

## Energía y mecanismo de reacción sobre la conversión de D-Glucosa y Fructosa a ácido levulínico y ácido fórmico: Un estudio *ab initio*

Leonor Angélica Guerrero-Zúñiga <sup>1</sup>, Federico Jiménez Cruz <sup>2</sup>, Isidoro García-Cruz <sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> Gerencia de Transformación de Biomasa, IMP, CDMX, México

<sup>2</sup> Gerencia de Separación de Hidrocarburos, IMP, CDMX, México

<sup>3</sup> Gerencia de Refinación de Hidrocarburos, IMP, CDMX, México

\* Autor de correspondencia: [jgarcia@imp.mx](mailto:jgarcia@imp.mx); Tel.: +52 5591756478

**Desarrollo sustentable. Ponencia Presencial.**

Recibido: 3 de mayo de 2023

Aceptado: 15 de junio de 2023

Publicado: 23 de noviembre de 2023

**Resumen:** En este trabajo, se estudió el mecanismo de reacción para la deshidratación de la D-fructosa para formar ácido levulínico y ácido fórmico con catálisis ácida, por medio de cálculos de estructura electrónica utilizando el funcional B3LYP y un conjunto de base 6-31+G\*\*. Los resultados obtenidos, muestran que la reacción procede a través de transferencias intramoleculares de H<sup>+</sup> y iones H<sup>-</sup>. A partir de los resultados obtenidos, mostramos que la energía de activación o barrera de reacción para las transferencias de hidruros se debe a la reorganización del entorno del disolvente polar. También encontramos que el paso determinante de la velocidad de la reacción implica una transferencia de H<sup>-</sup> antes del tercer paso de deshidratación, que requiere una energía libre de activación de 39.5 kcal/mol. Este resultado teórico concuerda con los valores experimentales reportados en la literatura.

**Palabras clave:** D-Glucosa; HMF; protón; hidruro; deshidratación.

## Energy and reaction mechanism on the conversion of D-Glucose and Fructose to Levulinic acid and Formic acid: An *ab initio* study

**Abstract:** In this work, the reaction mechanism for the dehydration of D-fructose to levulinic acid and formic acid formation with acid catalysis was studied, by means of electronic structure calculations using the functional B3LYP and a basis set 6-31+G\*\*. The results obtained show that the reaction proceeds through H<sup>+</sup> and H<sup>-</sup> ions intramolecular transfers. From the results obtained, we show that the activation energy or barrier reaction for hydride transfer is due to the reorganization of the polar disolvent environment. Additional found that the rate-determining step of the reaction involves a H<sup>-</sup> transfer before the third dehydration step, which requires an activation free energy of 39.5 kcal/mol. This theoretical result agrees well with the experimental values reported in the literature.

**Keywords:** D-Glucose; HMF; proton; hydride; dehydration

### Introducción

La disponibilidad decreciente de recursos fósiles para producir energía y productos de valor agregado ha estimulado una creciente área alterna de investigación para desarrollar tecnologías que involucren fuentes de energía renovable. La biomasa es una opción abundante como fuente de energía primaria renovable que contiene carbono y puede funcionar como una alternativa sostenible que puede generar productos intermedios a la industria química. En particular, en la biomasa están presentes los carbohidratos que tienen un enorme potencial para actuar como un recurso energético renovable a futuro. La naturaleza produce una gran cantidad de biomasa; 170 mil millones de toneladas por año mediante la fotosíntesis, el 75% de los cuales pueden asignarse a la clase de carbohidratos. Sorprendentemente, sólo el 3-4 % de estos compuestos se utilizan en el sector alimenticio y no alimenticio.<sup>i,ii</sup> La viabilidad económica para el procesamiento de la biomasa depende de manera importante de la selectividad del proceso, un parámetro que requiere un proceso de control y optimización estricto. El enorme desafío que implica tal esfuerzo se deriva del hecho de que los carbohidratos son moléculas que contiene átomos de oxígeno en su estructura y ayudan a tener una mejor combustión, pero a la vez su alto contenido de grupos funcionales oxigenados es un inconveniente importante para su conversión en combustibles. Además, el contenido de grupos funcionales oxigenados en la biomasa es una ventaja, ya que la eliminación selectiva de algunos de estos grupos funcionales y la modificación de otros generan diversos productos de valor agregado. Hoy en día, el desafío es desarrollar métodos rentables para controlar la funcionalidad en el producto final.<sup>iii</sup> En este contexto, los derivados de furano, como el 5-hidroximetilfurfural (HMF), ácido levulínico y ácido fórmico, se pueden producir mediante la deshidratación de hexosas

por medio una catálisis ácida, donde la presencia de un catalizador con carácter ácido como la zeolita tipo faujasita es bien importante. El HMF y sus derivados disustituidos en las posiciones 2- y 5- pueden generar nuevos productos para la petroquímica básica, que sirven para la producción de plásticos y otros productos de química fina.<sup>iv</sup> Para ello, se requiere un extenso modelado microcinético y por lo tanto, una comprensión adecuada de la química básica sobre los mecanismos y velocidades de reacción.

