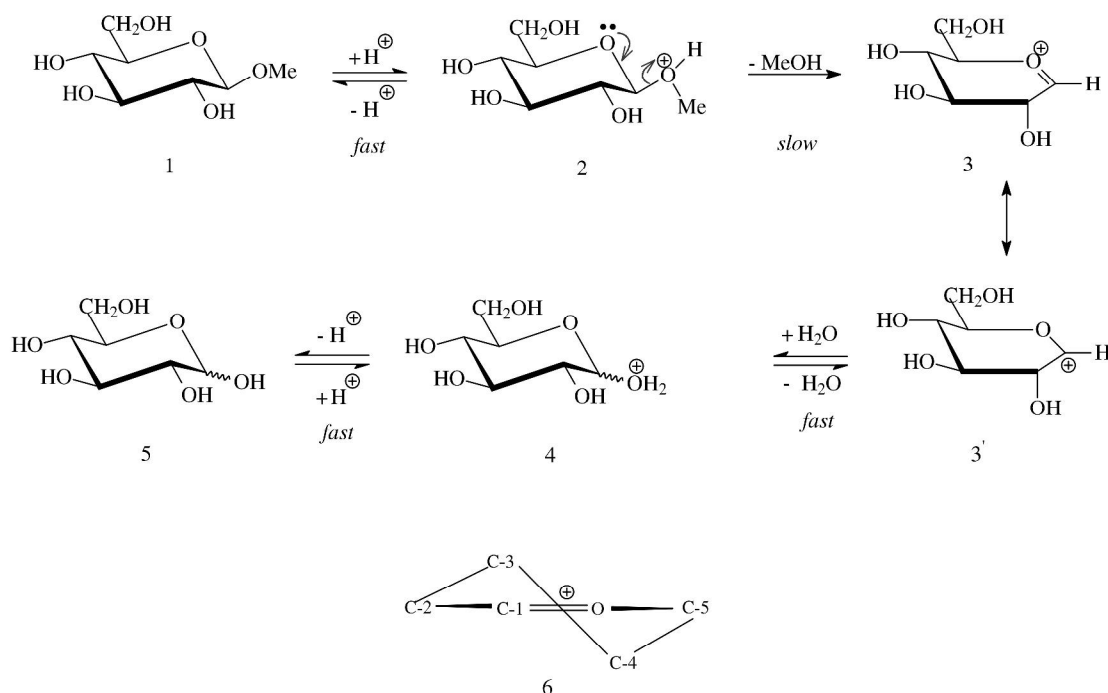
Quá trình thủy phân glycosides được thực hiện thông qua ba quá trình chính là: thủy phân bằng a-xít loãng, thủy phân bằng a-xít đặc và thủy phân bằng enzyme [3]. Mỗi quá trình đều có những ưu điểm và nhược điểm nhất định. Chẳng hạn với lignocellulose, hemicellulose có thể nhanh chóng bị thủy phân trong môi trường a-xít loãng trong điều kiện thường. Ngược lại, trong môi trường a-xít loãng, cellulose chỉ bị thủy phân ở nhiệt độ cao, 160-200<sup>o</sup>C [7], với nồng độ a-xít trong khoảng 2-5% [3,10]. Enzymes cũng có thể thủy phân các polysaccharide trong các nguyên liệu có chứa lignocellulose thành đường. Enzyme được sử dụng phổ biến trong sản xuất bio-ethanol hiện

nay bởi tính an toàn trong sử dụng, tuy nhiên, thời gian thủy phân rất dài so với quá trình thủy phân bằng a-xít. Trên thực tế công đoạn quan trọng và đắt đỏ nhất là loại bỏ lignin và thủy phân vùng kết tinh của cellulose. Nếu dùng thủy phân bằng enzyme, thời gian quá dài dẫn tới hiệu quả thấp.

Thủy phân glycoside bằng a-xít được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực nghiên cứu khoa học và công nghiệp. Mặc dù có những hạn chế nhất định so với thủy phân glycoside bằng enzyme như dư lượng a-xít sau khi sử dụng cần phải thu hồi và xử lý, nhưng thủy phân glycoside bằng a-xít có ưu điểm là thời gian phân ngắn, hiệu suất cao. Chính vì những ưu điểm của phương pháp thủy phân bằng a-xít, kết hợp với sự phát triển của công nghệ hiện nay có thể giải quyết hiệu quả việc thu hồi a-xít và hạn chế ảnh hưởng của nó đến môi trường, nên nó

đang được áp dụng nhiều trong công nghiệp. Việc tìm kiếm các giải pháp nâng cao hiệu quả thủy phân glycoside bằng a-xít đã và đang được nghiên cứu áp dụng. Một trong những giải pháp đó là nghiên cứu sử dụng các hoá chất có khả năng tăng hiệu quả quá trình thủy phân glycoside trong môi trường a-xít. Trong nghiên cứu này, sự ảnh hưởng của nồng độ muối KBr đến tốc độ thủy phân glycoside trong môi trường a-xít HBr sẽ kiểm tra. Kết quả nghiên cứu có thể là một trong những giải pháp làm tăng hiệu suất thủy phân glycoside trong môi trường a-xít loãng.

