

# Конверсия растительной биомассы в фурановые производные и устойчивый доступ (sustainable access) к новому поколению полимеров, функциональных материалов и топлив

В.М.Чернышев,<sup>a</sup> О.А.Кравченко,<sup>a</sup> В.П.Анаников<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И.Платова Россия, 346428 Новочеркасск, ул. Просвещения, 132

<sup>b</sup> Институт органической химии имени Н.Д.Зелинского Российской академии наук Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 47

5-Гидроксиметилфурфурол (НМФ) рассматривается как один из важнейших полифункциональных химических реагентов — «соединение-платформа», которое может производиться из растительной биомассы — гексозных углеводов и лигноцеллюлозы. В ближайшем будущем НМФ и его производные способны стать альтернативным сырьем, позволяющим в значительной мере заменить невозобновляемые источники углеводородов (нефть, уголь и природный газ) в химической промышленности. В обзоре проанализированы последние достижения в области синтеза НМФ из растительного сырья, а также обсуждены перспективы применения этого соединения в производстве мономеров и полимеров, пористых углеродных материалов, моторных топлив и растворителей, лекарств, пестицидов и химических реагентов. К числу важнейших производных НМФ, рассматриваемых в настоящем обзоре, относятся фуран-2,5-дикарбоновая кислота, 2,5-диформилфуран, 2,5-бис(гидроксиметил)фуран, 2,5-бис(аминометил)фуран, 2,5-диметилфуран, 2,5-диметилтетрагидрофуран, 2,5-бис(метоксиметил)фуран, 5-этоксиметилфурфурол и др. В ближайшей перспективе можно ожидать существенного расширения практического использования НМФ, и данное «соединение-платформа» будет рассматриваться уже в качестве источника водорода и углерода для химии XXI века.

Библиография — 408 ссылок.

## Оглавление

I. Введение	357
II. Синтез 5-гидроксиметилфурфурола на основе возобновляемого сырья	358
III. 5-Гидроксиметилфурфурол как сырье для химической и топливно-энергетической промышленности	365
IV. Заключение	381

## I. Введение

В связи с постоянным ростом населения планеты объемы потребления энергии и органических веществ возрастают с каждым годом на ~7%.<sup>1</sup> Современное общество находится в острой зависимости от невозобновляемых природных ресурсов — нефти, природного газа и каменного угля, кото-

рые в настоящее время обеспечивают человечество энергией на ~80% и углеродсодержащим химическим сырьем на ~90%.<sup>1</sup> Однако истощение запасов ископаемых углеводородов стимулирует поиск новых источников энергии и сырья на основе возобновляемых ресурсов. На сегодняшний день основным источником возобновляемого углеродсодержащего сырья, который представляет реальную альтернативу

**В.М.Чернышев (V.M.Chernyshev).** Доктор химических наук, доцент, профессор ЮРГПУ (НПИ).  
E-mail: chern13@yandex.ru  
Область научных интересов: органический синтез, химия гетероциклических соединений, N-гетероциклические карбены, катализ, химическая переработка растительного сырья, химия устойчивого развития.

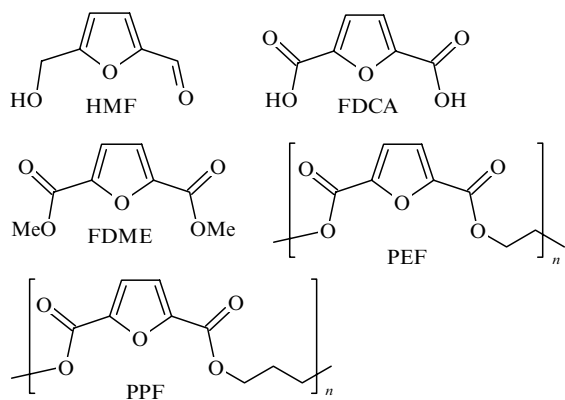
**О.А.Кравченко (O.A.Kravchenko).** Доктор технических наук, доцент, проректор по научной работе ЮРГПУ (НПИ).  
E-mail: kravch@newmail.ru  
Область научных интересов: катализ, химическая переработка растительного сырья, химия устойчивого развития.

**В.П.Анаников (V.P.Ananikov).** Член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией ИОХ РАН.  
Телефон: +7(499)135–9094, e-mail: val@ioc.ac.ru  
Область научных интересов: катализ, органический синтез, нанотехнологии, молекулярная сложность и трансформации.

Дата поступления 19 октября 2016 г.

нефти и природному газу, считается растительная биомасса.<sup>2–9</sup> Ежегодно наша планета производит ~170 млрд т растительной биомассы, лишь 3–4% которой используются современным человечеством.<sup>1</sup> По некоторым оценкам, количество энергии, которое может быть получено из биомассы, почти в 10 раз превышает ежегодное мировое энергопотребление.<sup>10</sup> Предполагается, что уже через 12–15 лет до 30% химического сырья будет производиться из растительной биомассы.<sup>11,12</sup> Россия занимает одно из лидирующих мест в мире по ресурсам растительной биомассы, особенно древесины (~23%).<sup>13</sup>

Растительная биомасса в своем составе содержит ~75% углеводов.<sup>14</sup> Основной недостаток, препятствующий непосредственному использованию углеводов в качестве сырья в химической промышленности и энергетике, — слишком высокое содержание кислорода. Кроме того, основная часть углеводов биомассы (60–80%) находится в виде труднорастворимого биополимера целлюлозы, который невозможно непосредственно использовать в современных химических процессах и устройствах для получения энергии.<sup>15</sup> Поэтому возникает необходимость переработки биомассы в вещества с меньшим содержанием кислорода, пригодные для применения в химической промышленности, энергетике и на транспорте.<sup>1,15–17</sup> Разработка эффективных процессов переработки растительного сырья (целлюлозы и других углеводов) в ценные химические соединения является приоритетной задачей современной химии и химической технологии.<sup>6,7,15,18</sup> Один из наиболее интенсивно развивающихся подходов к переработке биомассы основан на дегидратации углеводов в производные фурана,<sup>6,7,15,19</sup> среди которых 5-гидроксиметилфурфурол (HMF, рис. 1) рассматривается как ключевой реагент, так называемое «соединение-платформа»<sup>20–23</sup> для получения разнообразных практически важных продуктов, включая полимеры, фармацевтические препараты, растворители и топлива. С 2014 г. стартовало первое промышленное производство HMF, основанное на кислотно-катализируемой дегидратации фруктозы.<sup>24</sup> В прошлом году рядом крупнейших производителей химической продукции анонсировано строительство промышленного производства наиболее важных продуктов переработки HMF — фуран-2,5-дикарбоновой кислоты (FDCA) и ее диметилового эфира (FDME) (см. рис. 1).<sup>25</sup> В ближайшем будущем планируется использовать FDCA и FDME для производства полиэтиленфураноата (PEF) и полипропилен-



**Рис. 1.** 5-Гидроксиметилфурфурол (HMF) и его важнейшие мономерные и полимерные продукты переработки, промышленное производство которых планируется реализовать в ближайшие годы.

фураноата (PPF) — биополиэфиров, призванных заменить упаковочный материал полиэтилентерефталат в пищевой промышленности.<sup>25</sup>

С середины первого десятилетия XXI в. рост числа публикаций, посвященных HMF и его производным, приобрел взрывной характер.<sup>20</sup> В настоящем обзоре на основе анализа важнейших работ, опубликованных преимущественно за последние 3 года, дана краткая оценка современных методов получения HMF и его ключевых производных с точки зрения перспективы их промышленной реализации, рассмотрены основные области применения этих соединений.

Ниже приведен перечень основных аббревиатур, использованных в тексте.

- [BMIm]Cl — хлорид 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия;  
 [EMIm]Cl — хлорид 1-метил-3-этилимидазолия;  
 AMF — 5-ацетоксиметилфурфурол;  
 BAMF — 2,5-бис(аминометил)фуран;  
 BEMF — 2,5-бис(этоксиметил)фуран;  
 BFF — 5,5'-оксиди(метилен)бис(фуран-2-карбальдегид);  
 BHMf — 2,5-бис(гидроксиметил)фуран;  
 BHMTHF — 2,5-бис(гидроксиметил)тетрагидрофуран;  
 BMF — 5-бромметилфурфурол;  
 BMMF — 2,5-бис(метоксиметил)фуран;  
 CMF — 5-хлорметилфурфурол;  
 DFF — 2,5-диформилфуран;  
 DMF — 2,5-диметилфуран;  
 DMTHF — 2,5-диметилтетрагидрофуран;  
 EMF — 5-этоксиметилфурфурол;  
 FA — фумаровая кислота;  
 FC — фурфурол;  
 FDCA — фуран-2,5-дикарбоновая кислота;  
 FDME — диметилфуран-2,5-дикарбоксилат;  
 FFCA — 5-формилфуран-2-карбоновая кислота;  
 FMF — 5-формилоксиметилфурфурол;  
 GVL —  $\gamma$ -валеролактон;  
 HAF — 2-гидроксиацетилфуран;  
 HDO — гексан-1,6-диол;  
 HMFCA — 5-гидроксиметилфуран-2-карбоновая кислота;  
 HMF — 5-гидроксиметилфурфурол;  
 HPA — 2-гидроксипропановая кислота  
 LA — левулиновая кислота;  
 MA — малеиновый ангидрид;  
 MAC — малеиновая кислота;  
 MIBK — метилизобутилкетон;  
 OGA — 2-оксоглутаровая кислота;  
 PBF — поли(1,4-бутиленфуран-2,5-дикарбоксилат) (полибутиленфураноат)  
 PEF — поли(этиленфуран-2,5-дикарбоксилат) (полиэтиленфураноат);  
 PPF — поли(1,3-пропиленфуран-2,5-дикарбоксилат) (полипропиленфураноат);  
 SA — янтарная кислота;  
 TEMPO — 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил;  
 THFDCA — тетрагидрофуран-2,5-дикарбоновая кислота.

## II. Синтез 5-гидроксиметилфурфуrolа на основе возобновляемого сырья

### II.1. Процесс дегидратации углеводов до 5-гидроксиметилфурфуrolа

Основные пути синтеза HMF основаны на кислотно- или металл-катализируемой дегидратации гексоз.<sup>6,11,19–23,26–31</sup> В качестве гексозного сырья используют моносахариды, дисахариды и полисахариды — фруктозу,

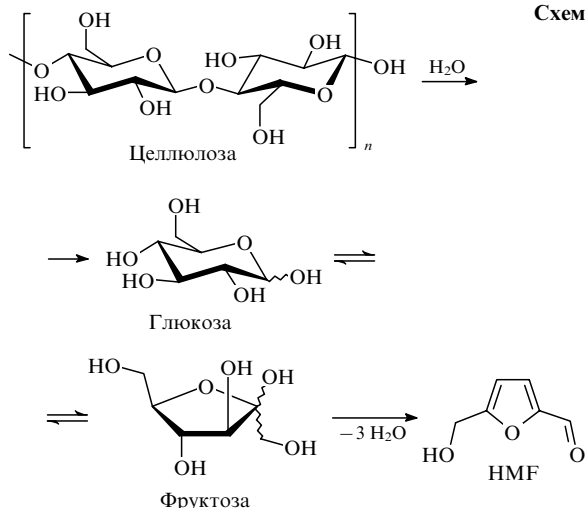
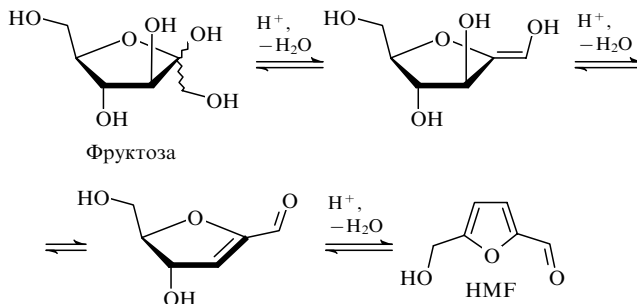


Схема 1

через циклические интермедиаты, образующиеся при последовательном отщеплении воды от D-фруктофуранозы, более вероятно (схема 3),<sup>6,11</sup> особенно для реакций в ДМСО и ионных жидкостях.<sup>19,20,37,38</sup> Подробный анализ литературных данных о кинетике дегидратации различных гексозных углеводов до HMF представлен в обзоре<sup>20</sup>.

Схема 3



глюкозу, сахарозу, инулин, крахмал, целлюлозу и др. В большинстве литературных источников принята схема, согласно которой при синтезе HMF из полисахаридов сначала происходит гидролиз полисахаридов до глюкозы и(или) фруктозы.<sup>6, 11, 19–21, 23, 26, 28, 29</sup> Глюкоза обратимо изомеризуется во фруктозу, которая затем теряет три молекулы воды с образованием HMF (схема 1).

Таким образом, в качестве ключевого предшественника HMF обычно рассматривают фруктозу.<sup>6, 11, 20, 32</sup> Как правило, в одинаковых условиях выход HMF при дегидратации фруктозы выше, чем при дегидратации глюкозы и других гексоз, что иногда считают косвенным подтверждением этого предположения.<sup>20</sup> Следует, однако, отметить, что на основе расчетов энергий переходных состояний, а также кинетических экспериментов недавно был сделан вывод о возможности альтернативного пути дегидратации глюкозы до HMF в кислотных водных растворах, т.е. протекании процесса без предварительной изомеризации глюкозы во фруктозу через циклические пятичленные катионы, образующиеся в результате отщепления молекулы воды от протонированной молекулы глюкозы.<sup>21,33</sup> На основании расчетов методом теории функционала плотности (DFT) также сделан вывод о возможности дегидратации глюкозы до HMF через формирование ациклического 1,2-ендиола без образования фруктозы в кислотных ионных жидкостях.<sup>34</sup> На схеме 2 представлен упрощенный механизм такого процесса.

Механизм дегидратации фруктозы, по-видимому, может различаться в зависимости от природы реакционной среды и применяемого катализатора.<sup>11, 20</sup> В литературе рассматривались механизмы дегидратации фруктозы через циклические и ациклические интермедиаты.<sup>20,28</sup> Хотя обе формы фруктозы — циклическая и ациклическая — в растворах находятся в равновесии,<sup>35,36</sup> по-видимому, дегидратация

Синтез HMF путем дегидратации углеводов обычно сопровождается образованием ряда побочных продуктов. Типичными побочными продуктами являются леволиновая (LA) и муравьиная кислоты, которые образуются вследствие

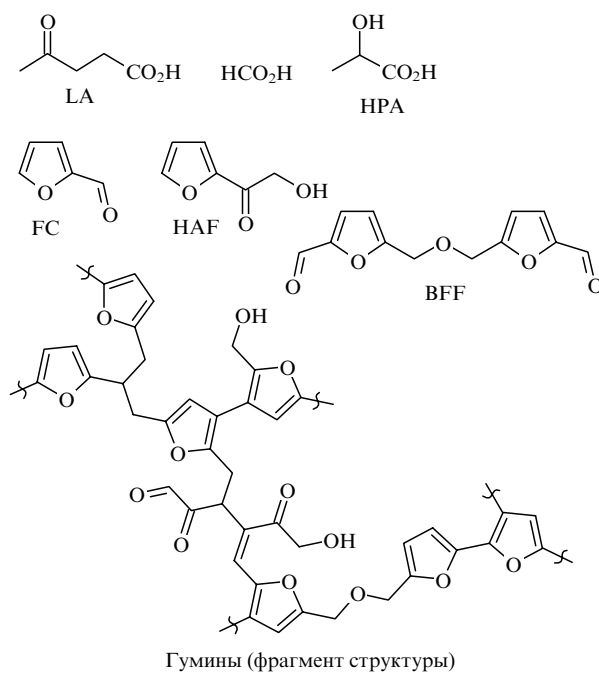


Рис. 2. Типичные побочные продукты синтеза 5-гидрокси-метил-фурфура.