En este trabajo de investigación se estudió el mecanismo de reacción y la energía de deshidratación de la D-Glucosa para formar ácido levulínico y ácido fórmico mediante catálisis ácida. En este proceso, la mayor selectividad y rendimiento en comparación con la deshidratación directa de D-Glucosa, así como el desarrollo de nuevos catalizadores para la producción eficiente y rentable de fructosa a partir de D-Glucosa por isomerización, es un proceso importante en la conversión de biomasa en productos químicos de valor agregado.<sup>v</sup> Sin embargo, a la fecha no se cuenta con información precisa sobre la energía de deshidratación selectiva de fructosa para la optimización del proceso y el diseño de nuevos catalizadores de hidroxidación (HDO).<sup>vi,vii,viii</sup> Para lograr el planteamiento anterior de este trabajo hacemos uso de la teoría de funcionales de la densidad, (DFT por sus siglas en inglés).

La mayoría de los estudios teóricos previos (con cálculos DFT) se han enfocado a la determinación de las estructuras de los carbohidratos, su análisis conformacional y el cálculo de sus energías de interacción con otros hidrocarburos.<sup>ix,x,xi,xii,xiii,xiv</sup> Además, se ha reportado el modelado cinético de la descomposición de D-Glucosa en diferentes condiciones ácidas para la formación de ácido levulínico.<sup>xv,xvi</sup> Sin embargo, hasta donde se sabe, aún no se ha reportado la energía precisa y necesaria sobre la deshidratación selectiva o la rehidratación de carbohidratos en catalizadores apropiados de HDO.

En este trabajo realizado con cálculos de estructura electrónica DFT, reportamos las energías para la deshidratación de D-Glucosa a través de intermediarios de fructofuranosilo para producir ácido levulínico y ácido fórmico, seguido de la rehidratación del HMF para formar ácido levulínico y ácido fórmico, vía formación de intermediarios de fructofuranosilo, la cual se considera una etapa clave para la transformación de biomasa.<sup>6,xvii</sup> Los pasos involucrados en este mecanismo de descomposición de la D-Glucosa se muestran en el esquema de reacción de la Figura 1, donde se muestran las estructuras de los reactivos, los intermediarios de fructofuranosilo y los productos de reacción. Los resultados obtenidos incluyen varias conformaciones de la D-Glucosa y el efecto del ambiente de reacción (disolvente) y la temperatura. Finalmente, se describen las entalpías de formación calculadas para los reactivos, intermedios fructofuranosilo y productos de reacción.