Cơ chế được thiết lập bởi Edward [6] và được biết tới rộng rãi ngày nay, ít nhất đối với hầu hết các glycopyranoside được thể hiện trong Hình 1. Đây là phản ứng theo cơ chế A-1, nước không tham gia vào phản ứng xác định định tốc độ thủy phân.



**Hình 1. Cơ chế phản ứng thủy phân glycoside bằng a-xít được thiết lập bởi Edward**

Trong đó β-D-glucopyranosides (MGPβ) (1) được sử dụng như một đại diện của glycoside.

Theo Hình 1, β-D-glucopyranoside (MGPβ) (1) trong môi trường a-xít được proton hoá bởi H<sup>+</sup> tại nguyên tử oxy trong liên kết O-glycosidic để tạo thành a-xít liên hợp

của MGPβ (conjugate acid of MGPβ) (2). Sau đó liên kết giữa oxy của O-glycosidic và anomeric carbon được tách ra để giải phóng một phân tử methanol (CH<sub>3</sub>OH) và đồng thời

tạo thành một ion dương mạch vòng (cyclic cation) (3), cation này hầu như tồn tại ở dạng cấu tạo nửa ghế (half-chair conformation) (3') hay (6). Vì H<sub>2</sub>O được sử dụng như một dung môi của dung dịch phản ứng nên ngay lập tức nó kết hợp với cation (3') để tạo ra phân tử đường bị proton hoá (4) rồi nhanh chóng giải phóng một proton (H<sup>+</sup>) (đã tham gia vào quá trình trong phản ứng tạo ra (2)) để tạo thành phân tử đường (5). Cơ chế này hiện nay được gọi là cơ chế vòng (cyclic mechanism) [1] hoặc cơ chế phân tách oxy ngoài vòng (exocyclic cleavage mechanism) [5, 8]. Theo cơ chế này, proton activity (H<sup>+</sup>) là thông số duy nhất quyết định khi so sánh tỷ lệ phản ứng thủy phân bằng a-xít cho một glycoside nhất định trong một vài hệ thống có cùng dung môi và cùng điều kiện phản ứng nhưng sử dụng các a-xít khác nhau. Mặc dù một vài ion âm (X<sup>-</sup>) của các a-xít HX có độ nucleophilic khác nhau nhưng các ion khác thì không, nhưng thật đáng ngạc nhiên là rất ít nghiên cứu tập trung vào vai trò của ion âm trong thủy phân glycoside trong môi trường a-xít [4, 9, 13]. Tuy nhiên, trong nghiên cứu đã được công bố trước đây của chúng tôi [11], đã chỉ ra rằng các hợp chất MGP $\alpha$  và MGP $\beta$  bị thủy phân trong hệ thống HBr/H<sub>2</sub>O nhanh hơn rõ rệt so với trong hệ thống HCl/H<sub>2</sub>O và hệ thống H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O, mặc dù hoạt tính proton của cả ba hệ thống được xác định là như nhau, điều này không tương hợp với cơ chế chung đã được biết đến rộng rãi ở Hình 1. Kết quả này đưa ra một giả thuyết là có một cơ chế chưa được biết đến mà trong đó ion âm Br<sup>-</sup> đã tham gia trực tiếp vào bước xác định tỷ lệ phản ứng thủy phân MGP $\alpha$  và MGP $\beta$  trong hệ thống HBr/H<sub>2</sub>O [11]. Nghĩa là nếu ion âm Br<sup>-</sup> tham gia trực tiếp vào phản ứng thì khi nồng độ ion âm Br<sup>-</sup> trong hệ thống dung dịch tăng lên sẽ kéo theo tốc độ thủy phân glycoside cũng tăng theo.

Potassium bromide (KBr) được biết đến là một muối tồn tại dưới dạng tinh thể màu trắng, không mùi, có phân tử lượng là 119,002 g/mol, khối lượng riêng 2,74 g/cm<sup>3</sup>, điểm nóng chảy 734<sup>0</sup>C, điểm sôi 1435<sup>0</sup>C. KBr được sử dụng nhiều trong các phòng thí nghiệm và các ngành công nghiệp khác nhau. Trong nghiên cứu trước [12], KBr 0,0; 0,1 mol/l và 0,2 mol/l được thêm vào trong hệ thống dung dịch phản ứng HBr 0,2 mol/l đã cho thấy tốc độ thủy phân MGP $\alpha$  và MGP $\beta$  tăng lên. Trong nghiên cứu này, KBr 0,4 mol/l được nghiên cứu để xác định sự ảnh hưởng của nồng độ KBr đến tốc độ thủy phân glycoside còn rõ rệt nữa hay không.