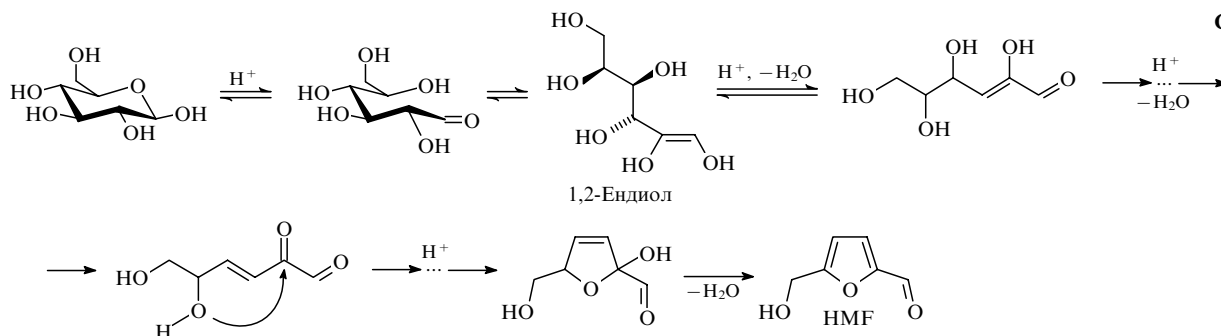


Схема 2

регидратации НМФ, 2-гидроксипропановая кислота (НРА), полимерные соединения сложной структуры и переменного состава (гумины), фурфурол (FC), 2-гидроксиацетилфуран (НАФ), димеры НМФ, например ВФФ (рис. 2), а также ряд других продуктов.<sup>11,20</sup> Селективность процесса сильно зависит от используемого сырья и условий синтеза. Кроме того, вследствие нестабильности НМФ его выход обычно имеет экстремальную зависимость от продолжительности синтеза.<sup>20, 22, 23, 39</sup>

До 80-х гг. XX в. большинство методов синтеза НМФ основывалось на гомофазных кислотно-катализируемых реакциях дегидратации сахаров в водных растворах.<sup>40</sup> Современные методы получения НМФ из углеводов часто разделяют в зависимости от используемой системы растворителей.<sup>20, 40, 41</sup> В однофазных системах применяют либо один растворитель (воду, ДМСО, ДМФА, *N,N*-диметилацетамид (ДМА), *N*-метилпирролидон, уксусную кислоту, ацетон и др.), либо растворы, состоящие из двух или более полностью смешивающихся растворителей (например, ацетон – ДМСО). Двухфазные системы обычно включают водный раствор и органический растворитель, не смешивающийся либо частично смешивающийся с водным раствором, — метилизобутилкетон (МИБК), бутанон, дихлорметан, бутан-2-ол, ТГФ, 2-метилтетрагидрофуран и др. В отдельную группу выделяют синтезы в ионных жидкостях.<sup>20, 40, 41</sup>

## II.2. Методы получения 5-гидроксиметилфурфуrolа из фруктозы

В наибольшей степени разработаны методы синтеза НМФ из фруктозы,<sup>20</sup> которая является сырьем в действующем производстве.<sup>24</sup> При дегидратации фруктозы в водных растворах в качестве катализаторов обычно используют минеральные кислоты (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и др.), растворимые соли Zn, Nb, La, Fe и других металлов, а также различные гетерогенные катализаторы кислотного типа, например катиониты, оксиды и малорастворимые соли Ti, Zr, Fe и других переходных металлов, цеолиты.<sup>6, 20, 22, 30, 31, 40, 41</sup> Обычно синтез осуществляют при температурах ~100°C при атмосферном давлении либо при 120–270°C при повышенном давлении. При температурах 140–200°C дегидратация фруктозы протекает с высокой скоростью даже без катализатора.<sup>20</sup> Это позволяет проводить синтез в реакторах проточного типа при малом времени контактирования, что удобно для промышленного производства. Величины выхода НМФ, приводимые в разных публикациях, варьируются в широких пределах: от нескольких процентов до ~70% даже для близких условий синтеза.<sup>6, 20, 22, 30, 40, 41</sup> По мнению авторов обзора<sup>20</sup>, это может быть связано с недостаточно корректными методиками анализа, которые были использованы в ряде ранних работ. Выход НМФ при прочих равных условиях снижается при увеличении концентрации фруктозы в реакционной смеси.<sup>20</sup> В гомофазных водных системах получение НМФ с выходом >50% труднодостижимо вследствие гидролиза НМФ с образованием левулиновой и муравьиной кислот.

Эффективным способом, который позволяет увеличить выход НМФ, является применение двухфазных систем водный раствор – органический растворитель для дегидратации фруктозы и других углеводов.<sup>20, 21, 31, 39, 42, 43</sup> В таких системах образующийся НМФ непрерывно экстрагируется органическим растворителем, поэтому его концентрация в водной фазе остается сравнительно низкой, в результате скорость гидролиза НМФ снижается и повышается селектив-

ность процесса.<sup>21</sup> Чаще всего органическим экстрагентом в двухфазных системах служит метилизобутилкетон,<sup>21, 39, 44, 45</sup> реже бутанон, ацетон, дихлорметан, бутан-2-ол и другие спирты, ТГФ и др.<sup>20, 40, 41</sup> При этом используют как гомогенные, так и гетерогенные катализаторы.<sup>21, 22</sup> Как правило, выход НМФ возрастает при увеличении объемного отношения органической фазы к водной, а также в случае применения высаливающих добавок, например хлорида или сульфата натрия.<sup>21, 46</sup> Природа высаливающей добавки может оказывать существенное влияние на коэффициент распределения НМФ. Сульфат натрия — одна из наиболее эффективных высаливающих добавок в системах водный раствор – МИБК.<sup>44</sup> Недавно показана высокая эффективность диметилкарбоната как органической фазы при синтезе НМФ в двухфазной системе в присутствии гетерогенного катализатора [(Ce(PO<sub>4</sub>)<sub>1.5</sub>(H<sub>2</sub>O)(H<sub>3</sub>O)<sub>0.5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>0.5</sub>]. В этих условиях продукт легко отделяется вместе с органической фазой, после отгонки экстрагента в вакууме получается кристаллический НМФ с выходом ~70% и содержанием основного вещества ≥99%.<sup>47</sup>

Немало исследований посвящено синтезу НМФ дегидратацией фруктозы в органических растворителях, которые позволяют уменьшить скорость гидролиза НМФ и повышают селективность процесса, — ДМСО, ДМФА, ДМА и *N*-метилпирролидон.<sup>20</sup> Наиболее широкое применение получил ДМСО.<sup>22</sup> Температура в процессе синтеза может варьироваться от 77 до 180°C.<sup>20</sup> В присутствии гомогенных катализаторов кислотного типа (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, BF<sub>3</sub>, LaCl<sub>3</sub>, Sc(OTf)<sub>3</sub>, кислые органические соли) выходы НМФ в ДМСО могут превышать 90% и даже приближаться к количественным.<sup>20</sup> Применение гетерогенных катализаторов (катиониты; оксиды металлов, например ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>; цеолиты; различные кислоты на носителях; соли металлов, например фосфат циркония; фосфорновольфрамовая кислота; мезопористые угли с привитыми группами SO<sub>2</sub>OH и др.) обычно позволяет получать НМФ с выходом 60–100%.<sup>20, 48–51</sup> Следует отметить, что при температурах ≥150°C фруктоза в ДМСО превращается в НМФ в отсутствие катализатора с выходом >90%.<sup>22</sup> Основным недостатком ДМСО и других высококипящих полярных растворителей является сложность выделения НМФ из реакционных смесей,<sup>20, 22</sup> поскольку отделить высококипящий растворитель перегонкой обычно не удается из-за термической нестабильности НМФ, а экстракция менее полярными растворителями, не смешивающимися с ДМСО, малоэффективна. Поэтому предпринимались попытки дегидратации НМФ в сравнительно низкокипящих растворителях — уксусной кислоте и алифатических спиртах (метаноле, этаноле, бутаноле и др.). В уксусной кислоте основным продуктом дегидратации является 5-ацетоксиметилфурфуrol (AMF), а в спиртах образуются О-алкиловые эфиры НМФ, выходы которых варьируются в интервале 20–77%.<sup>20</sup> Эфиры НМФ могут представлять интерес в качестве полупродуктов в производстве топлив, специфических экстрагентов и реагентов. Примечательно, что дегидратация фруктозы в изопропиловом спирте с использованием гетерогенных катализаторов на основе мезопористых углей, поверхность которых функционализирована арилсульфонильными группами, позволяет получать НМФ с выходом до 91%, хотя активность катализатора снижается после регенерации.<sup>52</sup> Гетерогенный катализатор на основе сульфатированного поливинилового спирта в изопропиловом спирте в условиях микроволнового нагрева до 130°C в течение 130 с приводит к НМФ с выходом 85%, причем катализатор можно использовать многократно без потери каталитической активности.<sup>53</sup>

Довольно высокие выходы НМФ (до ~100%) достигаются при дегидратации фруктозы в ионных жидкостях. В качестве последних применяют различные органические соли, чаще всего хлориды и фторобораты *N*-бутил-*N'*-метил- и *N*-бутил-*N'*-этилмидазолия.<sup>6, 20, 26, 29, 31, 36</sup> Используют также другие соли диалкилмидазолия, протонные соли алкилмидазолов, соли пиридиния и других гетероциклов, тетраалкиламмониевые и тетраалкилфосфониевые соли, легкоплавкие смеси различных органических и неорганических солей.<sup>20, 22, 30, 37, 40, 41, 54</sup> При этом применяют как гомогенные, так и гетерогенные катализаторы, включая протонные кислоты, кислоты Льюиса (BF<sub>3</sub>, PtCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>4</sub>, GeCl<sub>4</sub>, CrCl<sub>3</sub>), катиониты, алюмосиликаты, оксиды металлов.<sup>20, 30, 37, 40, 41, 54</sup> Однако даже без дополнительных катализаторов дегидратация фруктозы во многих ионных жидкостях, особенно в кислых солях, при температурах 80–140°C протекает с высокими выходами НМФ.<sup>20</sup> Существенное влияние на выход НМФ в ионных жидкостях оказывает концентрация воды в реакционной смеси. В присутствии воды в ионных жидкостях возможно образование фазовых микрогетерогенностей, которые могут влиять на процесс дегидратации фруктозы.<sup>55</sup> При следовых количествах воды наблюдаются сравнительно высокие скорость и селективность дегидратации фруктозы до НМФ, однако при концентрациях воды ≥10% выход продукта существенно снижается. Для увеличения выхода НМФ и обеспечения воспроизводимости результатов предложено проводить дегидратацию фруктозы в ионных жидкостях с непрерывным удалением воды, образующейся в процессе синтеза, при пониженном давлении с применением устройств типа роторного испарителя, которые обеспечивают интенсивный массообмен в вязких средах.<sup>56</sup> Значительную проблему при получении НМФ из фруктозы и других углеводов в ионных жидкостях представляет выделение целевого продукта, которое обычно осуществляют путем экстракции органическими растворителями (этилацетат, ТГФ, МВК и др.), не смешивающимися с ионными жидкостями.<sup>20, 31, 43, 57</sup> Как правило, экстракция неэффективна вследствие образования прочных водородных связей между анионами ионной жидкости и гидроксигруппой НМФ. Небольшая добавка спиртов к экстрагенту позволяет конкурентно замещать НМФ в ионных парах с галогенид-анионами ионной жидкости и существенно увеличивать коэффициент распределения и эффективность экстракции.<sup>57</sup> Недавно для решения проблемы выделения НМФ и рециклинга ионных жидкостей предложено использовать сверхкритический СО<sub>2</sub>. Дегидратацию фруктозы проводят в смеси ионной жидкости с ацетоном, затем вводят сверхкритический СО<sub>2</sub>, что приводит к расслоению гомогенной системы и отделению большей части НМФ с фазой ацетон–сверхкритический СО<sub>2</sub>, а катализатор и непрореагировавшая фруктоза остаются преимущественно в ионной жидкости.<sup>58</sup> Сопоставление альтернативных вариантов синтеза НМФ из фруктозы в ионных жидкостях и двухфазных системах вода–МВК показывает большую эффективность двухфазных систем в промышленных условиях, несмотря на меньший выход НМФ, в связи с простотой выделения и очистки целевого продукта, меньшими затратами на регенерацию экстрагента и каталитической системы.<sup>43</sup>

### III.3. Методы получения 5-гидроксиметилфурфурола из глюкозы

Распространенность глюкозы в природе значительно выше, чем фруктозы; кроме того, глюкозу в промышленных масш-

табах можно производить путем гидролиза целлюлозы.<sup>19</sup> Поэтому глюкоза рассматривается как экономически более перспективное сырье, чем фруктоза, для производства НМФ в будущем.<sup>19, 22, 32, 59</sup>

К сожалению, дегидратация глюкозы до НМФ протекает менее селективно, при этом решающее значение приобретает правильный выбор каталитической системы.<sup>19, 20, 22, 32, 33, 59</sup> Это связано с тем, что для образования НМФ необходима предварительная изомеризация глюкозы во фруктозу (см. схему 1).<sup>20, 60</sup> Изомеризация глюкозы сравнительно легко протекает в основных средах, тогда как дегидратация фруктозы — в кислотных.<sup>60, 61</sup> Возможна реализация последовательного процесса изомеризация–дегидратация в раздельных реакторах, снабженных катализаторами основного и кислотного типа, хотя такой вариант производства НМФ в настоящее время считается менее эффективным по сравнению с однореакторными процессами.<sup>59, 61</sup>

Большинство однореакторных методов синтеза НМФ из глюкозы основано на использовании каталитических систем, сочетающих льюисовскую и брэнстедовскую кислотность. Кислоты Льюиса катализируют изомеризацию глюкозы во фруктозу по механизму 1,2-гидридного переноса, а кислоты Брэнстеда ускоряют дегидратацию фруктозы до НМФ.<sup>60, 61</sup> Стадия изомеризации зачастую лимитирует весь процесс.<sup>59, 62, 63</sup> С ростом кислотности среды скорость изомеризации глюкозы во фруктозу обычно снижается, тогда как скорость дегидратации фруктозы до НМФ возрастает.<sup>59</sup> Если стадия изомеризации протекает слишком медленно, то НМФ, быстро образующийся из фруктозы, в значительной мере разлагается до левулиновой и муравьиной кислот, а также полимеризуется с образованием гуминов.<sup>32</sup> При синтезе НМФ из глюкозы в ионных жидкостях именно разложение НМФ, а не глюкозы или фруктозы считают основной причиной снижения выхода продукта.<sup>36</sup>

В качестве катализаторов часто используют смеси протонных кислот с кислотами Льюиса, например AlCl<sub>3</sub> и HCl,<sup>64</sup> AlCl<sub>3</sub> и малеиновую кислоту,<sup>65</sup> соли хрома в присутствии кислот Брэнстеда и бромид-ионов,<sup>32, 66</sup> TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> (1 : 1) в смеси с катионитом Amberlyst 70 (см.<sup>67</sup>). Особенно эффективными оказались соли Cr и Al, хотя описано немало примеров успешного применения в качестве катализаторов GeCl<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, Yb(OTf)<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>.<sup>20, 26, 40</sup> Недавно показана высокая эффективность сульфаниловой кислоты,<sup>68</sup> которая рассматривается как бифункциональный катализатор, сочетающий в одной молекуле нуклеофильный (NH<sub>2</sub>) и кислотный (SO<sub>2</sub>OH) центры. Перспективным направлением в синтезе НМФ из глюкозы считается гетерогенный катализ с применением бифункциональных катализаторов, сочетающих кислотные центры брэнстедовского и льюисовского типов.<sup>69–78</sup> К таким катализаторам относятся модифицированные цеолиты,<sup>70, 79–82</sup> допированные алюминием или борной кислотой силикагелевые катализаторы,<sup>83, 84</sup> обогащенные ионами хрома(III) монтмориллонит<sup>85</sup> и бентонит,<sup>86</sup> модифицированные ионами натрия фосфаты Nb, Ti, Zr, Al,<sup>87</sup> модифицированные сульфокислотами и фосфорновольфрамовой кислотой пористые органические полимеры,<sup>88</sup> пористый полидивинилбензол, содержащий NH-кислотные группы SO<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> и ионы Cr<sup>3+</sup> (см.<sup>89</sup>), гетерополикислоты типа Cs<sub>2</sub>[Cr<sub>3</sub>O(EtCO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[α-SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] (см.<sup>90</sup>) и (n-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>NMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>PW<sub>11</sub>TiO<sub>40</sub>.<sup>91</sup> Гетерогенные катализаторы обычно можно использовать многократно, хотя адсорбция гуминовых веществ приводит к постепенному снижению их активности.<sup>20</sup>