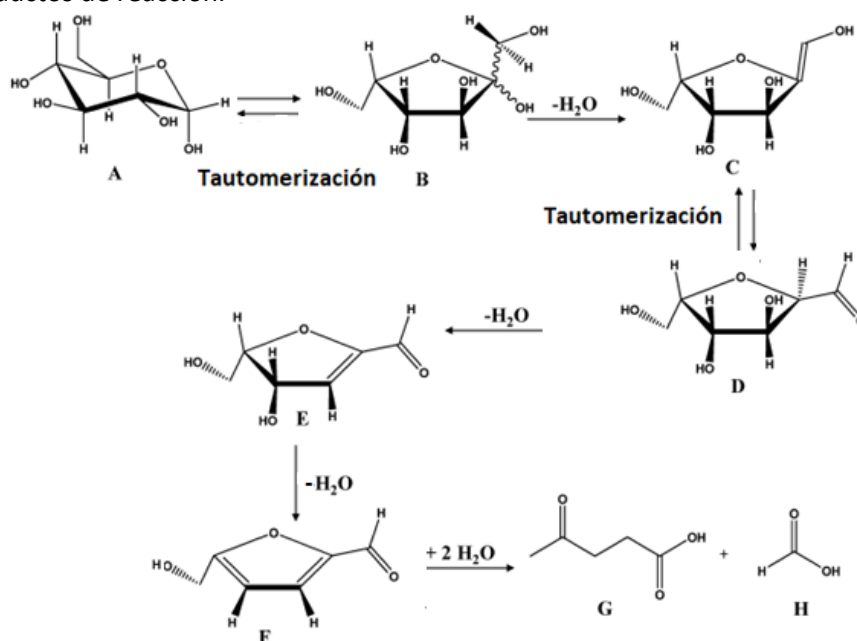


Figura 1. Representación esquemática del mecanismo de reacción de deshidratación de la D-Glucosa. Las etiquetas de la A-H, corresponden a los componentes: A= R-D-glucosa; B= D-fructosa; C= enol intermediario producido por la deshidratación inicial; D= cetona-intermediario producido después de la tautomerización de la especie C; E=especies intermedias formado después de la eliminación de una molécula de agua de la especie D; F= 5-hidroximetilfurfural; G= ácido levulínico y H= ácido fórmico.

La Figura 1, muestra el mecanismo de reacción de deshidratación de la D-Glucosa. El cual inicia desde la tautomerización de la D-Glucosa a la D-Fructosa, pasando por diferentes intermediarios hasta llegar al producto final que es una mezcla de ácido levulínico y ácido fórmico.

## Materiales y Métodos

Las conformaciones de la D-Glucosa, intermediarios y productos de reacción de la Figura 1 se construyeron con el programa computacional GaussView,<sup>xviii</sup> y después mediante un proceso de optimización utilizando el método DFT/B3LYP y un conjunto de base 6-31+G\*\* se obtuvieron las geometrías moleculares de mínima energía y en equilibrio. Con las energías corregidas en el punto cero (Ezpc), se determinó la estabilidad de los doce confórmeros de la D-Glucosa. Adicional a la optimización con DFT/B3LYP, con el modelo teórico G4 se obtuvieron las energías moleculares con precisión química.<sup>xix</sup> La teoría G4 tiene una desviación absoluta promedio del experimento de 0.83 kcal/mol a partir de una evaluación de las 454 energías en el conjunto de prueba G3/05 compuesto por entalpías de formación, energías de ionización, afinidades electrónicas, afinidades protónicas y energías de enlace de hidrógeno. En este trabajo, se utilizó el nivel de teoría G4 para determinar la entalpía ( $\Delta H$ ) y la energía libre ( $\Delta G$ ) del esquema de reacción de deshidratación de la D-Glucosa. En este trabajo además se utilizó los métodos  $G_n$ , que considera teoría de perturbaciones de orden reducido en los cálculos de reacción de deshidratación de la D-Glucosa. El primero de estos métodos  $G_n$ , es G4MP2,<sup>xx</sup> que es una alternativa al método G4, el cual es más exigente computacionalmente, es decir mayores tiempos de cálculos o de procesamiento. Las geometrías optimizadas y las energías de corrección en el punto cero fueron estimadas a nivel de teoría B3LYP/6-31G(2df,p). Las correcciones térmicas se evaluaron a 298 y 448 K para investigar los efectos de la temperatura sobre la  $\Delta G$  y la  $\Delta H$  de reacción.

Por ahora, no se llevó a cabo un análisis conformacional preciso de todas las especies moleculares involucradas en los mecanismos de reacción, debido a que esto requiere un estudio detallado de una gran cantidad de conformaciones posibles de la D-Glucosa y la fructosa. Por lo que, se seleccionó confórmeros basados en las investigaciones de Momany *et al.*,<sup>xxi,xxii</sup> quienes calcularon las geometrías y la energía de las conformaciones en equilibrio de más baja energía de la D-Glucosa. Es decir, el estudio teórico realizado se inició con el confórmero de energía más baja, para la deshidratación y tautomerización de D-Glucosa y fructosa. En este trabajo se optimizó la estructura de mínima energía y en equilibrio, así como las energías de reacción utilizando el funcional B3LYP y un conjunto de base 6-31+G\*\* para cada uno de los confórmeros de la *alfa-* y *beta-*glucosa, así como de los intermediarios fructofuranosilo, como se muestra en el esquema de reacción en la Figura 1. Los cálculos con DFT se realizaron en el centro de Supercómputo de la UAM-Iztapalapa, utilizando el código computacional Gaussian 09.<sup>xxiii</sup>