## **II. NỘI DUNG, PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU**

### **2.1. Nội dung nghiên cứu**

(1) Tiến hành thí nghiệm kiểm tra khoảng hoà tan của tinh thể muối KBr trong dung dịch có chứa HBr 0.2 mol/l và MGP $\alpha$  5 mmol/l và MGP $\beta$  5 mmol/l trong dung môi H<sub>2</sub>O; (2) Sử dụng các nồng độ muối KBr khác nhau trong dung dịch phản ứng để tiến hành thủy phân MGP $\alpha$  5 mmol/l và MGP $\beta$  5 mmol/l trong hệ thống dung dịch HBr 0,2 mol/l ở nhiệt độ 85<sup>0</sup>C; (3) Trên cơ sở kết quả thủy phân MGP $\alpha$  5mmol/l và MGP $\beta$  5 mmol/l trong hệ thống dung dịch HBr 0,2 mol/l đạt được với sự tham gia của KBr ở các nồng độ khác nhau, tiến hành xây dựng mối quan hệ giữa nồng độ muối KBr đến tốc độ thủy phân MGP $\alpha$  và MGP $\beta$ .

### **2.2. Phương pháp nghiên cứu**

Nhiệt độ phản ứng sử dụng để thủy phân được lựa chọn trên cơ sở kế thừa kết quả nghiên cứu trước đây là 85<sup>0</sup>C [11]. Kế thừa các kết quả đã được nghiên cứu và công bố rộng rãi về khoảng hoà tan của tinh thể KBr trong dung môi H<sub>2</sub>O như được thể hiện trong Bảng 1.

**Bảng 1. Khoảng hoà tan của tinh thể KBr trong dung môi H<sub>2</sub>O**

Nhiệt độ	0 <sup>o</sup> C		25 <sup>o</sup> C		100 <sup>o</sup> C	
	g/100ml	mol/l	g/100ml	mol/l	g/100ml	mol/l
Trị số	53,5	4,496	67,8	5,697	102	8,571

Thực nghiệm xác định khoảng hoà tan của tinh thể KBr trong hệ thống dung dịch HBr 0,2mol/l ở nhiệt độ phòng (25<sup>o</sup>C) và ở nhiệt độ phản ứng thuỷ phân (85<sup>o</sup>C). Cho một lượng tinh thể muối KBr khô kiệt vào 100 ml dung dịch HBr 0,2mol/l ở các nhiệt độ trên và tiến hành khuấy đều đến khi tinh thể KBr không tan được nữa thì dừng lại. Lọc phần dung dịch để tách phần tinh thể muối không tan hết. Sấy tinh thể muối đến khô kiệt. Cân phần tinh thể này và xác định lượng tinh thể KBr đã hoà tan trong dung môi trên ở các nhiệt độ khác nhau. Mức nồng độ tối đa của dung dịch KBr được dùng để khảo sát không được phép vượt quá 10% mức độ hoà tan của KBr ở trong dung dịch a-xít ở cùng nhiệt độ. Ngoài dung dịch phản ứng đối chứng KBr 0 mol/l, cần lựa chọn 3 giá trị nồng độ khác để khảo nghiệm. Giá trị nồng độ thứ nhất và thứ hai lần lượt bằng 25% và 50% giá trị nồng độ tối đa, giá trị khảo nghiệm thứ 3 là giá trị nồng độ tối đa. Tiến hành phản ứng thuỷ phân với tổng thời gian duy trì phản ứng được lựa chọn trên cơ sở kế thừa kết quả nghiên cứu trước đây là 720 phút [11]. Tại 10 thời điểm đã định trước (từ 0 đến 720 phút) tiến hành rút mẫu và sử dụng GC-analysis để xác định lượng MGP $\alpha$  và MGP $\beta$  còn lại trong dung dịch phản ứng.

Các thí nghiệm về kiểm tra khoảng hoà tan của tinh thể KBr và phản ứng thuỷ phân MGP $\alpha$  5mmol/l và MGP $\beta$  5mmol/l trong dung dịch HBr 0,2mol/l ở nhiệt độ 85<sup>o</sup>C được lặp lại ít nhất 3 lần (thời điểm rút mẫu không trùng các lần trước trừ ở thời điểm 0 phút) cho mỗi giá trị nồng độ KBr cần khảo sát, sao cho hệ số tương quan R<sup>2</sup> đạt trị số không nhỏ hơn 0,95. Trên cơ sở lượng MGP $\alpha$  và MGP $\beta$  còn lại trong dung dịch phản ứng ở các thời điểm, tiến