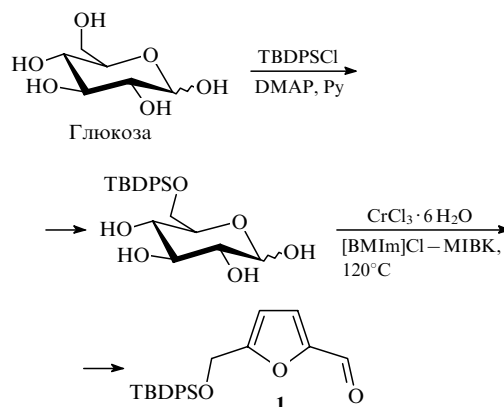
Синтез НМФ из глюкозы можно проводить в водных растворах, двухфазных системах, органических растворителях и в ионных жидкостях.<sup>20</sup>

В водных растворах выходы продукта не превышают 40%. В двухфазных системах выход НМФ варьируется в интервале 37–86%.<sup>20, 22</sup> Например, в двухфазной реакционной системе, состоящей из 5%-ного раствора глюкозы в насыщенном NaCl и диоксана (органическая фаза), выход НМФ составил 86% при использовании смеси катализаторов TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> и Amberlyst 70 (см.<sup>67</sup>). Дополнительное эмульгирование двухфазных систем позволяет при прочих равных условиях увеличить выход НМФ на 10–20%.<sup>64</sup>

Описано немало примеров синтеза НМФ из глюкозы в органических растворителях — ДМСО, ДМФА, ДМА, капролактаме, бутаноле, лактонах и др. Наиболее высокие выходы НМФ (40–80%) достигаются в апротонных полярных растворителях при использовании солей хрома либо бифункциональных гетерогенных катализаторов.<sup>20, 22, 61, 69, 74, 90, 92</sup> При катализе солями хрома скорость реакции в ДМСО ниже, чем в ДМА или бутан-1-оле, поскольку ионы Cr<sup>3+</sup> образуют прочные малоактивные комплексы с молекулами ДМСО.<sup>93</sup> Основным недостатком большинства апротонных полярных растворителей является сложность выделения НМФ из реакционных смесей.

Значительное внимание в последние годы уделяется синтезу НМФ из глюкозы в ионных жидкостях как методологической основе для разработки однореакторного синтеза НМФ из целлюлозы.<sup>4, 6, 26, 94</sup> Существенным прогрессом в синтезе НМФ на основе растительного сырья стала работа Zhao и соавт.,<sup>95</sup> опубликованная в 2007 г., в которой показано, что применение в качестве катализатора CrCl<sub>2</sub> в ионной жидкости [EMIm]Cl при 100°C обеспечивает практически одинаковый выход НМФ (~68%) из глюкозы и фруктозы. Впоследствии было установлено, что использование CrCl<sub>3</sub> в различных ионных жидкостях приводит к аналогичным результатам.<sup>20, 29, 94</sup> Основная роль солей хрома в ионных жидкостях, как и в других системах, заключается в селективной изомеризации глюкозы во фруктозу, причем согласно кинетическим исследованиям эта стадия является лимитирующей.<sup>96</sup> Помимо солей хрома, в ионных жидкостях применяют большинство остальных типов катализаторов, используемых в других системах. Выход НМФ, как правило, варьируется в пределах 40–80%.<sup>20, 26, 97</sup> В ряде публикаций отмечена эффективность использования микроволнового нагрева.<sup>98</sup> Например, в [BMIm]Cl при катализе CrCl<sub>3</sub> в условиях микроволнового нагрева выход НМФ достигает 85% в течение 2.5 мин, тогда как при конвективном нагреве лишь 57% в течение 3 ч.<sup>36</sup> Ключевую роль в снижении выхода играют побочные процессы олигомеризации с участием гидроксиметильных групп НМФ и глюкозы. Защита гидроксиметильной группы позволяет существенно повысить селективность; например, при использовании O(6)-защищенной глюкозы выход соединения **1** после выделения составляет 81% (схема 4).<sup>56</sup> Другой эффективный подход к увеличению выхода — непрерывная экстракция образующегося НМФ из ионной жидкости. Так, при катализе CrCl<sub>3</sub> в системе [BMIm]Cl–1,2-диметоксиэтан выход НМФ составил ~65% при концентрации глюкозы 80% по массе по отношению к ионной жидкости.<sup>99</sup>

Перспективной средой для конверсии глюкозы и гексозных полисахаридов считаются близкие по свойствам к ионным жидкостям растворы на основе низкоплавких эвтектик, получившие в англоязычной литературе название Deep Eutectic Solvents (см. обзор<sup>100</sup>). Например, в двухфазной



TBDPS = Bu<sup>t</sup>Ph<sub>2</sub>Si, DMAP — 4-(N,N'-диметиламино)пиридин, Py — пиридин

системе (хлорид холина + AlCl<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O)–MIBK выход НМФ из глюкозы составил 70%.<sup>101</sup>

#### II.4. Методы получения 5-гидроксиметилфурфуrolа из дисахаридов, целлюлозы и других полисахаридов

Другим важным источником сырья для получения НМФ являются ди- и полисахариды — сахароза, инулин и крахмал. Процесс синтеза включает гидролиз полисахарида до моносахарида — глюкозы или фруктозы, обратимую изомеризацию глюкозы во фруктозу и дегидратацию последней до НМФ.<sup>22, 28</sup> Подходы к синтезу НМФ из инулина аналогичны методам синтеза из фруктозы, а методы синтеза из сахарозы и крахмала аналогичны методам синтеза из глюкозы.<sup>19, 20, 102</sup>

Целлюлоза рассматривается как основное сырье для получения НМФ в ближайшем будущем, поскольку она является наиболее доступным непищевым полисахаридом.<sup>19, 22, 23, 28, 94</sup> Как и в случае моносахаридов, синтез НМФ из целлюлозы возможен в традиционных однофазных системах (вода, органические растворители либо водно-органические смеси), двухфазных системах водный раствор–органический растворитель и в ионных жидкостях.

При нагревании целлюлозы в воде при 250–350°C в течение непродолжительного времени (от нескольких секунд до 5 мин) НМФ образуется с выходом 4–12% даже без катализатора.<sup>20</sup> В присутствии минеральных кислот выходы могут увеличиваться до ~21%.<sup>20</sup> Выходы НМФ из целлюлозы в воде существенно повышаются при использовании гетерогенных катализаторов, сочетающих кислотные центры львоисовского и брэнстедовского типов.<sup>20, 28, 94</sup> Например, в случае применения мицеллярного гетерогенного катализатора — гетерополиокислоты Cr[(DS)H<sub>2</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sub>3</sub> (DS — додецилсульфат) — при 150°C в течение 2 ч НМФ был получен с выходом 53% при 77%-ной степени превращения целлюлозы; при этом катализатор не терял активности в процессе рециклинга.<sup>103</sup> При использовании мезопористого цеолита H-ZSM-5 при 190°C выход НМФ в течение 4 ч составил 46%.<sup>104</sup> В органических растворителях выходы НМФ из целлюлозы обычно невысокие. Например, система CrCl<sub>3</sub>–HCl в диметилацетамиде в присутствии 10% LiCl при 140°C в течение 2 ч обеспечивала выход НМФ 29–33%.<sup>20, 105</sup>

Сравнительно высокие выходы НМФ из целлюлозы достигаются в двухфазных системах водный раствор–органический экстрагент, особенно в концентрированных солевых системах, растворяющих целлюлозу.<sup>20, 22, 106</sup> Например, в системе насыщенный водный раствор

Схема 4

( $\text{NaHSO}_4 + \text{ZnSO}_4$ ) – ТГФ выход НМФ составил 53% при 160°C в течение 60 мин при 96%-ной конверсии целлюлозы.<sup>107</sup> Применение ~72%-ного раствора  $\text{ZnCl}_2$  с добавлением  $\text{HCl}$  (0.2 моль · л<sup>-1</sup>) и МВК в качестве экстрагента при 150°C в течение 40 мин позволило достичь ~81%-ного выхода НМФ из микрокристаллической целлюлозы, причем каталитическую систему можно использовать многократно без существенной потери каталитической активности.<sup>108</sup> При катализе сульфаминовой кислотой в системе водный раствор  $\text{NaCl}$  – ТГФ при 180°C в условиях микроволнового нагрева в течение 40 мин выход НМФ составил 52%.<sup>109</sup> Применение сульфаниловой кислоты в системе вода – МВК при 150–180°C позволило получить НМФ из целлюлозы с выходом 37–52%. Катализ гетерополикислотой ( $\text{n-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NMe}_3$ ) $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{TiO}_{40}$  в системе вода – бутан-1-ол при 160°C в течение 8 ч приводил к НМФ с выходом 40.6%,<sup>91</sup> а при использовании гетерополикислоты ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_3$ ) $\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  ( $x = 1-3$ ) в системе вода – МВК при 140°C выход НМФ составил 75%.<sup>110</sup> Фосфатированный оксид титана в системе вода – ТГФ в присутствии *N*-метилпирролидона после предварительной механохимической активации целлюлозы, обработанной серной кислотой, позволил достичь 86%-ного выхода НМФ при 180°C в течение 105 мин.<sup>111</sup>

Эффективной средой для конверсии целлюлозы в НМФ считаются ионные жидкости, которые растворяют целлюлозу за счет разрушения водородных связей между ее молекулами.<sup>20, 23, 28, 29, 94, 112</sup> При конверсии целлюлозы в ионных жидкостях без катализатора либо с применением в качестве катализатора кислотных ионных жидкостей, например  $[\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{HMIm}]\text{X}$  ( $[\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{HMIm}]$  – 3-метил-1-(4-сульфобутил)имидазолий;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{HSO}_4$ ), выход НМФ при температурах 100–120°C обычно составляет ~15–20%,<sup>20</sup> хотя в некоторых публикациях отмечался выход НМФ до 33% при использовании микрокристаллической целлюлозы.<sup>113</sup> Выход НМФ увеличивается до 40–70% при использовании в качестве катализатора солей хрома,<sup>20, 22, 114</sup> причем в работе<sup>115</sup> сообщалось, что применение 10 мол.%  $\text{CrCl}_2$  в  $[\text{EMIm}]\text{Cl}$  при 120°C в течение 6 ч обеспечило выход НМФ 89%. После нагревания целлюлозы в  $[\text{BMIm}]\text{Cl}$  при 130°C с гексагидратом трихлорида хрома в течение 1 ч 98%-ный кристаллический НМФ был получен с выходом 50% путем экстракции этилацетатом.<sup>56</sup> Описано также получение НМФ с выходами 30–70% при катализе другими кислотами Льюиса –  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , солями переходных металлов.<sup>22, 26, 116</sup> Например, в системе  $\text{CuCl}_2 - ([\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{HMIm}][\text{MeSO}_3])$  при 160°C выход НМФ составил 69.7%.<sup>117</sup>

В последние годы выполнено немало исследований по использованию ионных жидкостей для прямого получения НМФ из различных сельскохозяйственных и лесопромышленных отходов, например пшеничной и рисовой соломы, стеблей кукурузы и др. (см. обзор<sup>27</sup>). В ряде публикаций сообщается о достижении выходов НМФ ~50% в расчете на содержание углеводов в биомассе.<sup>27</sup> Существенное влияние на выход НМФ оказывает подготовка растительного сырья. Например, после предварительной обработки древесных стружек или рисовых стеблей 3%-ным водным раствором  $\text{NaOH}$  при 60°C в течение 24 ч с последующим нагреванием при 120°C в течение 6 ч в  $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ , содержащем 4%  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , удалось получить НМФ с выходом 76–79% в расчете на глюкозы, присутствующие в исходном сырье.<sup>118</sup> Предварительная обработка лигноцеллюлозного сырья щелочным раствором вызывает частичное разрушение эфирных и гликозидных связей и удаление гемицеллюлозы и лигнина, приводя к разрыхлению волокон. По-видимому, в

результате снижаются диффузионные ограничения на стадиях гидролиза целлюлозы, и в итоге возрастает выход НМФ.<sup>118</sup>

В ряде работ сообщается о применении различных гетерогенных катализаторов, модифицированных минералов<sup>119</sup> и полимеров,<sup>120–126</sup> для однократной конверсии целлюлозы до НМФ в ионных жидкостях. Однако выход НМФ в таких системах пока не превышает ~50%.

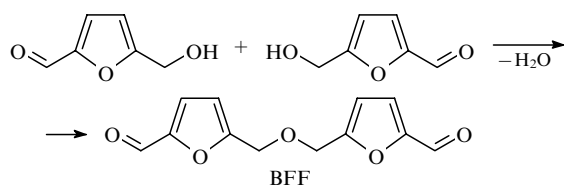
## II.5. Технологические аспекты производства 5-гидроксиметилфурфура

Для масштабирования синтеза НМФ до промышленного уровня, помимо стоимости углеводного сырья и каталитической системы, выхода целевого продукта и скорости реакции, большое значение приобретают вопросы аппаратного оформления процесса, эффективности выделения и очистки целевого продукта, рециклинга каталитической системы, экологической безопасности производства.<sup>1</sup> Несмотря на реализацию первого промышленного производства НМФ в 2014 г.,<sup>24</sup> подавляющее большинство исследований выполнено с применением лабораторных реакторов периодического действия – пробирки, ампулы, колбы, автоклава и т.п., которые в недостаточной степени моделируют промышленный процесс.<sup>20</sup> Поэтому выбор эффективного метода синтеза НМФ и оптимизация аппаратного оформления технологического процесса остаются важными задачами технологии переработки растительного сырья.