## Resultados y Discusión

Las Figuras 2 y 3 muestran los doce confórmeros de D-Glucosa optimizados con sus respectivas energías corregidas en el punto cero para cada confórmero ( $\alpha$  o  $\beta$ ), sus respectivos rotámeros (gg, gt o tg) y la orientación del grupo hidroxilo ( $r$  o  $c$ ). La Figura 2 muestra los confórmeros con los grupos hidroxilo OH en el anillo con orientación  $r$  (en sentido contrario a las manecillas del reloj) y la Figura 3, presenta los confórmeros con grupos OH en el anillo con orientación  $c$  (en el sentido de las manecillas del reloj). También se muestran las longitudes de los enlaces de hidrógeno intramoleculares en Å para cada confórmero. La primera estructura en la Figura 2 tiene etiquetas o números de los átomos de C y O, usando la notación estándar de carbohidratos.<sup>xxiv</sup> Todas las moléculas de D-Glucosa que se estudiaron en este trabajo, están en la conformación de silla 4C1.<sup>12</sup> Las estructuras de  $r$ -glucosa de la Figura 1 se han descrito previamente,<sup>12</sup> mientras que las estructuras  $c$ -glucosa de la Figura 3 no están reportadas en la literatura. Además, en las Figuras 2 y 3, se muestran las energías electrónicas relativas corregidas en el punto cero de los confórmeros ( $\Delta E_{zpc}$ , en kcal/mol). Estas energías son relativas al confórmero  $\alpha$ -gt- $r$ , que tiene una energía electrónica B3LYP/6-31+G\*\* más baja de -687.035415 hartrees y una energía vibracional de punto cero de 0.1976 hartrees, la diferencia se expresa en kcal/mol, (1 hartree o u.a.= 627.51 kcal/mol). Los confórmeros de  $c$ -glucosa son generalmente más altos en energía que los confórmeros de  $r$ -glucosa. En los  $r$ -confórmeros, cada grupo OH actúa como donante de enlaces de hidrógeno, con una longitud de enlace de hidrógeno promedio de 2.5 Å, mientras que cada uno de los  $c$ -confórmeros tiene al menos un grupo OH que no actúa como donante de enlaces de hidrógeno, ver Figuras 2 y 3. Solo las estructuras  $\alpha$ -ggc y  $\alpha$ -tgc presentan energías relativas menores que 2 kcal/mol, mientras que los seis  $r$ -confórmeros tienen energías de 1

kcal/mol o más. Las conformaciones de los  $\alpha$ -confómeros son de menor energía que las correspondientes conformaciones de  $\beta$ -glucosa, como se ha establecido anteriormente.<sup>12</sup>

Una vez identificada la estructura de D-Glucosa de mínima energía, en este estudio la estructura  $\alpha$ -gtr, se inicia con el proceso de deshidratación de D-Glucosa para obtener compuestos de valor agregado, como el ácido fórmico y el ácido levulínico, como se muestra en el esquema de reacción de la Figura 1.

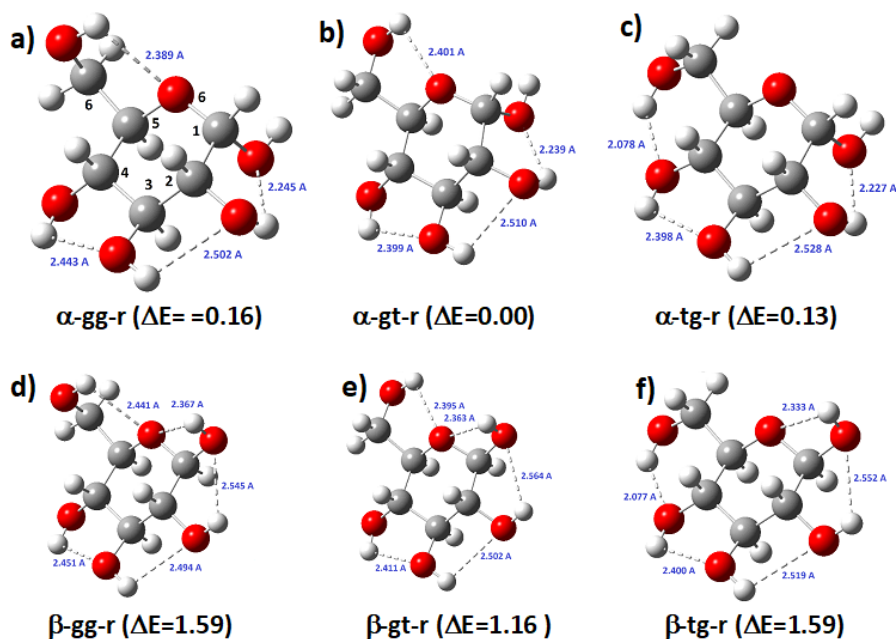


Figura 2. Conformaciones de *r*-Glucosa: en la fila superior se muestran los confómeros de  $\alpha$ -glucosa y en la fila inferior se presentan los confómeros de  $\beta$ -glucosa. La longitud de enlace de los puentes de hidrógeno intramolecular se presenta en Å y la energía corregida en el punto cero relativo a las energías electrónicas se presentan en kcal/mol, para cada estructura.