hành xây dựng mối quan giữa lượng MGP $\alpha$  và MGP $\beta$  trong dung dịch phản ứng theo thời gian duy trì phản ứng (0 đến 720 phút) thông qua hệ số quan sát  $k_{obs}$  (là hệ số góc của đồ thị hàm số giữa thời gian phản ứng và số mol của MGP trong dung dịch, hay là độ dốc của đồ thị hàm số logarit  $\ln([MGP]_0/[MGP])$ ). Trong đó  $[MGP]_0$  và là nồng độ của MGP trong dung dịch phản ứng tại thời điểm 0 phút,  $[MGP]$  là nồng độ của MGP ở các thời điểm rút mẫu còn lại). Từ các giá trị  $k_{obs}$  thu thập được tiến hành lập bảng so sánh để đánh giá sự ảnh hưởng của nồng độ KBr đến tốc độ thuỷ phân MGP $\alpha$  và MGP $\beta$  và rút ra kết luận về kết quả nghiên cứu. Số liệu thu thập được từ các thí nghiệm được xử lý bằng phương pháp thống kê toán học và được minh hoạ bằng trị số tương quan R<sup>2</sup> của hàm số quan hệ giữa thời gian phản ứng thuỷ phân và nồng độ MGP $\alpha$  và MGP $\beta$  còn lại trong dung dịch. Tất cả các kết quả thí nghiệm có hệ số tương quan R<sup>2</sup> nhỏ hơn 0,95 đều bị loại và thí nghiệm phải được lặp lại cho đến khi trị số tương quan lớn hơn hoặc bằng 0,95.

### III. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

#### Khoảng hoà tan của tinh thể KBr trong dung dịch phản ứng

Do khoảng hòa tan trong dung môi nước của KBr ở 25<sup>o</sup>C là 67,8 g/100ml và ở 85<sup>o</sup>C là 102 g/100 ml (Bảng 1) nên 100 g và 150 g tinh thể muối KBr lần lượt được lựa chọn để xác định khoảng hoà tan ở 25<sup>o</sup>C và 85<sup>o</sup>C trong dung dịch HBr 0,2 mol/l.

Dung dịch HBr 0,2 mol/l được chuẩn bị từ trước và sử dụng để hoà tan tinh thể muối KBr khô kiệt. Mỗi thí nghiệm 100 ml dung dịch HBr 0,2 mol/l được sử dụng. Số lần thí nghiệm tối thiểu là 3. Kết quả thí nghiệm xác định khoảng hoà tan của KBr trong dung dịch phản ứng ở các nhiệt độ khác nhau được ghi trong Bảng 2.

**Bảng 2. Kết quả thí nghiệm xác định khoảng hoà tan của KBr trong dung dịch HBr 0,2 mol/l ở các nhiệt độ khác nhau.**

STT	Nhiệt độ hoà tan	25 <sup>0</sup> C		85 <sup>0</sup> C	
		g/100ml	mol/l	g/100ml	mol/l
1	Đơn vị				
2	Khoảng hoà tan lần 1	61,7	5,185	92,6	7,782
3	Khoảng hoà tan lần 2	62,3	5,235	93,8	7,882
4	Khoảng hoà tan lần 3	62,8	5,277	93,5	7,857
5	Trung bình	62,3	5,232	93,3	7,840
6	C(95%)	1,368	0,1149	1,551	0,1303

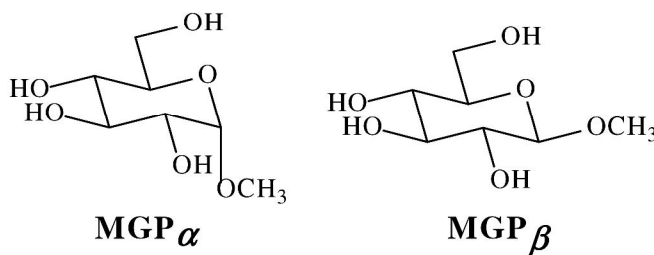
**Tốc độ thủy phân MGP trong môi trường axit có sự tham gia của muối KBr ở các nồng độ khác nhau**

Khoảng hoà tan của KBr trong dung dịch HBr 0,2 mol/l đã được kiểm tra cho thấy rằng, ở nhiệt độ 25<sup>0</sup>C mức độ hoà tan tối đa của tinh thể muối là 62,3g/100ml hay 5,232 mol/l và ở 85<sup>0</sup>C tương ứng là 93,3g/100ml và 7,84 mol/l. Căn cứ vào lý thuyết về quá trình phân tách liên kết O-glycosidic [2] chúng ta có thể sử dụng nồng độ KBr thấp nhất có thể sao cho vẫn đảm bảo xác định được mức độ ảnh hưởng của nồng độ KBr đến tốc độ thủy phân glycoside. Do đó, nồng độ dung dịch KBr được lựa chọn để khảo nghiệm là: 0,1; 0,2; và 0,4 mol/l.

MGP $\alpha$  và MGP $\beta$  được sử dụng trong nghiên cứu này là những hợp glycoside chất đơn giản nhất.

Những hợp chất này phù hợp để đạt được mục tiêu đã đề ra, mặc dù khả năng phản ứng của các hợp chất này có khác các hợp chất aglycons, oligo-, và polysaccharides do cấu trúc của MGP $\alpha$  và MGP $\beta$  là nhỏ nhất.