В крупномасштабном промышленном производстве НМФ производительность реакционного узла во многом определяется временем контактирования реакционной смеси. Высокотемпературные ( $\geq 170^\circ\text{C}$ ) методы дегидратации углеводов подразумевают малое время контактирования (секунды или доли секунды) и, несмотря на сравнительно низкий выход НМФ, могут оказаться весьма перспективными для крупнотоннажного производства. Для таких процессов целесообразно применение непрерывных реакторов проточного типа, в том числе трубчатых реакторов или проточных реакторов с мешалкой.<sup>20, 127</sup> Проточные реакторы могут использоваться как в некаталитических, так и в каталитических процессах синтеза НМФ с применением гомогенных и гетерогенных катализаторов.<sup>20, 111, 128–130</sup> Для дегидратации глюкозы до НМФ показана эффективность проточно-циркуляционных схем с относительно невысокой степенью конверсии (20–30%) за один цикл и непрерывным отделением НМФ экстракцией.<sup>131</sup> Перспективным направлением в разработке непрерывных высокотемпературных процессов получения НМФ считается применение микрореакторов, которые обеспечивают очень быстрый нагрев реакционной смеси до требуемой температуры с последующим быстрым охлаждением.<sup>20, 132, 133</sup> В таких реакторах возможна иммобилизация гомогенных катализаторов на поверхности микроканалов, например введение сульфогрупп путем сульфатирования гидроксигрупп на внутренней поверхности кварцевых капилляров.<sup>133</sup> Серьезной проблемой при использовании проточных реакторов, особенно с применением гетерогенных катализаторов, является образование нерастворимых полимеров (гуминов), которые отлагаются на стенках реакторов и поверхности катализатора, затрудняя тепло- и массообмен и дезактивируя катализатор.<sup>20</sup> Дополнительные проблемы проточных реакторов связаны с применением в качестве сырья труднорастворимой целлюлозы и лигноцеллюлозы. При использовании ионных жидкостей их высокая вязкость также может осложнять синтез в реакторах проточного типа.<sup>134</sup>

В значительной степени эффективность синтеза НМФ зависит от стадий его выделения и очистки.<sup>20, 22, 31, 43</sup> Поскольку стабильность НМФ относительно невысока и снижается в присутствии примесей кислотного характера, процесс выделения и очистки может быть сопряжен с большими потерями продукта в результате гидролиза и полимеризации.<sup>39</sup> Кроме того, даже небольшие примеси в НМФ сильно влияют на его устойчивость при хранении и эффективность дальнейшей переработки.<sup>56</sup> Наибольшей стабильностью при хранении обладает кристаллический НМФ с содержанием основного вещества не ниже 99.9%, тогда как маслообразный продукт 97–99%-ной чистоты разлагается при комнатной температуре уже в течение 2 недель с образованием в качестве основной примеси димерного продукта (BFF) (схема 5).<sup>56</sup>

Схема 5



Процесс выделения НМФ из водных растворов обычно включает отделение малорастворимых гуминовых продуктов фильтрованием или центрифугированием и последующую экстракцию НМФ органическим растворителем.<sup>20, 31</sup> Следует отметить, что в водных растворах, ионных жидкостях и полярных растворителях типа ДМСО молекулы НМФ хорошо сольватированы и коэффициенты его распределения в системах реакция смесь–экстрагент обычно невысоки.<sup>42</sup> В качестве экстрагентов используют МІВК, этилацетат, бутанол и другие высшие спирты.<sup>42</sup> Хотя экстрагирующая способность этилацетата,<sup>45</sup> бутан-1-ола<sup>135</sup> и ряда других спиртов<sup>20</sup> несколько выше, чем МІВК, последний считается более перспективным экстрагентом НМФ из кислотных растворов, особенно в процессе синтеза НМФ в двухфазных системах в присутствии кислотных катализаторов, поскольку этилацетат подвержен гидролизу, а бутан-1-ол и другие первичные спирты образуют с НМФ смешанные простые эфиры. В качестве нового высокоэффективного низкокипящего экстрагента НМФ из водных растворов предложен диметилкарбонат (DMC), который обладает существенно более высокой экстрагирующей способностью, чем МІВК (коэффициент распределения НМФ составляет 2.31 для систем DMC–вода и всего 0.9 для систем МІВК–вода).<sup>47</sup> Добавление неорганических солей в водный раствор обычно приводит к высаливанию НМФ в органическую фазу. Например, в системе 23%-ный водный NaCl–МІВК коэффициент распределения НМФ в ~2.5 раза выше, чем в системе вода–МІВК.<sup>45</sup> Природа неорганической соли и ее концентрация существенно влияют на коэффициент распределения НМФ.<sup>44, 135</sup> Например, сульфаты и ацетаты оказывают высаливающий эффект, тогда как нитраты снижают коэффициент распределения, а хлорид лития в зависимости от концентрации может как повышать, так и понижать коэффициент распределения НМФ в системах водный раствор–МІВК.<sup>44</sup> Согласно экспериментальным данным сульфат натрия является одной из наиболее эффективных высаливающих добавок.<sup>21, 44</sup> Аналогичное влияние оказывают анионы на коэффициент распределения НМФ в системах водный раствор–бутан-1-ол.<sup>135</sup> Высаливающий эффект минеральных солей позволяет использовать для экстракции НМФ другие растворители, смешивающиеся с водой при обычных усло-

виях, но образующие двухфазные системы с водно-солевыми растворами, например ТГФ, пропан-2-ол, ацетонитрил, ацетон и др.<sup>21</sup> Для повышения эффективности экстракции НМФ из ионных жидкостей предложено использовать в качестве промоторов добавки низкомолекулярных спиртов. Например, небольшая добавка этанола уменьшает сольватацию НМФ ионной жидкостью вследствие конкурентного образования водородных связей между гидроксигруппами этанола и анионами ионной жидкости, увеличивая коэффициент распределения в системе МІВК–[BMIm]Cl в ~10 раз.<sup>57</sup> Новым приемом для интенсификации выделения НМФ из ионных жидкостей является применение сверхкритического CO<sub>2</sub>. Введение сверхкритического CO<sub>2</sub> в гомогенные смеси ионных жидкостей с ацетоном после завершения синтеза приводит к быстрому разделению фаз, позволяя эффективно извлекать НМФ смесью сверхкритического CO<sub>2</sub> с ацетоном.<sup>58</sup> В качестве нового эффективного экстрагента, характеризующегося высокой растворимостью НМФ, приемлемой температурой кипения (85°C) и позволяющего интенсифицировать массообмен за счет снижения вязкости реакционной системы, предложен 1,2-диметоксиэтан.<sup>99</sup>

Весьма эффективным приемом для увеличения выхода НМФ является противоточная экстракция в процессе синтеза.<sup>20, 39</sup> Например, противоточная экстракция с использованием МІВК позволяет достигать 98%-ной степени выделения НМФ из водных растворов.<sup>45</sup> Экстракция также служит основным методом выделения НМФ из ионных жидкостей и высококипящих органических растворителей (ДМСО, ДМА, ДМФА).<sup>20, 22, 23, 26, 29, 57, 113</sup> Эффективность экстракции НМФ из этих систем еще ниже, чем из водных растворов.<sup>20, 43</sup> Кроме того, из-за частичной растворимости в экстрагенте апротонные растворители и ионные жидкости загрязняют выделяемый НМФ.<sup>20, 43, 56</sup> Следует отметить, что во многих работах при выделении НМФ рекомендуется предварительная нейтрализация реакционных смесей. Это позволяет удалять значительную часть примесей полимерных соединений, имеющих кислотный характер, а также замедлять кислотно-катализируемое разложение НМФ.<sup>20, 39</sup> Однако нейтрализация реакционных смесей неизбежно приводит к разрушению каталитической системы, препятствуя ее повторному использованию. Более эффективно проводить нейтрализацию экстрактов НМФ после отделения от реакционных смесей, что позволяет повторно применять каталитические системы.<sup>43, 56</sup>

Для выделения НМФ из водных и водно-органических систем предлагалось также использовать различные адсорбенты.<sup>20</sup> Например, высокогидрофобные промышленные активированные угли, получаемые карбонизацией полимерных материалов, обладают существенной адсорбционной емкостью по НМФ (до 0.86 г·г<sup>-1</sup> при 20°C) и позволяют селективно выделять НМФ из водных растворов в присутствии фруктозы.<sup>136</sup> Высокую селективность адсорбции НМФ из водных растворов в присутствии фруктозы, леулиновой и муравьиной кислот показали органические сорбенты на основе нанопористых продуктов полимеризации 4,4'-бис-(хлорметил)-1,1'-бифенила.<sup>137, 138</sup> При выделении НМФ из водных растворов в присутствии фруктозы довольно высокую сорбционную емкость (до 0.46 г·г<sup>-1</sup>) и селективность (~100%) по НМФ, а также способность к регенерации демонстрируют модифицированные цеолиты.<sup>139</sup> Для выделения НМФ из ионных жидкостей предложено использовать цеолиты, покрытые силикатными мембранами.<sup>134</sup>

В ряде работ предлагалось также проводить выделение и очистку НМФ путем вакуумной дистилляции при температурах от 114 до 190°C и давлениях от 0.05 до 1 мм рт.ст.<sup>20</sup>



Однако в большинстве публикаций дистилляция признана неэффективным методом, сопряженным с большими потерями НМФ из-за разложения при нагревании.<sup>22, 42, 57, 99</sup>

Основным методом получения высокочистого кристаллического НМФ является кристаллизация.<sup>20, 43, 56</sup> Возможна кристаллизация НМФ из насыщенного водного раствора (~7% воды в НМФ),<sup>20</sup> из диэтилового эфира при ~ -20°C,<sup>56</sup> из смеси диэтилового эфира с гексаном при ~ -25°C,<sup>43</sup> из метил-*трет*-бутилового эфира при ~ 5°C.<sup>20</sup> Кристаллизацию обычно проводят после выделения НМФ из реакционных смесей экстракцией или адсорбцией.

### П.6. Экономическая оценка перспектив промышленного производства 5-гидроксиметилфурфуrola различными методами

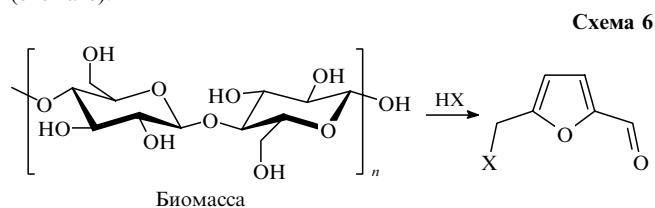
Технико-экономические оценки различных способов получения НМФ показывают, что основной вклад в себестоимость товарного продукта вносит стоимость сырья. Согласно некоторым оценкам, при получении НМФ из фруктозы стоимость углевода на ~80% обуславливает себестоимость НМФ.<sup>20, 22</sup> Важное значение имеют также выход НМФ, стоимость попутных продуктов (например, леулиновой кислоты), каталитической системы и остальных реагентов и растворителей, энергозатраты и стоимость оборудования.<sup>20</sup>

Чтобы НМФ стал альтернативой нефтяному сырью в промышленном производстве мономеров, агрохимических и фармацевтических препаратов, предполагается, что его цена на мировом рынке не должна превышать ~1 доллар США за 1 кг.<sup>20</sup> Этот уровень цен может быть достигнут даже при использовании фруктозы в качестве сырья при объеме производства НМФ не менее 100 000 т в год. Однако для потенциального применения НМФ в производстве топлив его цена должна быть существенно ниже, что может быть достигнуто только при получении НМФ с хорошими выходами из целлюлозы или, скорее, из лигноцеллюлозы.<sup>20</sup>

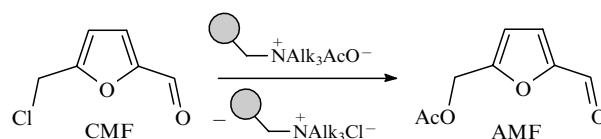
Каталитические методы синтеза рассматриваются как более перспективные, особенно для производства НМФ из глюкозы или ее полимеров — крахмала и целлюлозы.<sup>20, 22</sup> Многообещающими считаются бифункциональные гетерогенные катализаторы,<sup>20, 74, 77, 78</sup> однако их дезактивация из-за адсорбции на поверхности гуминовых соединений представляет серьезную проблему.<sup>20, 74</sup> Наиболее перспективные реакционные среды — двухфазные водно-органические системы, а также ионные жидкости.<sup>20, 22, 43</sup> Хотя синтез НМФ в апротонных полярных растворителях типа ДМСО, ДМФА, *N*-метилпирролидона обычно протекает с высокими выходами, применение таких методов в промышленном масштабе затруднительно в связи со сложностью выделения НМФ.<sup>20, 140</sup> Ионные жидкости также имеют ряд существенных недостатков — сложность выделения НМФ, высокая стоимость ионных жидкостей и токсичность, большие энергетические затраты на регенерацию, нестабильность каталитических свойств этих систем при наличии даже незначительных примесей.<sup>20, 26, 27</sup> На основе сравнительного анализа двух альтернативных методов синтеза высокочистого кристаллического НМФ из фруктозы — в ионных жидкостях и в двухфазных системах вода–МВК — сделан вывод о предпочтительности последних для промышленного масштабирования.<sup>43</sup> По-видимому, промышленное использование ионных жидкостей может быть целесообразным для получения НМФ из лигноцеллюлозного сырья.<sup>26, 27, 140</sup>

Как один из путей снижения затрат, связанных со сложностью выделения НМФ из реакционных смесей, предложено проводить конверсию углеводной биомассы с получением

менее гидрофильных и более стабильных производных НМФ, которые существенно проще выделять из реакционных смесей и подвергать очистке. К таким производным НМФ относятся 5-хлорметил- (СМФ), 5-бромметил- (ВМФ), 5-ацетоксиметил- (АМФ) и 5-формилоксиметилфурфуrolы (ФМФ) (схема 6).



X = Cl (СМФ), Br (ВМФ), HC(O)O (ФМФ)



Наибольший интерес вызывает СМФ,<sup>141–143</sup> который в ряде случаев является более удобным реагентом, чем НМФ. 5-Хлорметилфурфуrol получается с выходом 70–83% прямой конверсией целлюлозы в двухфазных системах водный HCl–органический экстрагент (дихлорэтан, толуол, циклогексан и др.) при 90–110°C. Он довольно устойчив в кислотной среде и вследствие сравнительно высокой липофильности легко выделяется из реакционных смесей экстракцией, может быть очищен путем вакуумной перегонки.<sup>141</sup> Аналогично с выходом 67–74% может быть получен 5-бромметилфурфуrol.<sup>143</sup> 5-Формилоксиметилфурфуrol синтезируют нагреванием биомассы, например бамбуковой пульпы, в муравьиной кислоте при 150°C в присутствии NaBr в качестве катализатора с выходом ~30%.<sup>144</sup> 5-Ацетоксиметилфурфуrol легко получается обработкой СМФ анионитами — ацетатами алкиламмония — с выходом >90%.<sup>145</sup> Как АМФ, так и ФМФ можно использовать в качестве альтернативных менее токсичных, чем СМФ, стабильных заменителей НМФ.

Весьма перспективный путь снижения себестоимости производных НМФ — мономеров, топлив, фармацевтических препаратов и т.п. — одnoreакторный синтез этих соединений из углеводного сырья, т.е. без выделения и очистки промежуточного НМФ.<sup>14, 146</sup>

## III. 5-Гидроксиметилфурфуrol как сырье для химической и топливно-энергетической промышленности

### III.1. Важнейшие мономеры, получаемые из 5-гидроксиметилфурфуrola

После разработки крупномасштабного производства НМФ ряд его производных (рис. 3) могут заменить, по крайней мере частично, используемые в настоящее время мономеры, которые получают на основе нефтепродуктов.<sup>20, 147</sup> К важнейшим мономерам, которые можно применять для синтеза полимеров с помощью реакций поликонденсации, относятся фуран-2,5-дикарбоновая кислота (FDCA), 2,5-диформилфуран (DFF), 2,5-бис(гидроксиметил)фуран (ВНМФ).<sup>147, 148</sup> Определенный интерес представляют также 5-гидроксиметилфуран-2-карбоновая кислота (НМФСА) и 2,5-бис(аминометил)фуран (ВАМФ).<sup>147</sup> Предполагается, что в ближайшем будущем эти соединения могут заменить терефталевую и

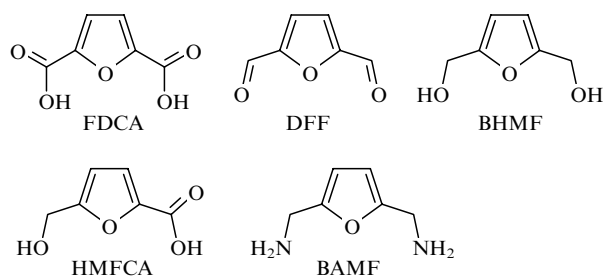


Рис. 3. Важнейшие мономеры фуранового ряда — производные НМФ.

адипиновую кислоты, алкандиолы и гексаметилендиамин в промышленном производстве полимеров.

### III.1.a. Фуран-2,5-дикарбоновая кислота и ее производные

Как уже отмечалось выше, фуран-2,5-дикарбоновая кислота является важнейшим мономером — «соединением-платформой». <sup>149–152</sup> Предполагается, что FDCA в ближайшем будущем послужит заменителем терефталевой и изофталевой кислот. <sup>1, 18, 20, 147–149</sup> По оценкам компаний, разрабатывающих технологии полимеров на основе возобновляемого сырья, объемы мирового производства FDCA к 2018 г. могут достичь 300 000 т в год. <sup>153, 154</sup> В марте 2016 г. крупнейший химический концерн BASF и инновационная компания Avantium анонсировали совместный венчурный проект строительства в Антверпене первого промышленного предприятия по производству FDCA мощностью до 50 000 т в год. <sup>25, 155</sup>

Обычно FDCA получают прямым окислением НМФ. Процесс окисления может включать образование различных промежуточных и побочных продуктов (схема 7). <sup>152, 156, 157</sup>

5-Гидрокси-2-формилфурфурол довольно легко окисляется «классическими» неорганическими окислителями, например  $N_2O_4$ ,  $HNO_3$ ,  $KMnO_4$ , с выходом FDCA 24–70%. <sup>20</sup> Относительно низкая селективность, высокая стоимость и большие количества токсичных побочных продуктов, образующихся при использовании указанных окислителей, не позволяют применять эти методы в крупномасштабном производстве. <sup>152</sup> Более перспективны каталитические методы окисления НМФ воздухом, молекулярным кислородом или пероксидами.