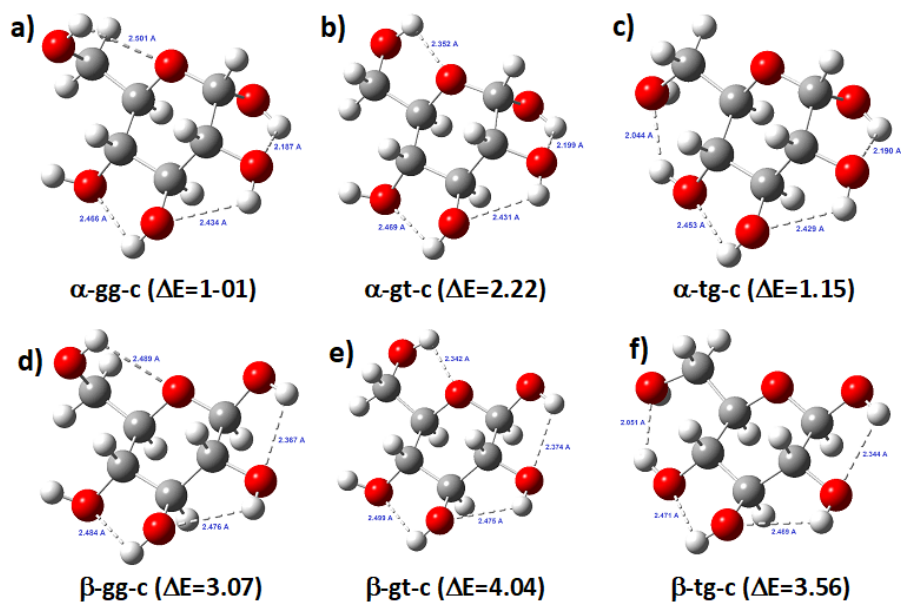


Figura 3. Conformaciones de *c*-Glucosa: en la fila superior se muestran los confómeros de  $\alpha$ -glucosa y en la fila inferior se presentan los confómeros de  $\beta$ -glucosa.

La Tabla 1, muestra los valores de energía total obtenidos con el modelo teórico G4, a partir de los resultados obtenidos con el funcional B3LYP para cada uno de los componentes estudiados desde A hasta H. La Tabla 2 presenta la diferencia

de energía en el punto  $\Delta E_{zpc}$  en kcal para determinar las barreras de reacción para obtener ácido levulínico y ácido fórmico, compuestos de alto valor agregado que pueden ser aprovechados para obtener biocombustibles como la bioturbosina, como se observa en la Figura 4. El ácido levulínico es un componente básico para obtención de bioturbosina.

Tabla 1. Energía total en hartrees u unidades atómicas de cada uno de los componentes de la Figura 3, obtenidos con el método teórico G4.

Estructura	G4 0K(u.a)	G4 E (u.a)	G4 $\Delta H$ (u.a)	G4 $\Delta G$ (u.a)
A	-686.879806	-686.868446	-686.867502	-686.915800
B	-686.871406	-686.858655	-686.857711	-686.910005
C	-610.442970	-610.431064	-610.430120	-610.480794
D	-610.453114	-610.441501	-610.440556	-610.491168
E	-534.053155	-534.042926	-534.041981	-534.089387
F	-457.672503	-457.663925	-457.662981	-457.706925
G	-420.834200	-420.824971	-420.824027	-420.870305
H	-189.692997	-189.689822	-189.688878	-189.717077
H <sub>2</sub> O	-76.397244	-76.394409	-76.393464	-76.414891

Tabla 2. Diferencia de energía en el punto cero de la energía total, la entalpía ( $\Delta H$ ) y la energía libre ( $\Delta G$ ) en kcal/mol de cada uno de los componentes de la Figura 3, obtenidos con el método teórico G4.