Tất cả các hoá chất sử dụng cho nghiên cứu được cung cấp bởi các công ty Wako Pure Chemical Industries, Ltd. (Osaka, Japan), Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. (Tokyo, Japan), hoặc Sigma-Aldrich Co. LLC. (St. Louis, MO, USA). MGP $\alpha$  được kết tinh lại bằng ethanol và được sấy trong buồng sấy chân không ở nhiệt độ phòng. MGP $\beta$  được kết tinh lại từ hỗn hợp dung môi ethanol và n-hexane (5/1 (v/v)), và được sấy trong điều kiện tương tự như đối với MGP $\alpha$ . Nước đã được khử ion (deionized H<sub>2</sub>O) được sử dụng trong tất cả các thí nghiệm. Cấu trúc hoá học của các hợp chất glycosides được thể hiện trong Hình 2



(Methyl  $\alpha$ -D-glucopyranoside) (Methyl  $\beta$ -D-glucopyranoside)

**Hình 2. Cấu trúc hoá học của MGP $\alpha$  và MGP $\beta$**

Tất cả các thí nghiệm thủy phân được thực hiện trong bình cầu 3 cổ bằng thủy tinh (a three-necked round-bottomed glass flask) loại 50 ml được nối với một thiết bị ngưng tụ bằng nước (condenser), nhiệt kế, hạt khuấy từ

trường (magnetic stirrer).

Trước hết, không khí trong bình ba cổ được loại bỏ bằng khí N<sub>2</sub>. Tinh thể KBr được tính toán và được cân để sao cho trong 30 ml dung dịch sẽ có nồng độ định trước cho từng loạt thí

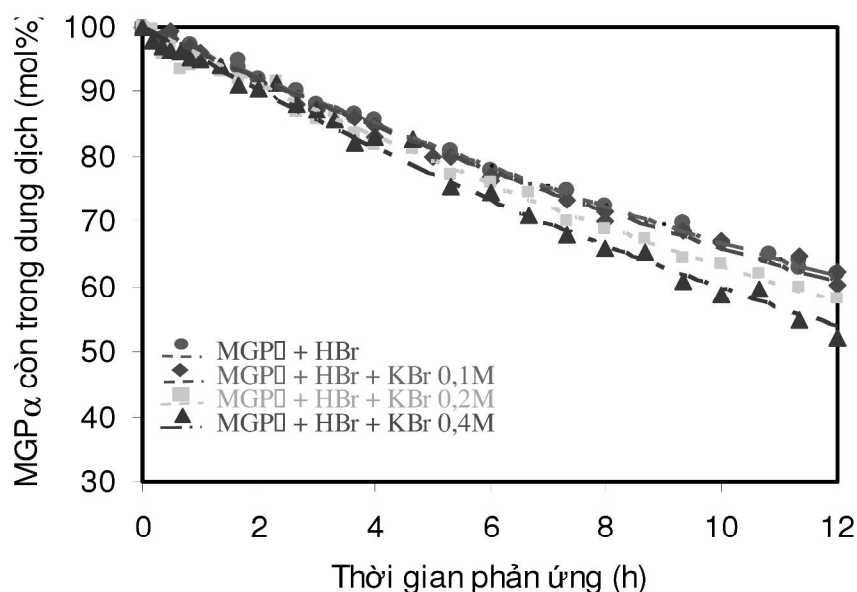
thí nghiệm (KBr có nồng độ 0; 0,1; 0,2; 0,4 mol/l). Sau đó cho vào bình 27 ml dung dịch HBr 2/9 mol/l. Đặt bình ba cổ ngập vào trong water-bath sao cho bề mặt dung dịch trong bình thấp hơn mực nước của water-bath. Cổ định bình ba cổ bằng giá đỡ. Bật thiết bị khuấy và tăng nhiệt độ đến khi nhiệt độ của dung dịch trong bình ba cổ đạt 85<sup>0</sup>C. Duy trì nhiệt độ ổn định ở 85<sup>0</sup>C trong khoảng 5 phút. Sau đó 3 ml của dung dịch có chứa cả MGP $\alpha$  và MGP $\beta$  với nồng độ 50 mmol/l cho mỗi hoá chất được thêm vào. Khi đó phản ứng đã được bắt đầu và việc tính thời gian được thực hiện.

Nồng độ dung dịch của a-xít được chuẩn bị trong dung dịch phản ứng (30 ml) khi đó sẽ là 0,2 mol/l và nồng độ ban đầu của các glycoside trong 30 ml dung dịch phản ứng sẽ là 5,0 mmol/l cho mỗi hợp chất MGP $\alpha$  và MGP $\beta$ .