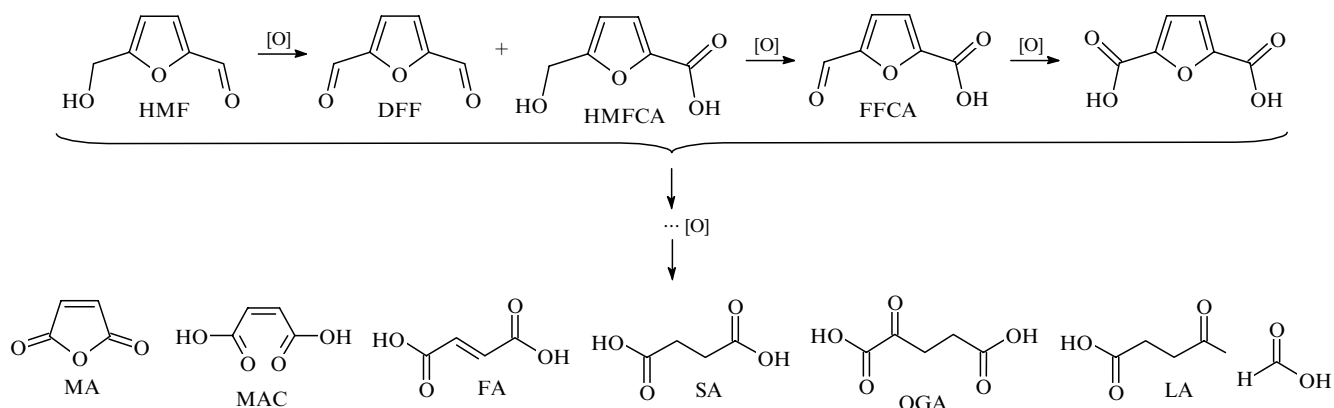
Описано гомогенно-каталитическое окисление НМФ воздухом в уксусной кислоте с использованием ацетатов  $Co^{II}$ ,

$Mn^{II}$  и  $Zn^{II}$  в присутствии НВг с выходом ~60%, а также *трет*-бутилпероксидом в присутствии хлоридов меди с выходом 43–45%. <sup>151, 152</sup> Разработан полунепрерывный процесс гомогенного аэробного окисления НМФ до FDCA кислородом в уксусной кислоте при мольном соотношении  $Co:Mn:Br = 1:0.015:0.5$ , температуре 180°C, давлении 30 атм, мольном соотношении  $CO_2:O_2 = 1:1$  с выходом 90%. <sup>158</sup> Сообщается о создании пилотной установки для производства FDCA этим методом производительностью 5–6 кг FDCA в течение 3 ч с выходом 75% и чистотой продукта 92%. <sup>149</sup> Предложен способ гомогенного окисления НМФ до FDCA с применением пероксида водорода в качестве окислителя. <sup>157</sup> По данным хроматографического анализа, в присутствии комплексного молибденового катализатора  $[EMIm]_4[Mo_8O_{26}]$  при 100°C в течение 2 ч конверсия НМФ составляет 99.6% при селективности ~100%.

Более перспективными для промышленной реализации считаются гетерогенно-каталитические процессы окисления НМФ воздухом или молекулярным кислородом. <sup>149, 151, 152</sup> Высокой активностью и селективностью обладают катализаторы на основе благородных металлов — Pt, Pd, Ru и Au. <sup>159</sup> Например, платина на активированных углях, оксиде графена,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  или  $\gamma-Al_2O_3$  в водно-щелочных растворах позволяет окислять НМФ до FDCA с выходом 69–100%; при этом высокую активность, селективность и устойчивость при рециклинге показывают биметаллические катализаторы, модифицированные свинцом или висмутом, — Pt-Pb/C, Pt-Bi/C и Pt-Bi/ $TiO_2$ . <sup>149, 151, 152</sup> Разработан магнитоактивный катализатор из наночастиц платины, нанесенных на сферические частицы парамагнитного  $Fe_2O_3$ , которые покрыты слоем углерода. Такой катализатор легко отделяется от реакционной смеси в магнитном поле. <sup>160</sup> По данным жидкостной хроматографии, этот катализатор обеспечивает ~100%-ный выход FDCA в воде в присутствии  $Na_2CO_3$  при 90°C.

Недостатком большинства методов гетерогенно-каталитического окисления НМФ до FDCA является необходимость проведения синтеза в щелочных растворах, которые затем нужно нейтрализовать для выделения кристаллической FDCA, что приводит к отходам в виде минеральных солей. <sup>152</sup> Более экологичны методы окисления в отсутствие неорганических оснований. Например, окисление НМФ в воде на наночастицах платины, стабилизированных поливинилпирролидоном, приводит к FDCA с выходом 84–95%, хотя слабой стороной данного метода являются большие загрузки катализатора (5 мол.%) и низкие концентрации НМФ. <sup>161</sup> Применение нанесенных катализаторов — наночастиц платины на модифицированных углеродных нано-

Схема 7



трубках<sup>162</sup> или синтетическом C-O-Mg-носителе, полученном термоллизом смеси MgO с резорцином,<sup>163</sup> — позволяет окислять HMF в воде в отсутствие оснований при 95°C с выходом FDCA 96–99.5%, причем катализаторы можно использовать многократно.

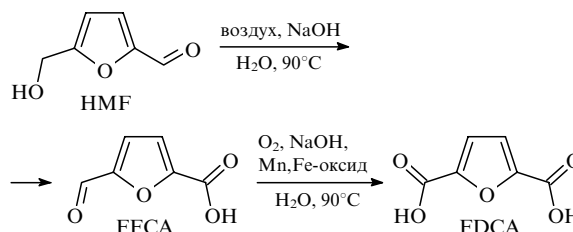
Высокие выходы FDCA (70–93%) наблюдаются при окислении HMF на палладиевых катализаторах (Pd/C, Pd/ZrO<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/C/γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/гидроксипатит, Pd-поливинилпирролидон и др.) кислородом в водно-щелочных растворах.<sup>149, 151, 152</sup> Для окисления могут служить рутениевые катализаторы, хотя они часто приводят к смеси FDCA с 2,5-диформилфураном.<sup>151, 152, 164</sup> Однако при использовании катализаторов на основе [Ru(OH)<sub>x</sub>] на носителях (MgO, MgO·La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, гидроталькит) выходы FDCA в воде в отсутствие оснований, согласно хроматографическим данным, достигают 95%.<sup>165</sup> Применение коммерческого катализатора Ru/C (Aldrich) для окисления HMF кислородом в водном растворе в отсутствие щелочи при 120°C и давлении 0.2 МПа приводит к FDCA с выходом 88% в течение 10 ч (данные хроматографического анализа).<sup>166</sup> Выход выделенного продукта составил 78%, причем возможно получение FDCA окислением неочищенного HMF, синтезируемого дегидратацией фруктозы в изопропиловом спирте, с выходом 53% в расчете на фруктозу.<sup>166</sup> Таким образом, рутениевые катализаторы также являются довольно перспективными, особенно с учетом относительно невысокой стоимости рутения по сравнению с остальными благородными металлами, применяемыми для окисления HMF.<sup>165</sup>

Очень эффективными катализаторами аэробного окисления HMF до FDCA в водных растворах считаются наночастицы золота на носителях.<sup>149, 151, 152</sup> Например, при окислении HMF в водно-щелочных растворах воздухом или молекулярным кислородом на катализаторах Au/CeO<sub>2</sub>, Au/TiO<sub>2</sub>, Au/Ce<sub>0.9</sub>Bi<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub>, Au/HY-цеолит выход FDCA варьируется от 84 до ≥99%. Селективность катализаторов Au/CeO<sub>2</sub> существенно зависит от степени удаления остаточного поливинилпирролидона, который применяется для стабилизации наночастиц золота в процессе приготовления катализатора.<sup>167</sup> Более высокую стабильность каталитических свойств продемонстрировали биметаллические катализаторы Au-Cu/TiO<sub>2</sub> и Au<sub>8</sub>-Pd<sub>2</sub>/C, которые сохраняют высокую активность и селективность при многократном рециклинге.<sup>152</sup> Разработаны также золотосодержащие катализаторы для окисления HMF в отсутствие оснований. Так, катализаторы Au/гидроталькит позволяют получать FDCA с выходом 99% при окислении HMF в воде, хотя активность катализаторов постепенно снижается в процессе рециклинга.<sup>152</sup> Авторы работы<sup>168</sup> показали, что это связано с необратимой адсорбцией HMF и промежуточных кислотных продуктов окисления. Стабилизация каталитической активности достигается либо добавлением в реакционную смесь гидроксида натрия, который удаляет продукты адсорбции за счет повышения их растворимости, либо увеличением концентрации золота в катализаторе до ~10%. Кроме того, FDCA получена с высокими выходами (94–96%) при окислении HMF в воде в отсутствие оснований при катализе наночастицами сплава Au-Pd на углеродных нанотрубках.<sup>169</sup>

Предпринимались попытки создания катализаторов синтеза FDCA на основе более дешевых переходных металлов.<sup>149, 151, 152</sup> Например, окисление HMF под действием V<sup>IV</sup>OOH в ацетонитриле при катализе комплексом Co<sup>II</sup> с мезо-тетра(4-пиридил)порфирином, иммобилизованным на полимерном носителе, приводит к FDCA с выходом 90.4%.<sup>170</sup> При окислении HMF молекулярным кислородом в 4-хлортолуоле при 110°C на аминодифицированных

силикагелях SBA-15, содержащих иммобилизованные ионы VO<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup>, выход FDCA составил 62.7%,<sup>171</sup> а применение металл-оксидного катализатора шпинельного типа (Li<sub>2</sub>CoMn<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) и NaBr в качестве сокатализатора в аэробном окислении HMF в уксусной кислоте при 150°C позволило достичь 80%-ного выхода FDCA после выделения при синтезе в граммовых масштабах.<sup>172</sup> Катализаторы на основе комплексов Fe<sup>3+</sup> с порфирином дают возможность проводить аэробное окисление HMF в воде с выходом FDCA 79%.<sup>173</sup> В работе<sup>174</sup> предложен двухстадийный процесс: на первой стадии некаталитическое аэробное окисление HMF до FFCA в водно-щелочном растворе, затем отделение примесей образовавшихся гуминовых соединений и на второй стадии каталитическое окисление FFCA до FDCA кислородом при давлении 8 атм и температуре 90°C в течение 24 ч с использованием катализаторов на основе смешанных оксидов марганца и железа (схема 8). Селективность первой стадии составляет ~80%, а второй (по данным ВЭЖХ) — приближается к 100%.

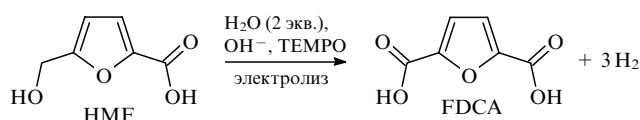
Схема 8



Примечательно, что FFCA можно получать с выходом ~90% (по данным ВЭЖХ) окислением HMF в воде кислородом или воздухом в отсутствие оснований при катализе смешанным оксидом меди и церия (CuO·CeO<sub>2</sub>), поэтому FFCA может стать новым доступным реагентом.<sup>175</sup> В целом же эффективность гетерогенных катализаторов на основе неблагородных металлов обычно ниже, чем катализаторов на основе Au, Pt, Pd и Ru.<sup>149, 151, 152</sup>

Предложен также ряд способов электрокаталитического окисления HMF до FDCA в водно-щелочных растворах с использованием различных анодных материалов, например NiO/Ni(OH)<sub>2</sub> (выход 71%), PdAu<sub>2</sub>/C (выход 83%, однако продукт загрязнен трудноотделимой примесью HMFCA) и Pt/C (выход 80%).<sup>152</sup> Недавно разработан метод электрохимического и фотоэлектрохимического окисления HMF до FDCA в боратном буфере при pH 9.2 и температуре 40°C (выход FDCA ≥98% в расчете на HMF, выход по току ≥93%) на анодах из золота, BiVO<sub>4</sub> или углеродного войлока.<sup>176</sup> Ключевой особенностью метода является применение 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида (TEMPO) в качестве медиатора окисления (схема 9). Однако необходимость использования слишком большого количества медиатора (TEMPO : HMF = 1.5 (мол.)) требует дальнейшей оптимизации метода в случае практической реализации.

Схема 9



Описано также несколько биокаталитических способов окисления HMF до FDCA под действием ферментов, генерируемых микроорганизмами.<sup>152</sup> Эти методы позволяют полу-

чать FDCA с выходом >95% при комнатной температуре. Существенными недостатками биокаталитических методов является чрезмерная продолжительность окисления (обычно не менее 24 ч) и необходимость использования растворов с низкой концентрацией HMF ( $10^{-1}$ – $10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>).

Хотя FDCA получается из HMF с высокими выходами, стоимость HMF как сырья пока довольно высока. Перспективным подходом считается синтез FDCA и других мономеров напрямую из углеводов без выделения HMF.<sup>14, 146, 149, 152</sup> Однако углеводы легко окисляются теми же окислителями, которыми окисляется HMF. Поэтому необходимо разделять процессы дегидратации углеводов до HMF и окисления HMF до FDCA либо в пространстве, либо во времени. Первый подход обычно реализуется в гетерофазных системах. Так, в работе<sup>177</sup> впервые была показана возможность синтеза FDCA из фруктозы в реакторе, пространство которого разделено мембраной. В одной части реактора осуществляется синтез HMF в перемешиваемом водном растворе фруктозы с гетерогенным катализатором кислотного типа. Во второй части реактора происходит окисление HMF, который диффундирует через мембрану, до FDCA в растворе MIBK на гетерогенном катализаторе (PtBi/C). Выход FDCA в таком реакторе составил всего 25%, процесс лимитировался диффузией HMF через мембрану. Была предпринята также попытка инкапсулирования гетерогенного катализатора в оболочку из силикона, который затем насыщался MIBK, и применения гранул такого катализатора для однореакторного синтеза HMF, однако выход FDCA также составил ~25%.<sup>177</sup> Для однореакторного синтеза FDCA предложено ацетилацетонат кобальта, частицы которого инкапсулированы в мембраны из оксида кремния. Оксид кремния играет роль кислотного катализатора и ускоряет дегидратацию фруктозы, диффундирующей к поверхности ацетилацетоната кобальта, на которой происходит окисление образовавшегося HMF до FDCA.<sup>152</sup> Недавно описан синтез FDCA из фруктозы в «трехфазном» реакторе,<sup>178</sup> принцип действия которого проиллюстрирован на рис. 4. В одном из отделений реактора происходит дегидратация углевода в системе из расплава водного бромид тетраэтиламмония, в котором диспергирован кислотный катионит и растворен (в случае синтеза из глюкозы) CrCl<sub>3</sub> (фаза 1). Образующийся HMF экстрагируется с помощью MIBK (фаза 2) и через специальный мостик, заполненный MIBK, диффундирует во второе

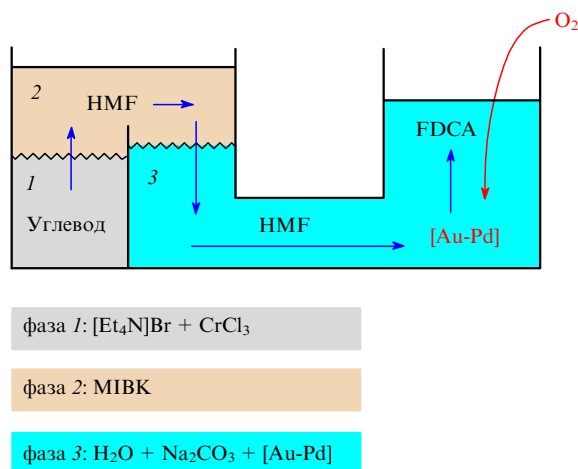


Рис. 4. Синтез фуран-2,5-дикарбоновой кислоты из углеводов в «трехфазном» реакторе.<sup>178</sup>

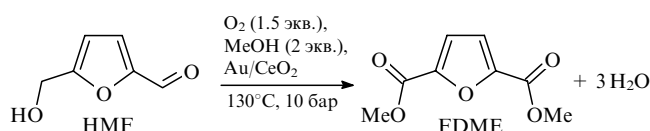
отделение реактора, где находится водный раствор Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и суспендированный катализатор Au<sub>8</sub>Pd<sub>2</sub>/гидроталькит (фаза 3). Через фазу 3 пропускается поток воздуха. Авторы сообщают,<sup>178</sup> что выходы FDCA из фруктозы и глюкозы в таком реакторе равны 78 и 50% соответственно, однако требуемое время синтеза составляет ~20 ч. Лимитирующей стадией в этом процессе является массоперенос HMF из фазы 1 в фазу 3.