Estructuras	$\Delta E_{zpc}$ kcal/mol	$\Delta H$ kcal/mol	$\Delta G$ kcal/mol
A-B	6.1	3.6	6.1
B-C	20.8	21.4	21.4
C-D	-6.5	-6.5	-6.5
D-E	2.6	3.2	8.2
E-F	-9.7	-9.0	9.0
F-(G+H)	-38.9	-39.5	-39.5

Los cálculos de estructura electrónica se llevaron a cabo en el esquema de reacción que se muestra en la Figura 3. Así, en el primer paso, R-D-glucosa (**A**) se somete a una tautomerización a D-fructosa (**B**) seguido de eliminación de tres moléculas de agua para formar 5-HMF (**F**). La eliminación de la primera molécula de agua de D-Fructosa conduce al intermedio enol (**C**), que sufre tautomerización a un grupo aldol (**D**). Esto es seguido de la eliminación de una segunda molécula de agua para formar la especie **E**. La eliminación de la tercera molécula de agua conduce a HMF. La rehidratación de HMF por dos moléculas de agua conduce a la formación de ácido levulínico (**G**) y ácido fórmico (**H**). Los datos termoquímicos estimados con DFT, incluidas las energías de reacción (con y sin correcciones de energía de punto cero), entalpías y energías libres en varios niveles de teoría para los seis pasos de reacción en el mecanismo de reacción de acuerdo a la Figura 3 se muestran en la Tabla 1.

La Figura 4 y la Tabla 2 muestran la entalpía de reacción ( $\Delta H$ ) en fase gas con la metodología G4 a 298 K para el esquema de reacción de deshidratación de la D-Glucosa de acuerdo a la Figura 1. Los resultados indican que el cambio de entalpía calculado asociado con la conversión de D-Glucosa en fructosa es de 3.6 kcal/mol. En este estudio, se estimó que la eliminación de la primera molécula de agua de (**B**) para formar (**C**) es un proceso altamente endotérmico (+21.4 kcal/mol). Este proceso endotérmico se puede racionalizar mediante una simple ruptura de enlace C-O de la fructosa. En la fructosa, se rompen dos enlaces simples (C-O y C-H); en los productos de deshidratación un enlace simple (C-C) se convierte en un enlace doble (C=C) en la estructura (**C**) y se forma un enlace O-H (H<sub>2</sub>O). El cambio de enlace simple a doble enlace consume energía, lo que contribuye a un proceso endotérmico. Además, la pérdida de enlaces de hidrógeno intramolecular al pasar a la estructura (**C**) tiene un alto costo energético. La tautomerización del enol (**C**) a aldol (**D**) es un proceso exotérmico; el cambio de entalpía calculado es -6.5 kcal/mol. Similar al primer paso de deshidratación, la eliminación de una segunda molécula de agua de la especie **D** para formar para formar (**E**) también es endotérmica, con un valor de energía +8.2 kcal/mol. La disminución de la energía endotérmica en el segundo paso

de deshidratación se debe a una conjugación del doble enlace C=C del anillo con el enlace C=O del aldehído, que no está presente en el primer paso de deshidratación. El cambio de entalpía tras la eliminación de una tercera molécula de agua para formar 5-HidroxiMetilFurfural (HMF) (F) a partir de (E) es de -9.0 kcal/mol, donde el valor de la energía exotérmica se debe a la formación del anillo de furano estable en 5-HMF. La entalpía de la reacción de rehidratación que da como resultado la formación de ácido levulínico y ácido fórmico es altamente exotérmica (-39.5 kcal/mol). Esto es comparable a lo obtenido por R. S. Assary *et al.*<sup>2</sup>

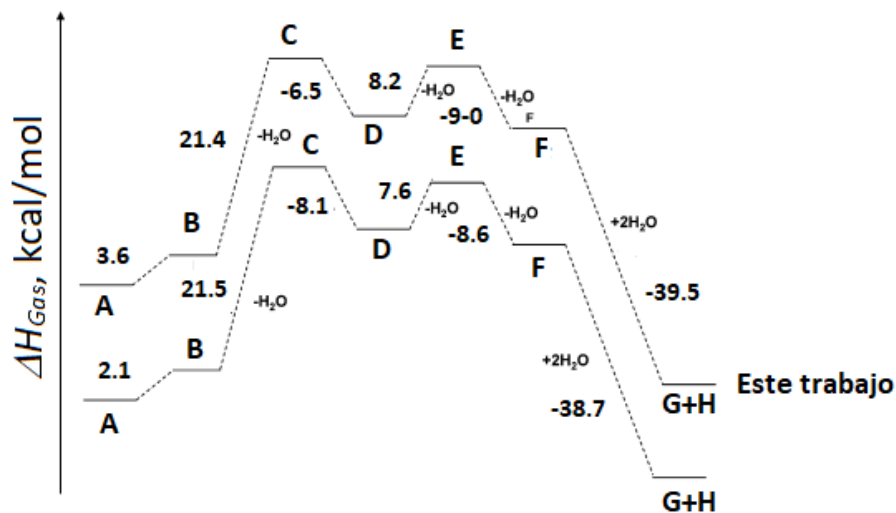


Figura 4.  $\Delta H$  de reacción en fase gas de acuerdo a la Figura 3, mediante cálculos DFT con el modelo teórico G4 a 298 K comparado con lo reportado en la literatura.