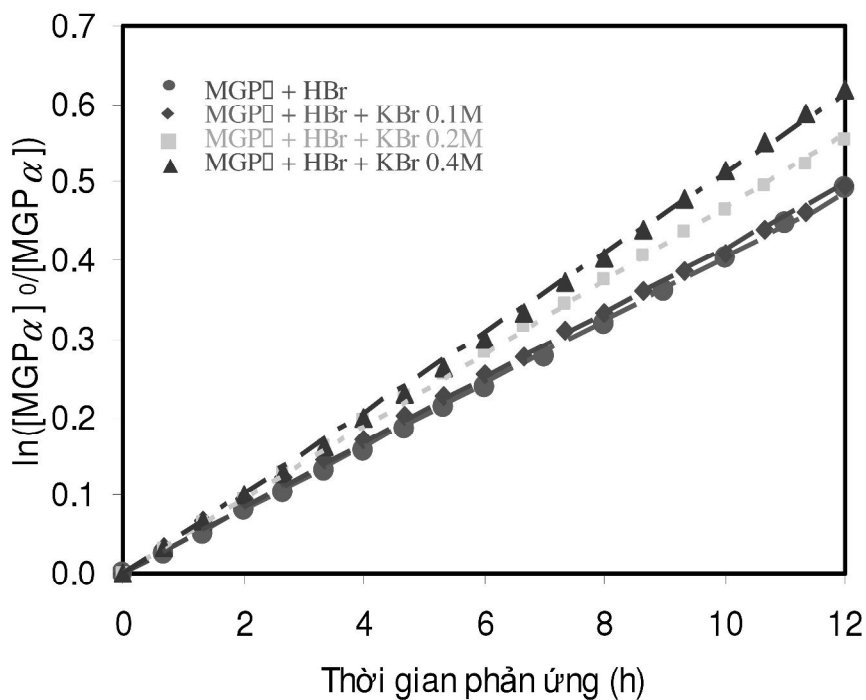
Tiến hành rút mẫu dung dịch phản ứng, trung hoà a-xít dư bằng dung dịch K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, sấy khô ở nhiệt độ phòng, acetate hoá bằng acetic anhydride, dùng GC-analysis để xác định lượng MGP $\alpha$  và MGP $\beta$  còn lại trong dung dịch phản ứng thuỷ phân.

Kết quả thí nghiệm thuỷ phân MGP $\alpha$  và MGP $\beta$  trong hệ thống dung dịch HBr 0,2 mol/l với sự tham gia của KBr ở các nồng độ khác nhau được xác định. Trên cơ sở số liệu thu thập được tiến hành vẽ biểu đồ quan hệ giữa sự nồng độ MGP còn lại trong dung dịch phản ứng theo thời gian ở các chế độ khác nhau. Đồng thời xây dựng hàm số và vẽ biểu đồ quan hệ của hàm số  $\ln([MGP]_0/[MGP])$  theo thời gian để xác định  $k_{obs}$ .

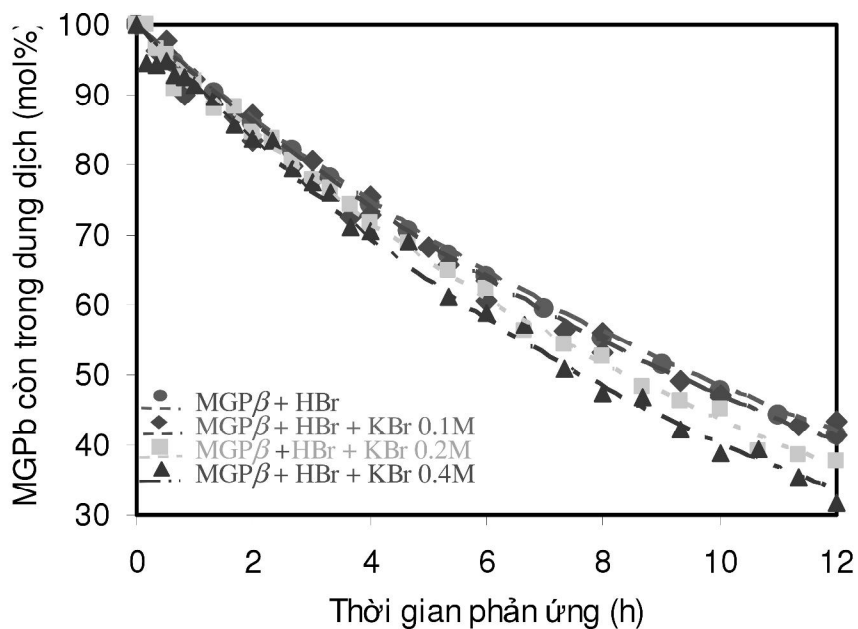
Tốc độ thuỷ phân MGP $\alpha, \beta$  ở các chế độ khác nhau được thể hiện trong Hình 2 đến Hình 6 và Bảng 3.



Hình 3.2. Nồng độ MGP $\alpha$  còn lại trong dung dịch HBr 0,2 mol/l theo thời gian, không có và có sự tham gia của KBr ở các nồng độ khác nhau, nhiệt độ phản ứng 85<sup>0</sup>C.