Во втором подходе сначала проводят кислотно-катализируемую дегидратацию углевода в изопропиловом спирте, растворитель отгоняют, HMF (выход ~85%) рекстрагируют водой для отделения гуминов и других примесей и окисляют кислородом на катализаторе Au/гидроталькит с общим выходом FDCA ~83% в расчете на фруктозу.<sup>179</sup> Описан также синтез FDCA последовательной дегидратацией фруктозы в ДМСО на катализаторе Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H, который затем отделяют в магнитном поле и проводят окисление действием V<sup>IV</sup>OOH на катализаторе Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CoO<sub>x</sub>; FDCA получена с выходом 59.8% в расчете на фруктозу.<sup>180</sup>

Хотя продукты однореакторного синтеза FDCA из углеводов без выделения кристаллического HMF еще нуждаются в значительном усовершенствовании, их дальнейшее развитие представляется весьма перспективным для промышленного производства FDCA из растительного сырья, поскольку исключаются затраты на очистку, хранение и транспортировку нестабильного HMF.

Важнейшим производным FDCA является ее диметил-эфир (FDME), который используют для синтеза полиэтиленфураноата.<sup>147, 150</sup> Этот эфир можно получать с высоким выходом окислительной этерификацией HMF в метаноле с применением гетерогенных катализаторов на основе золота, например Au/CeO<sub>2</sub> или Au/TiO<sub>2</sub>, в присутствии MeONa (схема 10).<sup>152</sup> Очистка FDME от примесей осуществляется сравнительно легко путем сублимации в вакууме.<sup>152</sup>

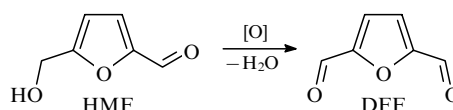
Схема 10



### III.1.6. 2,5-Диформилфуран

Другим важным производным HMF, перспективным реагентом для получения полимерных материалов и лекарств, является 2,5-диформилфуран (DFF).<sup>20, 147</sup> В отличие от HMF, DFF имеет относительно высокую температуру плавления (109–110°C), неигроскопичен и легко выделяется из водных растворов экстракцией органическими растворителями, очищается перекристаллизацией как из органических растворителей, так и из воды, вполне стабилен в кристаллическом состоянии для хранения и транспортировки.<sup>181</sup> Разработано множество методов получения DFF окислением HMF (схема 11).<sup>20, 147</sup>

Схема 11



Для окисления HMF до DFF можно применять органические и неорганические окислители: K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>–ДМСО, MnO<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, NaOCl + Mn<sup>III</sup>, амиды 2-иодоксibenзойной

кислоты на полимерных носителях, NaClO или галогены + TEMPO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в присутствии фермента хлорпероксидазы (см. обзоры<sup>20,30</sup>), (диацетоксиид)бензол + TEMPO в уксусной кислоте,<sup>182</sup> ДМСО в присутствии HBr или NaBr,<sup>183,184</sup> тетрафтороборат 4-ацетиамидо-2,2,6,6-тетраметил-1-оксопиперидиния в ионных жидкостях,<sup>185</sup> NaNO<sub>2</sub> в трифторуксусной кислоте<sup>186</sup> и др. Эти окислители позволяют получать DFF с выходом 60–100% и удобны для лабораторного синтеза, однако их промышленное применение затруднительно в связи с образованием большого количества токсичных отходов либо высокой стоимостью окислительных систем.

Более перспективным для промышленного применения считается каталитическое окисление молекулярным кислородом или воздухом в присутствии гомогенных или гетерогенных катализаторов. Высокие выходы DFF достигаются в присутствии многих каталитических систем, основанных на солях переходных металлов (Co, Mn, V, Cr,<sup>20,147</sup> VOSO<sub>4</sub>/Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (см.<sup>187</sup>)) либо комбинациях солей переходных металлов с нитроксильными радикалами или их предшественниками (CuCl–TEMPO в присутствии хелатирующих аминов или производных пиридина,<sup>188</sup> Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–NHPI (NHPI — *N*-гидроксифталимид),<sup>189</sup> Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–1-гидроксибензотриазол,<sup>190</sup> Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>–NHPI,<sup>191</sup> Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>–TEMPO (см.<sup>192</sup>)). Патентован гомогенно-каталитический процесс окисления HMF кислородом в системе AcOH–4-AcNH-TEMPO–HNO<sub>3</sub> (4-AcNH-TEMPO — 4-ацетиамидо-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил) при температурах 50–80°C с выходом DFF ~98%.<sup>193,194</sup> Недавно предложен способ ферментативного аэробного окисления HMF до DFF с выходом 92%, однако процесс окисления отличается слишком большой длительностью (~96 ч).<sup>195</sup>

Разработано немало эффективных гетерогенных катализаторов для аэробного окисления HMF до DFF.<sup>147</sup> Высокие выходы DFF достигаются при катализе различными соединениями ванадия,<sup>196–203</sup> рутения,<sup>204–213</sup> марганца,<sup>214–216</sup> наночастицами золота на оксиде марганца (Au/MnO<sub>2</sub>),<sup>217</sup> Ag-OMS-2 (Ag-OMS-2 = AgMn<sub>8</sub>O<sub>16</sub>·*n* H<sub>2</sub>O),<sup>218</sup> Mn<sub>0.70</sub>Cu<sub>0.05</sub>Al<sub>0.25</sub>,<sup>219</sup> соединениями молибдена общей формулы Cs<sub>*x*</sub>H<sub>3–*x*</sub>PMO<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (*x* = 0.5, 1.5, 2.5).<sup>220</sup> Недавно показана эффективность применения наночастиц меди на носителях из целлюлозы в растворах Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5 H<sub>2</sub>O в ацетонитриле для аэробного окисления HMF (выход DFF составляет 82% (см.<sup>221</sup>)), однако необходимость использования значительных количеств нитрата висмута (0.75 моль на 1 моль HMF) является серьезным недостатком этого метода. Предложен эффективный катализатор на основе частично восстановленных оксидов железа и кобальта на углеродном носителе, который при окислении HMF кислородом в толуоле при давлении 1 МПа в присутствии Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1:1 относительно HMF) позволяет получать DFF с количественным выходом, при этом каталитическая система может использоваться многократно без существенного снижения активности.<sup>222</sup> Для аэробного окисления HMF до DFF предложены также гетерогенные катализаторы, не содержащие переходных металлов. К ним относятся оксид графена в ДМСО,<sup>223</sup> оксид графена в присутствии растворенного TEMPO в качестве сокатализатора в различных органических растворителях,<sup>224,225</sup> производные TEMPO, иммобилизованные на SiO<sub>2</sub> (см.<sup>226,227</sup>) или Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>.<sup>228</sup>

Разработан препаративный электрокаталитический метод синтеза DFF с выходом выделенного продукта 61–63%.<sup>181</sup> В качестве катализатора применяют 4-AcNH-TEMPO в двухфазной системе, состоящей из CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и водного электролита (KI + NaHCO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Метод отличается простотой выделения и очистки DFF и возможностью многократного использования электролита.<sup>181</sup>

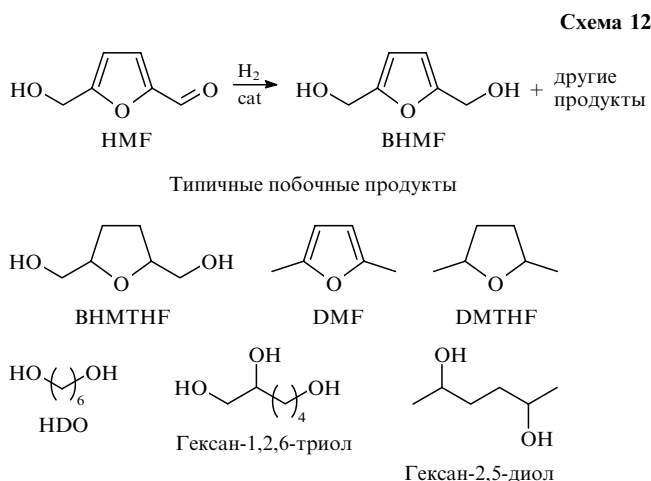
Предложены также методы одnoreакторного синтеза DFF из углеводов.<sup>146</sup> Например, описан одnoreакторный синтез DFF (выход 95%) из фруктозы в ионных жидкостях с использованием в качестве окислителя тетрафторобората 4-ацетиамидо-2,2,6,6-тетраметил-1-оксопиперидиния.<sup>185</sup> Разработан одnoreакторный синтез DFF из фруктозы (выход 45–80%) и из глюкозы (выход 26–28%) в ДМСО, который одновременно является растворителем и окислителем, при катализе NaBr, или HBr, или NaBr + HCOOH.<sup>183</sup> Более перспективным для масштабирования представляется процесс одnoreакторного синтеза DFF из фруктозы с применением бифункционального катализатора WO<sub>3</sub>HO-VO(Salten)-SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Saltен — бис(3-салицилиденаминопропил)амин) и пероксида водорода в качестве окислителя в пропан-2-оле, который позволяет получать DFF с выходом 60% (выделенный продукт).<sup>229</sup> Разработаны процессы одnoreакторного синтеза DFF из фруктозы с применением воздуха или кислорода в качестве окислителя и гетерогенных катализаторов на основе соединений ванадия (выход 60–71%),<sup>200–202,229</sup> Cs<sub>0.5</sub>H<sub>2.5</sub>PMO<sub>12</sub> (выход 69%),<sup>220</sup> рутения (выход 49–79%),<sup>206,230</sup> магнитоактивных катализаторов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SBA-SO<sub>3</sub>H (SBA — мезопористый диоксид кремния) и K-OMS-2 (K-OMS-2 = KMn<sub>8</sub>O<sub>16</sub>·*n* H<sub>2</sub>O) (выход 80%),<sup>214</sup> а также оксида графена в двустадийном одnoreакторном процессе (выход 72%).<sup>223</sup>

### III.1.в. 2,5-Бис(гидрокси метил)фуран и 2,5-бис(гидрокси метил)тетрагидрофуран

2,5-Бис(гидрокси метил)фуран и 2,5-бис(гидрокси метил)тетрагидрофуран (ВНМТНФ) рассматриваются в качестве высокоперспективных мономеров для производства полиэфиров.<sup>147</sup>

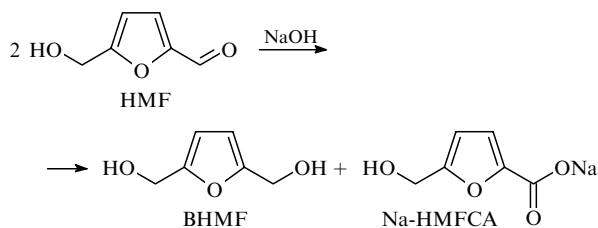
Основным методом синтеза ВНМФ является гидрирование HMF (схема 12).<sup>20,147,231</sup> В препаративных целях ВНМФ удобно получать восстановлением HMF под действием NaBH<sub>4</sub>, тогда как для промышленной реализации предпочтительно гидрирование водородом под давлением на гетерогенных катализаторах.<sup>20,147,231</sup> Основным побочным продуктом в процессах гетерогенно-каталитического гидрирования водородом, особенно при повышенных температурах, является ВНМТНФ, который также представляет самостоятельную ценность в качестве мономера. Кроме того, типичными побочными продуктами являются 2,5-диметилфуран (DMF) и 2,5-диметилтетрагидрофуран (DMТНФ), гексан-1,6-диол (HDO), гексан-1,2,6-триол и гексан-2,5-диол (см. схему 12).<sup>147,159</sup> В качестве высокоселективных катализаторов применяют различные металлы на носителях: Pt/C, Ru/C, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co/SiO<sub>2</sub>, Cu/SiO<sub>2</sub>, Cu/ZnO, Pd/C, Ir/TiO<sub>2</sub>, Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>, 2CuO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt<sub>2</sub>O/C.<sup>20,147,231–234</sup> Зачастую вода является наиболее подходящим растворителем, хотя неплохие результаты также получены в ионных жидкостях, диоксане и ТГФ. Давление водорода обычно составляет 8–80 атм, температура 35–120°C. Выходы ВНМФ в оптимальных условиях варьируются от 80% до ~100%.<sup>147,235</sup>

Удобным методом получения ВНМФ также является каталитическое гидрирование с переносом водорода. В качестве доноров водорода можно использовать метанол при катализе MgO при 160°C (выход ~100% в течение 3 ч)<sup>236</sup> и этанол при катализе Zr(OH)<sub>2</sub> при 150°C (выход ~83%),<sup>237</sup> тогда как применение пропан-2-ола при катализе кислотами



Льюиса ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>/SBA-15, TiO<sub>2</sub>/SBA-15) приводит к образованию соответствующих простых эфиров BHMf.<sup>238</sup>

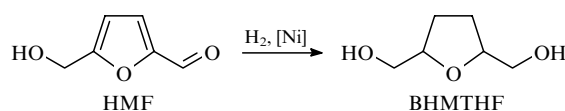
Другой возможный путь получения BHMf — реакция Каннищаро (схема 13). Недавно предложен простой способ совместного получения BHMf (выход 87% от теоретически возможного) и натриевой соли 5-гидрокси-2-формилфуран-2-карбоновой кислоты (выход 83%) действием NaOH (0.9 экв.) на HMF в водном растворе с последующим разделением обоих продуктов кристаллизацией натриевой соли из этилацетата.<sup>239</sup>



Определенный интерес может представлять электрокаталитическое восстановление HMF до BHMf, который является основным продуктом восстановления HMF на катодах из Ag, Fe, Ni, Zn, Cd, In в водном растворе сульфата натрия. Наиболее высокая селективность (> 85%) наблюдалась на серебряном катоде<sup>240</sup> либо катодах из Fe, Ni, Cu, Pb в 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (наибольшую активность демонстрировали катоды из Ni при потенциале –0.35 В относительно стандартного водородного электрода и плотности тока 20 мА·см<sup>-2</sup>).<sup>241</sup> Недавно предложен фотоэлектрохимический способ синтеза BHMf из HMF в водных растворах при pH 9.2 (боратный буфер) на катодах из серебра, при этом

фотоанодом служит электрод из BiVO<sub>4</sub>.<sup>242</sup> Селективность восстановления HMF и выход BHMf по току приближаются к 100%.

Эффективным подходом к синтезу BHMTHF является гетерогенно-каталитическое гидрирование HMF водородом на никелевых катализаторах в интервале температур 60–200°C и давлении H<sub>2</sub> 60–140 атм (схема 14).<sup>20, 147, 159, 231, 243</sup> Особенно эффективен никель Ренея, а также катализаторы Ni/кизельгур, Ni-Fe/CNT (CNT — углеродные нанотрубки), Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ni-Pd/SiO<sub>2</sub>.<sup>147, 244, 245</sup> Кроме того, могут применяться Pd/C и Ru/CeO<sub>2</sub>.<sup>147</sup> В качестве растворителей исследовали воду, диэтиловый эфир, этанол и др. Выходы BHMTHF достигают 90–100%.