Los cálculos a una temperatura de reacción mayor 298 K, a 448 K no tiene efecto alguno sobre el cambio de entalpía para la conversión de D-Glucosa en fructosa o para el proceso de tautomerización de ceto-enol en comparación con los resultados de 298 K. Sin embargo, hay un pequeño cambio en la entalpía de reacción para los pasos de deshidratación: el proceso endotérmico se reduce ligeramente en 1 a 2 kcal/mol, para los dos primeros procesos de deshidratación, mientras que para el proceso exotérmico aumenta en 1.1 kcal/mol para la tercera deshidratación. Además, el proceso exotérmico se reduce en 1.2 kcal/mol al aumentar la temperatura para el proceso de rehidratación.

Los cambios de energía libre de la fase gaseosa con la metodología G4 a 298 K para el esquema de descomposición de D-Glucosa se muestran en la Tabla 2. El cambio de energía libre durante los pasos de tautomerización es similar al cambio de entalpía; sin embargo, la viabilidad termodinámica de los pasos de deshidratación es cuantitativamente diferente de la de los cambios de entalpía debidos a los efectos entrópicos. Los cambios en las energías libres para los procesos de deshidratación varían ligeramente para el primero, segundo y tercer proceso de deshidratación. El cambio de energía libre calculado del proceso de rehidratación es -39.5 kcal/mol. Por lo tanto, desde la perspectiva de la energía libre, además de la tautomerización de D-Glucosa-fructosa y la eliminación inicial de una molécula de agua, los otros pasos de la reacción son termodinámicamente favorecidos.

## Conclusiones

En este trabajo, presentamos un estudio teórico con resultados obtenidos con métodos *ab initio* B3LYP, G4 y Gn sobre la conversión de glucosa en ácido levulínico y ácido fórmico, considerando intermediarios fructofuranosilo.

Las  $\Delta H$  o entalpías de reacción calculadas en fase gas indican que los primeros dos pasos que involucran la eliminación de una molécula de agua la cual se lleva a cabo mediante un proceso endotérmico con una energía de 21 kcal/mol), mientras que la conversión de D-Glucosa a fructosa es menos endotérmica con una energía de 2 kcal/mol). Los siguientes pasos, incluida la eliminación de otra molécula de agua y la rehidratación de la D-Glucosa para formar ácido levulínico y ácido fórmico, se llevan a cabo por un proceso exotérmico de -39 kcal/mol).

Las  $\Delta G$  o energías libres de reacción calculadas en fase gas muestran que la inclusión de efectos entrópicos hace que los pasos de deshidratación sean más favorables, aunque la eliminación de la primera molécula de agua sigue siendo un proceso endotérmico con +9 kcal/mol a 298 K. Por otra parte, se estima que las temperaturas elevadas y considerando el efecto solvente hacen que la deshidratación en la reacción sea termodinámicamente más favorable.

Con base a los cálculos de estructura electrónica y en la estimación de la  $\Delta H$  y  $\Delta G$ , el primer paso de deshidratación en la conversión de D-Glucosa en ácido levulínico es un paso clave para controlar el progreso general de la reacción, aunque se requieren más estudios sobre las barreras de activación para una comprensión detallada del control, factores y desarrollo de catalizadores HDO mejorados.

Finalmente, con los resultados obtenidos con la metodología G4, se encontró que varios funcionales, incluidos B3LYP con un conjunto de base apropiados, funcionan muy bien para predecir energías entre 2 y 5 kcal/mol de todos los componentes involucrados en las reacciones de deshidratación de la D-Glucosa y pueden ser de utilidad en investigaciones futuras de este proceso.

**Agradecimientos y financiamiento:** Los autores agradecen el apoyo económico para la realización de este trabajo de investigación, a través del proyecto D.62026 *Coprocesamiento de cargas no convencionales en unidades FCC*.