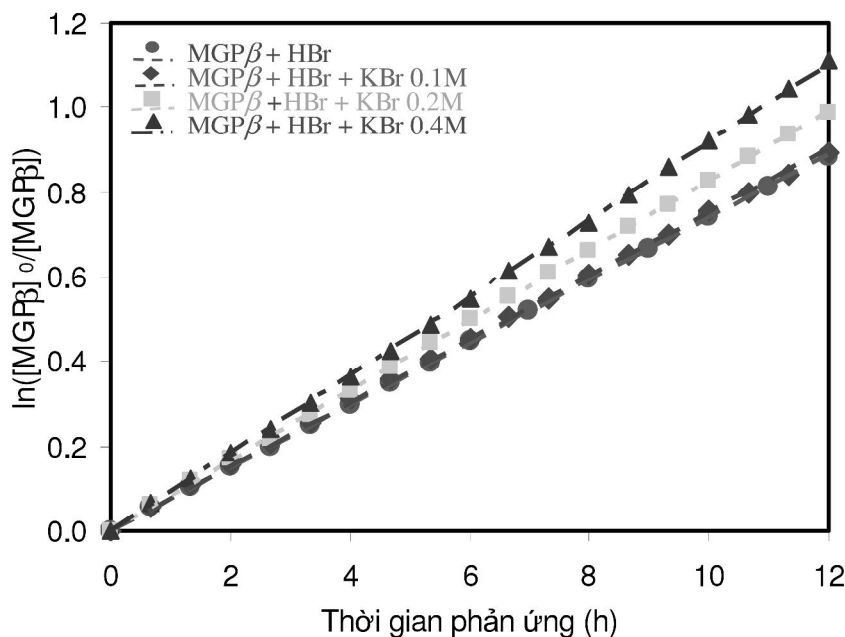


Hình 3.3. Tốc độ thủy phân MGP $\alpha$



Hình 3.4. Nồng độ MGP $\beta$  còn lại trong dung dịch HBr 0,2mol/l theo thời gian không có và có sự tham gia của KBr ở các nồng độ khác nhau, nhiệt độ phản ứng 85 $^{\circ}$ C.





Hình 6. Tốc độ thủy phân MGPβ

Bảng 3. Tốc độ thủy phân MGPα và MGPβ trong HBr 0,2 mol/l với sự tham gia của KBr ở các nồng độ khác nhau, ở nhiệt độ phản ứng 85°C

	HBr		HBr + KBr 0.1M		HBr + KBr 0.2M		HBr + KBr 0.4M	
	MGPα	MGPβ	MGPα	MGPβ	MGPα	MGPβ	MGPα	MGPβ
$k_{obs}$	4,04	7,41	4,17	7,52	4,67	8,27	5,11	9,19
$R^2$	1	1	0,997	0,999	0,999	1	0,999	1

Kết quả chỉ ra rằng MGPβ thủy phân trong môi trường a-xít nhanh hơn MGPα. Điều này đã được khẳng định trong nghiên cứu trước đây [11]. Lý do là bởi bản chất hoá học của hai hợp chất này khác nhau. Khi KBr được thêm vào trong dung dịch phản ứng, nồng độ muối KBr trong dung dịch tăng lên thì tốc độ thủy phân MGPα,β cũng tăng theo, điều này được thể hiện rõ ràng trong Bảng 3 và biểu đồ quan hệ trong Hình 3 đến Hình 6.

Khi nồng độ KBr tăng từ 0 đến 0,4 mol/l thì tốc độ thủy phân tăng nhanh hơn đối với MGPα (26,5%) so với MGPβ (24%) khi so sánh các hệ số  $k_{obs}$  từ Bảng 3. Do đó có thể khẳng định rằng nồng độ muối KBr trong dung dịch phản ứng ảnh hưởng trực tiếp đến tốc độ thủy phân glycoside mà cụ thể ở đây là MGPα và MGPβ.

#### IV. KẾT LUẬN

Từ nghiên cứu đã thực hiện và kết quả đã được phân tích tác giả rút ra một số kết luận như sau: (1) Khoảng hoà tan của tinh thể muối KBr trong 100 ml dung dịch HBr 0,2 mol/l ở 25°C và 85°C lần lượt là 62,3 g và 93,3 g KBr. (2) Nồng độ muối KBr trong dung dịch phản ứng thủy phân MGPα 5 mmol/l và MGPβ 5 mmol/l trong môi trường a-xít HBr 0,2 mol/l ở 85°C ảnh hưởng rõ rệt đến tốc độ phản ứng. Khi nồng độ muối KBr tăng từ 0 đến 0,4 mol/l thì tốc độ phản ứng tăng từ 4,04 đến 5,11 (tăng 26,5%) đối với MGPα và từ 7,41 lên 9,19 (tăng 24%) đối với MGPβ.

Kết quả nghiên cứu đã khẳng định rằng nồng độ KBr ảnh hưởng trực tiếp đến tốc độ thủy phân glycoside trong môi trường a-xít, mà cụ thể là MGPα,β. Khi nồng độ muối KBr tăng



lên thì tốc độ phản ứng thủy phân cũng tăng theo.