### III.1.г. 2,5-Бис(аминометил)фуран

2,5-Бис(аминометил)фуран (BAMF) представляет интерес как мономер для синтеза полиамидов.<sup>147</sup> Основными методами его получения служат восстановительное аминирование DFF и аммонолиз BHMf (схема 15).<sup>147, 246</sup>

В качестве катализаторов восстановительного аминирования DFF можно использовать никель Ренея, комплексы иридия, Ni/CaO, Cu/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/ZrO<sub>2</sub>. Для аммонолиза BHMf применялись также комплексы рутения.<sup>147, 246</sup>

### III.1.д. Получаемые из 5-гидрокси-2-формилфуранола мономеры, не содержащие фурановое ядро

Фурановое ядро HMF обладает довольно высокой реакционной способностью и подвергается различным превращениям с раскрытием цикла. Поэтому HMF и его производные могут служить сырьем для получения разнообразных мономеров, молекулы которых не содержат фурановый цикл.<sup>20, 147</sup>

В этом плане наиболее интенсивно развиваются методы синтеза *n*-ксилола, окислением которого в промыш-

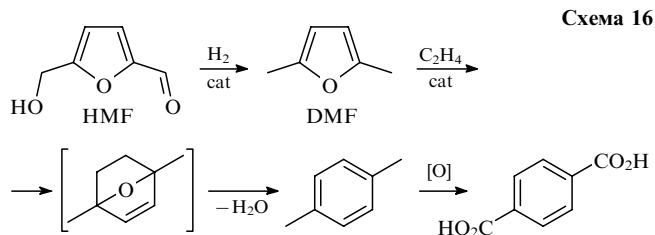
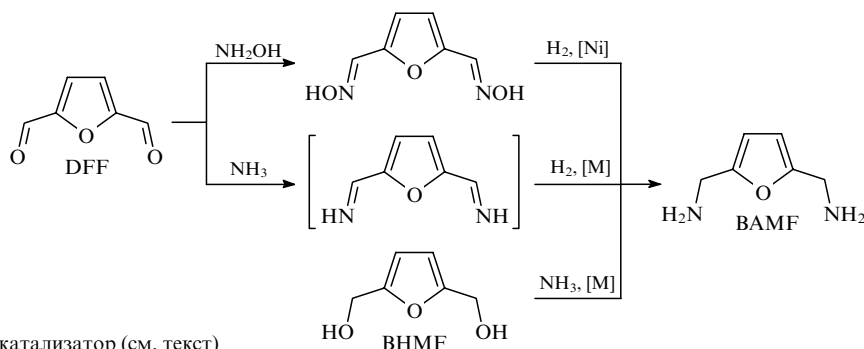


Схема 15



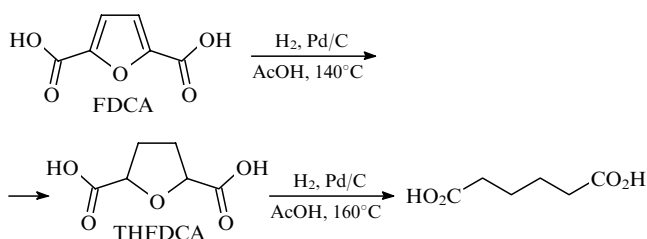
[M] — металлсодержащий катализатор (см. текст)

ленности получают терефталевую кислоту. Для синтеза *n*-ксилола используют реакцию Дильса–Альдера 2,5-диметилфурана, получаемого гидрированием НМФ (см. ниже раздел III.4.а), с этиленом (схема 16).<sup>147, 247–251</sup> В качестве катализаторов циклоприсоединения обычно применяют кислоты Льюиса, особенно эффективны цирконийсодержащие цеолиты, которые позволяют получать *n*-ксилол с выходом ~90%.<sup>247</sup>

Помимо DMF, другие производные НМФ, например 5-гидроксиметилфуран-2-карбоновая кислота (НМФСА), также способны к присоединению этилена по реакции Дильса–Альдера с образованием 2,4-дизамещенных бензолов, которые можно окислить в терефталевую кислоту.<sup>252, 253</sup> Синтез терефталевой кислоты из продуктов окисления НМФ мог бы стать экономически более эффективным, чем из DMF, однако выход аддуктов Дильса–Альдера при использовании НМФСА и ее производных не превышает 53%.<sup>252, 253</sup>

При гидрировании водородом на палладиевых катализаторах в уксусной кислоте FDCA образует тетрагидрофуран-2,5-дикарбоновую кислоту (ТНФДСА), которая затем превращается в адипиновую кислоту (схема 17).<sup>20, 254</sup> Важным соединением, получаемым на базе НМФ, является гексан-1,6-диол (HDO).<sup>255</sup> Помимо прямого использования в синтезе полиэфиров, HDO можно применять для получения адипиновой кислоты или капролактама (схема 18).<sup>256, 257</sup>

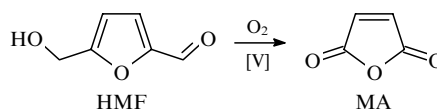
Схема 17



5-Гидроксиметилфурфурол может служить сырьем для получения малеинового ангидрида. Например, при окислении НМФ кислородом (давление 10 атм) в уксусной кислоте при 100°C в течение 4 ч с использованием ванадиевых катализаторов (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, VOHPO<sub>4</sub>, (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) выход малеинового ангидрида составляет 75–79% (схема 19).<sup>258</sup> Малеиновый ангидрид можно получать без очистки технического НМФ, синтезируемого дегидратацией фруктозы в изопропиловом спирте, с общим выходом 44–50% при использовании в качестве катализатора оксида ванадия.<sup>258</sup> Довольно близкие

результаты получены также при окислении НМФ кислородом в смесях уксусной кислоты с ацетонитрилом в присутствии катализатора H<sub>3</sub>PV<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>40</sub>·xH<sub>2</sub>O при 90°C (см.<sup>259</sup>) или ацетилацетоната ванадия.<sup>260</sup>

Схема 19



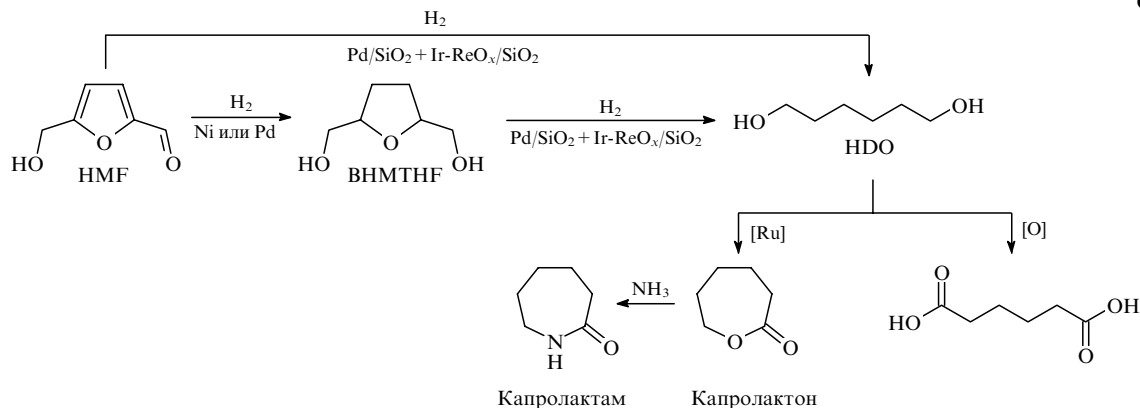
### III.2. Полимерные материалы на основе 5-гидроксиметилфурфура и его производных

В данном разделе рассматриваются полимерные материалы только на основе тех производных НМФ, которые содержат в своих молекулах фурановое ядро. Поскольку НМФ может служить источником производных терефталевой и малеиновой кислот, а также ациклических диолов, возможности применения его как сырья для полимерной промышленности существенно шире.

#### III.2.а. Полимеры на основе фуран-2,5-дикарбоновой кислоты

Важнейшими полимерными производными FDCA являются полиэферы. По оценкам промышленно-консалтинговых компаний, к 2020 г. >60% получаемой FDCA будет расходоваться на производство полиэфиров, которые послужат заменой полиэфирам на основе адипиновой и терефталевой кислот, производимых из ископаемого сырья.<sup>149</sup> Среди полиэфиров на основе FDCA наибольшее внимание привлекает полиэтиленфураноат (PEF).<sup>147–150, 154, 155, 261, 262</sup> Этот полиэфир рассматривается как нетоксичный, биосовместимый, на 100% производимый из растительного сырья заменитель полиэтилентерефталата (PET) — одного из самых распространенных полимеров (мировое производство ~50 млн т в год)<sup>263</sup> — в ближайшем будущем.<sup>155</sup> По сравнению с PET полиэтиленфураноат обладает улучшенными физико-механическими характеристиками (термопластичность, механическая прочность и т.п.), при этом газопроницаемость PEF существенно ниже, чем PET (в 10–11 раз по отношению к O<sub>2</sub>, в 2–19 раз по отношению к CO<sub>2</sub> в зависимости от метода получения полиэфира).<sup>149, 261</sup> Эти свойства делают PEF прекрасным материалом для производства пластиковой тары для газированных напитков, объемы производства которой на основе PET составляют ~15 млн т в год (по оценкам<sup>264</sup> на 2009 г.). Кроме того, PEF может заменить PET как материал для изготовления текстильных

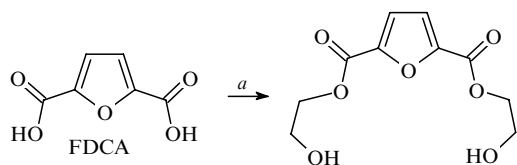
Схема 18



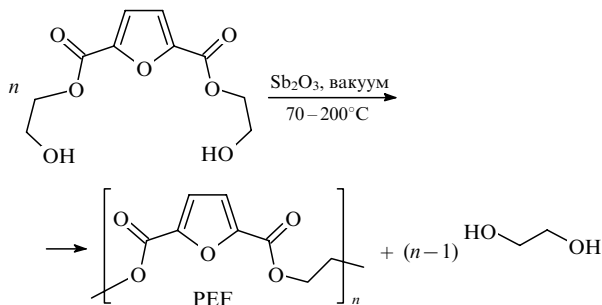
волокон, упаковочной пленки, нанокompозитных покровных материалов<sup>265</sup> и других изделий.<sup>149,266</sup> Недавно показана способность PEF к биоразложению под действием ферментов, продуцируемых *Thermobifida cellulosilytica*.<sup>153</sup> Затраты невозобновляемой энергии (получаемой из ископаемого или ядерного топлива) и объемы выбросов CO<sub>2</sub> в производстве PEF должны быть ниже на 43–65 и 45–70% соответственно, чем в производстве PET.<sup>261,264</sup> Пять крупнейших мировых потребителей полимерных материалов — компании Coca-Cola, Ford Moto, Heinz, Nike и Procter & Gamble — в 2012 г. объявили о планах перехода к 2020 г. с PET, производимого из ископаемого сырья, на полимеры, которые на 100% производятся из возобновляемого растительного сырья, при этом основные надежды возлагаются на PEF.<sup>149</sup> С 2010 г. PEF производится промышленно в малотоннажных объемах компанией Avantium.<sup>150,266</sup> Крупнотоннажное производство этого полимера планируется в ближайшем будущем.

Хотя PEF впервые был получен в 40-х гг. XX в.,<sup>149,150</sup> массовый интерес к этому материалу возник после публикации Gandini и соавт.<sup>267</sup> в 2009 г., в которой описаны основные физико-механические свойства полимера и его двустадийный синтез (схема 20).

Схема 20



$a$  — HO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH (10 мол.), HCl (водн.), 75°C, 6 ч



Полиэтиленфураноат с молекулярной массой ( $M_n$ )  $\sim 83\,000$  г·моль<sup>-1</sup> имеет температуру стеклования 75–80°C, температуру плавления 210–215°C, термически стабилен до 300°C;<sup>267</sup> модуль Юнга составляет

2070–2450 МПа, предел текучести при растяжении 35–67 МПа, относительное удлинение при разрыве всего 3–4%.<sup>150,268</sup> В зависимости от метода полимеризации и степени кристалличности полиэфира эти характеристики могут существенно варьироваться.<sup>149,268</sup>

Другим полиэфиром FDCA, который имеет перспективы промышленного производства в ближайшем будущем, является полипропиленфураноат (PPF,  $m = 3$ , рис. 5). Этот полимер, который предполагается производить полностью из возобновляемого сырья, также можно использовать для производства тары для газированных напитков и пищевых продуктов.<sup>269</sup> В январе 2016 г. компании DuPont и ADM объявили о разработке технологии получения PPF на основе реакции диметилового эфира фурандикарбоновой кислоты (FDME) с пропан-1,3-диолом и планах строительства пилотной установки в г. Декейтер (Иллинойс, США).<sup>25,155</sup> Полибутиленфураноат (PBF) по физико-механическим характеристикам близок к полибутилентерефталату и обладает высоким потенциалом в качестве альтернативы этому пластику в будущем.<sup>270</sup> Разработаны также разнообразные полиэфиры на основе алифатических диолов с большим числом метиленовых звеньев, полиэфиры на основе ароматических диолов (PHMBF) и фенолов (PHQF), FDCA и BHMF (PBHMF), 1,4-циклогександиметанола (PCF), а также сополимеры FDCA с молочной кислотой, различными дикарбоновыми кислотами и диолами, например PBCF (см. рис. 5).<sup>149,150,261,263,271</sup> Сополимеры FDCA с этиленгликолем и молочной кислотой, по данным тестов *in vitro*, обладают существенно более высокой способностью к биоразложению, при этом их физико-механические свойства близки к гомополимерам PEF.<sup>272</sup>

Основными методами синтеза этих полиэфиров являются прямая поликонденсация FDCA с диолами и перегидрирование FDME при высоких температурах. Эти реакции обычно проводят в присутствии катализаторов — кислот Льюиса. Методы синтеза различных полиэфиров на основе FDCA подробно обсуждаются в ряде специализированных обзоров.<sup>148–150,261</sup>

Другим важным классом полимерных производных FDCA являются полиамиды.<sup>150,273</sup> Полиамиды фурандикарбоновой кислоты обычно получают аммонолизом FDME алифатическими диаминами при высоких температурах либо реакцией различных диаминов с дихлорангидридом FDCA в растворах или гетерофазных системах, а также нагреванием солей FDCA при температурах  $>200^\circ\text{C}$  (схема 21).<sup>150</sup> Поскольку в реакциях FDME с диаминами происходит частичное метилирование аминогрупп, предложен двустадийный процесс синтеза полиамидов.<sup>273</sup> На пер-

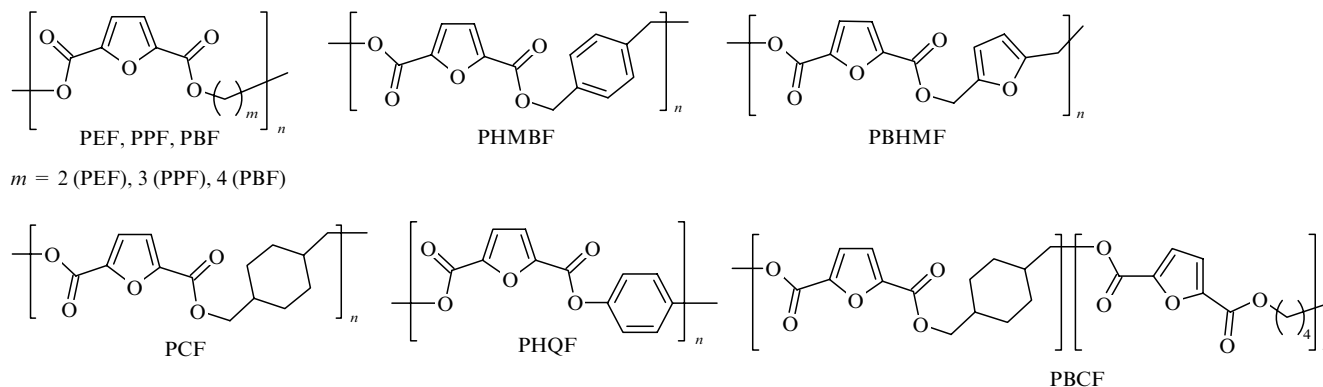
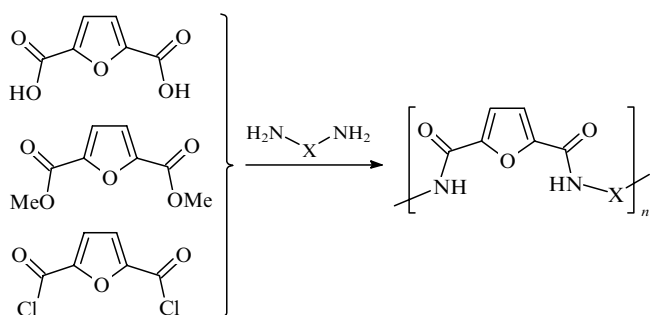


Рис. 5. Важнейшие полиэфиры фуран-2,5-дикарбоновой кислоты.