## Bibliografía

- 1 Carpenter, D.; Westover, T. L.; Czernik, S.; Jablonski, W. 2014 Biomass feedstocks for renewable fuel production: a review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors. *Green Chem.* 16, 384–406.
- 2 Roper, H. 2002 Renewable Raw Materials in Europe - Industrial Utilisation of Starch and Sugar [1]. *Starch/Starke* 54(3-4), 89-99
- 3 Juben, N., Chheda, G. ., Huber, W. ., Dumesic, J. A. 2007 Liquid-Phase Catalytic Processing of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals. *Angew. Chem. Int. Ed.* 46(38), 7164–7183
- 4 Huber, G., Chheda, J., Barret, C., Dumesic, J. 2005 Production of Liquid Alkanes by Aqueous-Phase Processing of Biomass-Derived Carbohydrates. *Science* 308, 1446–1450
- 5 Moliner, M., Roman-leshkov, Y., Davis, M. 2010 Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 107(14), 6164–6168 DOI:10.1073/jpnas.1002358107
- 6 Pourzolfaghar, H., Abnisa, F., Daud, W. M. A. W., Aroua, M. K. J. 2018 Atmospheric Hydrodeoxygenation of bio-oil oxygenated model compounds; a review. *Anal. Appl. Pyrolysis* 133, 117–127.
- 7 Regmi, Y. N., Mann, J. K., McBride, J. R., Tao, J., Barnes, C. E., Labbé, N., and Chmely, S. C. 2018 Catalytic transfer hydrogenolysis of organosolv lignin using B-containing FeNi alloyed catalysts *Catal. Today*, 302, 190–195.
- 8 Kim, S., Kwon, E. E., Kim, Y. T., Jung, S., Kim, H. J., Huber, G. W., and Lee, J. 2019 Recent advances in hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenates over heterogeneous catalysts. *Green Chem.* 21, 3715–3743
- 9 Zonca, G. I., French, A. D., Johnson, G. P., Stortz, V. C. A. 2009 Evaluation of Density Functionals and Basis Sets for Carbohydrates. *J. Chem. Theory Comput.* 5, 679–692
- 10 Raju, R. K., Ramraj, A., Hillier, I. H., Vincent, M. A., Buron, N. A. 2009 Carbohydrate–aromatic  $\pi$  interactions: a test of density functionals and the DFT-D method. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 3411–3416
- 11 Apell, M., Strati, G., Willett, J. L., Momany, F. A. 2004 B3LYP/6-311++G\*\* study of  $\alpha$ - and  $\beta$ -d-glucopyranose and 1,5-anhydro-d-glucitol: 4C1 and 1C4 chairs, 3,0B and B3,0 boats, and skew-boat conformations. *Carbohydr. Res.* 339, 537–551
- 12 Momamy, F. A., Appell, M., Strati, G., Willett, J. L. 2004 B3LYP/6-311++G\*\* study of monohydrates of  $\alpha$ - and  $\beta$ -d-glucopyranose: hydrogen bonding, stress energies, and effect of hydration on internal coordinates *Carbohydr. Res.* 2004, 339, 553–567
- 13 Ma, B. Y., Schaefer, H. F., Allinger, N. 1998 Theoretical Studies of the Potential Energy Surfaces and Compositions of the d-Aldo- and d-Ketohexoses. *JACS* 120, 3411–3422
- 14 Cramer, C. J., Trhular, D. G. 1993 Quantum chemical conformational analysis of glucose in aqueous solution. *JACS* 115, 5745–5753
- 15 Xiang, Q., Lee, Y. Y., Torget, R. W. 2004 Kinetics of glucose decomposition during dilute-acid hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 113–16, 1127
- 16 Chang, C., Ma, X. J., Cen, P. L. 2006 Kinetics of glucose decomposition during dilute-acid hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Chin J. Chem. Eng.* 14, 708
- 17 Chheda, J. N., Roman-Leshkov, Y., Dumesic, J. A. 2007 Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and poly-saccharides. *Green Chem.* 9, 342–350
- 18 GaussView 05 Wallingford CT 06824, 2009
- 19 Curtis, L.A., Redfern, P. C., Raghavachari, K. J. 2005 Assessment of Gaussian-3 and density-functional theories on the G3/05 test set of experimental energies. *J. Chem. Phys.* 123, 124107
- 20 Curtis, L. A., Redfern, P. C., Raghavachari, K. 2007 Gaussian-4 theory using reduced order perturbation theory. *J. Chem. Phys.* 127, 124105
- 21 Momamy, F. A., Appell, M., Strati, G., Willett, J. L. 2005 *Carbohydr. Res.* 340, 1638–1655
- 22 Bosma, W. B., Schnupf, U., Willet, J. L., Momany, F. A. 2009 Density functional study of the infrared spectrum of glucose and glucose monohydrates in the OH stretch region. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 905, 59
- 23 Gaussian 09, Revision A.1, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada,

M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

<sup>24</sup> McNaught, A. D. 1996 Nomenclature of Carbohydrates. *Pure Appl. Chem.* 68, 1919-2008