Cùng với xu thế chế biến gỗ bằng các phương pháp khác nhau nhằm nâng cao hiệu quả sử dụng gỗ. Để có thể áp dụng kết quả nghiên cứu này trong công nghiệp chế biến gỗ sản xuất biofuel cần có những nghiên cứu tiếp theo vì các glycoside có trong gỗ có các đặc tính khác so với MGP $\alpha,\beta$ . Cần có những thí nghiệm thủy phân gỗ trong môi trường a-xít với sự tham gia của các muối của a-xít đó để có thể áp dụng kết quả nghiên cứu này.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. BeMiller, J. N. (1967). *Acid-catalyzed hydrolysis of glycosides*, Adv. Carbohydr. Chem., 22, 25-108.
2. Bochkov, A. F.; Zaikov, G. E. (1979). *Chemistry of the O-Glycosidic Bond: Formation and Cleavage*. Pergamon Press: Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, Copyright.
3. Broder, J. D.; Barrier, J. W.; Lee, K. P.; Bulls, M. M. (1995). *Biofuels system economics*. World Resour. Rev., 7, 560-569.
4. Charnot, A.; Katz, A. (2010). *Unexpected phosphate salt-catalyzed hydrolysis of glycosidic bonds in model disaccharides cellobiose and maltose*, J. Cat., 276, 1-5.
5. Deslongchamps, P.; Li, S.; Dory, Y. L. (2004). *Hydrolysis of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Glycosides. New Experimental. Data and Modeling of Reaction Pathways*, Org. Lett., 6, 505-508.
6. Edward, J. T. (1955). *Stability of glycosides to acid hydrolysis*, Chem. Ind (London), 1102-1104.
7. Iranmahboob, J.; Nadim, F.; Monemi, S. (2002). *Optimizing acid hydrolysis: a critical step for production of ethanol from mixed wood chips*, Biomass Bioenergy, 22, 401-404.
8. Mikkola, S. and Oivanen, M. (2009). *Hydrolytic decomposition of glycosides in aqueous acids, Issue in Honor of Prof. Harri Lönnberg, ISSN 1551-7012, ARKAT USA, Inc. ARKIVOC*, 3, 39-53.
9. Painter, T. (1973). *Influence of cosolutes upon conformation of carbohydrates in aqueous solutions, I: Dependence upon anion of relative rates of hydrolysis of anomeric methyl glucopyranosides in aqueous mineral acids*. Acta. Chem. Scand., 27, 2463-3484.
10. Partrick Lee, K. C.; Bulls, M.; Holmes, J.; Barrier, J. W. (1997). *Hybrid process for the conversion of lignocellulosic materials*, Appl. Biochem. Biotechnol., 66, 1-23
11. Phan, H. D.; Yokoyama, T.; Matsumoto, Y. (2012). *Direct participation of counter anion in acid hydrolysis of glycoside*, Org. Biomol. Chem., 10, 7382-7391.
12. Phan, H. D.; Yokoyama, T.; Matsumoto, Y., (2013), Effect of increasing the common anion concentration on the acid hydrolysis of glycosides, *Journal of Carbohydrate Chemistry*, 32, 223-239.
13. Zaranyika, M. F.; Moses, P; Mavunganidge, T. (1990). *Salt catalyzed heterogeneous dilute acid-hydrolysis of the difficulty accessible portion of cellulose-effect of nature of metal co-ion*, J. Polym. Sci. A, 28, 3565-3574.

## EFFECT OF SOLUTION CONCENTRATION OF KBr ON ACID HYDROLYSIS RATE OF GLYCOSIDE IN AQUEOUS SYSTEM OF HBr

**Phan Duy Hung**

### SUMMARY

Acid hydrolysis of glycoside is applied for many purposes of life. Increasing the rate of reaction always receives attention of researchers. The result of research, which was published by the author, suggested that reaction rate of methyl  $\alpha$ -D-glucopyranosides (MGP $\alpha$ ) and methyl  $\beta$ -D-glucopyranosides (MGP $\beta$ ) was accelerated when 0.0 mol/l, 0.1 mol/l, 0.2 mol/l of KBr was added to an 0.2 mol/l HBr system, respectively, consisting of H<sub>2</sub>O. In the current study, effect of solution concentration of KBr on acid hydrolysis rate of MGP $\alpha$  and MGP $\beta$  was further examined by addition of 0.4 mol/l of KBr to an aqueous 0.2 mol/l HBr system. The examined concentration of 0.4 mol/l KBr was based on the determination of solubility of KBr in a system of 0.2 mol/l HBr at different temperatures. The results showed that the rate of acid hydrolysis of 5 mol/l MGP $\alpha$  and 5 mol/l MGP $\beta$  is 5.11 (+ 26.5%) and 9.19 (+24%), respectively. Additionally, solubility of KBr in aqueous 0.2 mol/l HBr at 25<sup>0</sup>C and 85<sup>0</sup>C increases from 5.23 mol/l to 7.84 mol/l.

**Keywords:** *Acid hydrolysis, glycoside, MGP, solubility.*

**Người phản biện:** TS. Nguyễn Thị Minh Nguyệt

*Ngày nhận bài* : 11/02/2014

*Ngày nhận phản biện* : 07/05/2014

*Ngày quyết định đăng* : 10/06/2014