вой стадии получают олигоамиды взаимодействием FDME с алифатическими диаминами при температуре  $\sim 50^\circ\text{C}$ , а на второй стадии осуществляется «сшивка» олигоамидов под действием бифункционального линкера — дихлорангидрида фуран-2,5-дикарбоновой кислоты или дихлорангидридов фталевых кислот.<sup>273</sup> Разработаны также методы получения полиамидов реакцией FDME с терминальными алифатическими диаминами с различным числом метиленовых звеньев при катализе ферментом Novozym 435, продуцируемым *Candida antarctica*.<sup>274, 275</sup> Преимущество ферментативного синтеза состоит в достижении более высокой молекулярной массы полимеров по сравнению с обычными методами. Физико-механические свойства полиамидов на основе FDCA пока исследованы недостаточно, особенно свойства ариленамидов.<sup>150</sup> Полимеры на основе алифатических диаминов по ряду параметров сопоставимы с полиамидами фталевых кислот.<sup>273–276</sup>



X =  $(\text{CH}_2)_m$ , циклоалкандиол, арилен

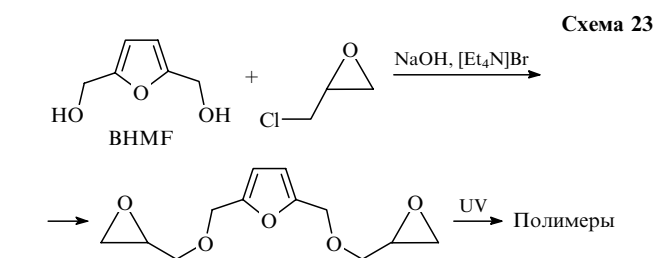
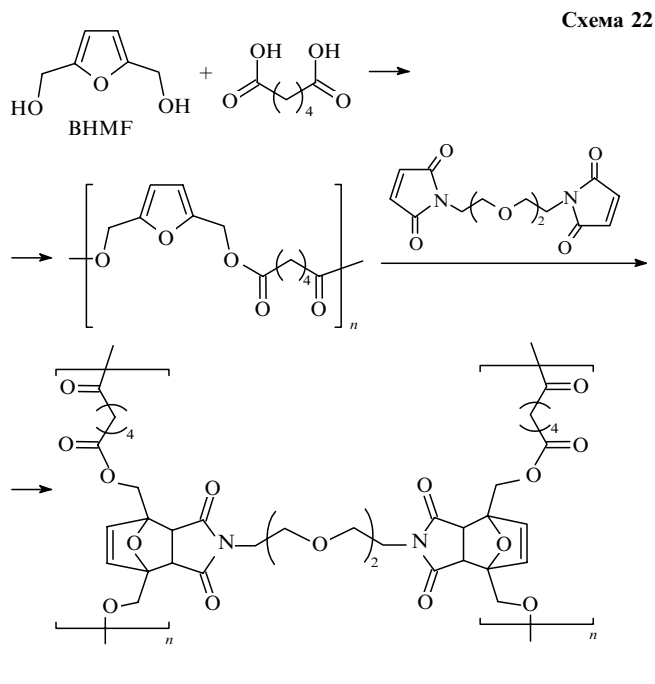
Помимо полиэфиров и полиамидов, описаны другие полимерные производные FDCA. К ним относятся полиэфиркетоны, получаемые реакцией Фриделя–Крафтса дихлорангидрида FDCA с ароматическими эфирами;<sup>277</sup> полиэфирамидами, синтезируемые взаимодействием 2,5-бис(оксазолин-2-ил)фурана с себаценовой кислотой;<sup>278</sup> полиэфируретаны,<sup>279</sup> полиэпоксиды<sup>280</sup> и другие производные.<sup>150</sup>

### III.2.6. Полимеры на основе других производных 5-гидрокси-метилфурфура

2,5-Бис(гидроксиметил)фуран и -тетрагидрофуран можно использовать для получения полиэфиров и полиуретанов.<sup>147, 148</sup> Полиэферы ВНМФ могут вступать в обратимую реакцию Дильса–Альдера с бисмалеимидами (схема 22), образуя полимеры с широко варьируемыми физико-механическими свойствами, обладающие способностью к самовосстановлению при механических повреждениях,<sup>281, 282</sup> а также эффектом памяти формы.<sup>283</sup> Реакция ВНМФ с эпихлоргидрином позволяет получать эпоксиды (схема 23), которые легко полимеризуются под действием УФ-излучения и могут применяться в качестве фотоотверждаемых полимерных материалов.<sup>284</sup>

Дифурановые полиолы, получаемые путем бензоиновой конденсации НМФ с последующим восстановлением или окислением аддуктов, в реакциях с изоцианатами образуют полиуретаны (схема 24).<sup>285</sup>

В патентной литературе описано применение 2,5-бис(аминометил)фурана (ВАМФ) и 2,5-бис(аминометил)-тетрагидрофурана для синтеза полиамидов (схема 25) и полиуретанов, а также отверждения эпоксидных смол.<sup>147</sup>

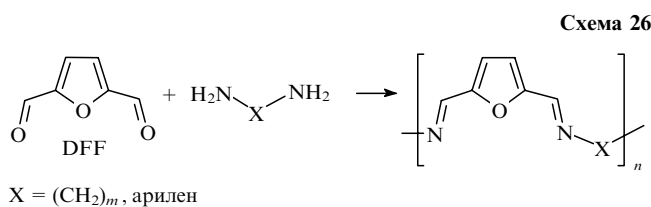
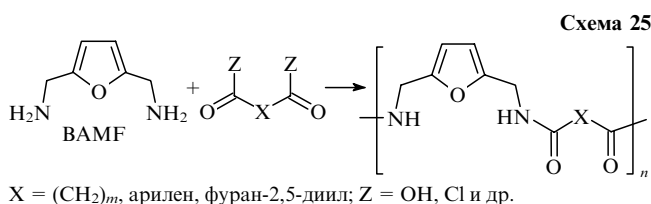
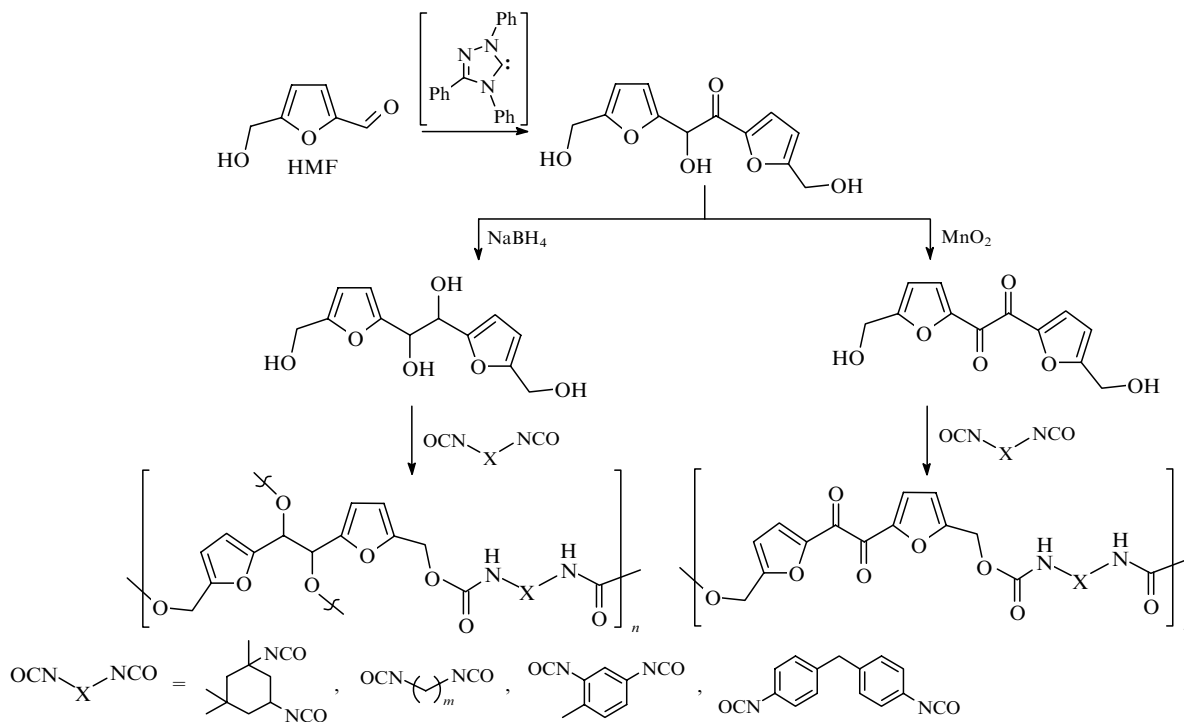


На основе DFF и различных диаминов возможно получение полиимидов (схема 26), которые можно использовать как жидкие кристаллы в различных оптических устройствах.<sup>147, 286</sup> Взаимодействием с бисгидразидами дикарбоновых кислот синтезируют полимерные гидразоны с ценными оптическими свойствами.<sup>147, 286</sup> Описаны различные смолы на основе продуктов конденсации DFF с мочевиной и фенолами.<sup>147</sup> Пористые полимерные материалы, получаемые конденсацией DFF с ароматическими диаминами, изучали как потенциальные материалы для хранения газов.<sup>287</sup> Полиарилвинилены на основе DFF могут найти применение в качестве полупроводниковых материалов в органических транзисторах.<sup>288</sup>

5-Гидрокси-метилфурфуrol, в том числе получаемый *in situ* из углеводов, легко взаимодействует с фенолами с образованием сложных полимеров — аналогов фенолформальдегидных смол Novolac. Эти полимеры можно использовать для производства композитных пластиков (схема 27).<sup>289–292</sup> Возобновляемым источником фенолов для таких полимеров может стать гидролизный лигнин.<sup>291, 293</sup>

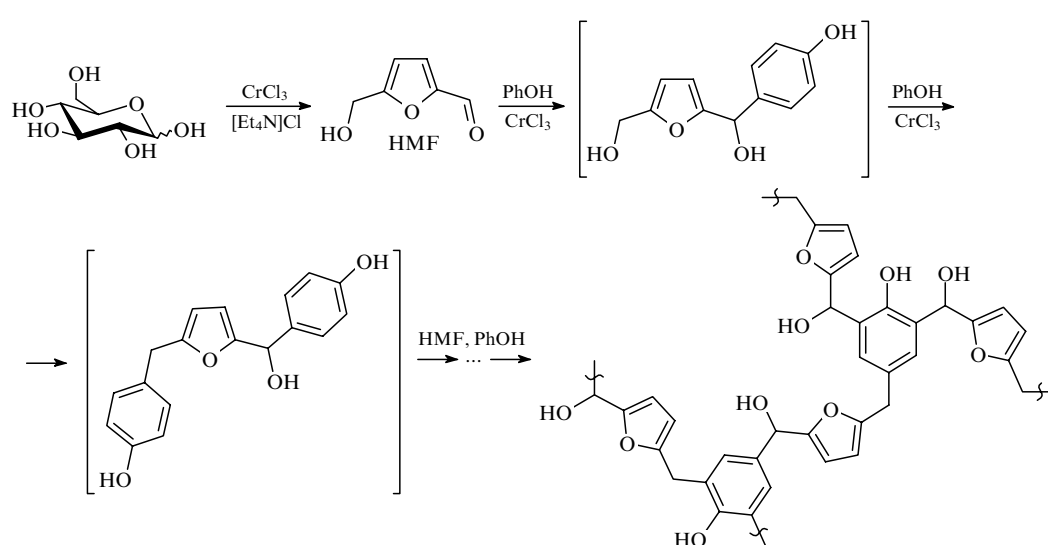
Другие мономерные производные НМФ, получаемые в результате расщепления фуранового ядра в различных реакциях гидрирования (например, гексан-1,6-диол), окисления (малеиновый ангидрид), гидролиза (левулиновая кислота) и циклоприсоединения (терефталевая кислота), существенно расширяют возможности применения НМФ в синтезе полимерных материалов.

Схема 24



### III.3. 5-Гидроксиметилфурфурол в синтезе пористых материалов. Аэрогели и другие нанокуглеродные материалы

5-Гидроксиметилфурфурол используется для получения пористых углеродных материалов, в том числе углеродных аэрогелей — материалов с очень низкой плотностью и высокой удельной поверхностью, обладающих электронной проводимостью и применяемых для изготовления электродов в суперконденсаторах, аккумуляторах, топливных элементах и других электрохимических устройствах, а также сорбентов, емкостей для хранения водорода, теплоизоляторов и др.<sup>294, 295</sup> Аэрогели обычно получают сополимеризацией HMF с фенолами с последующей низкотемпературной (< 200°C) карбонизацией.<sup>294, 296–299</sup> Нередко HMF образуется в этих процессах из углеводов — фруктозы, глюкозы, целлюлозы и др. Производимые этими методами углерод-



ные материалы содержат на поверхности пор различные полярные группы и являются гидрофильными, что и позволяет использовать их в качестве электродных материалов<sup>297</sup> и сорбентов для извлечения катионов и анионов из водных растворов.<sup>299</sup>

Образующийся *in situ* из углеводов НМФ также служит исходным материалом для получения нанесенных графенов при плазменном пиролизе<sup>300</sup> и оксида графена путем окисления карбонизованных полимеров на его основе.<sup>301</sup>

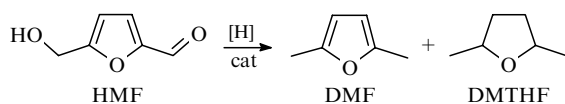
### III.4. Моторные топлива и растворители

#### III.4.a. 2,5-Диметилфуран и 2,5-диметилтетрагидрофуран

Одним из наиболее широко изучаемых производных НМФ, которое считается перспективным компонентом моторных топлив будущего, является 2,5-диметилфуран (DMF).<sup>10, 302–306</sup> Он обладает высокой теплотворной способностью ( $31.5 \text{ МДж} \cdot \text{л}^{-1}$ ), приемлемой температурой кипения ( $92–94^\circ\text{C}$ ) и высоким октановым числом (119 по исследовательскому методу).<sup>6, 10, 146, 306, 307</sup> По кинематическим параметрам и характеристикам горения DMF сопоставим с автомобильными бензинами, а по ряду параметров превосходит их. Он может использоваться в качестве эффективной кислородсодержащей добавки к дизельному топливу, снижающей сажеобразование.<sup>308, 309</sup> Кроме того, DMF не смешивается с водой, что выгодно отличает его от этанола и бутанола — альтернативного возобновляемого топлива.<sup>302</sup> Помимо моторного топлива, DMF также может служить сырьем для получения *n*-ксилола (см. раздел III.1.d) и 2,5-диметилтетрагидрофурана (DMTHF). Последний тоже является весьма перспективным моторным топливом и рассматривается в качестве альтернативы бензину, а также может применяться как растворитель. 2,5-Диметилтетрагидрофуран обладает высокой теплотворной способностью ( $31 \text{ МДж} \cdot \text{л}^{-1}$ ), почти не смешивается с водой, имеет температуру кипения  $90^\circ\text{C}$  и более стабилен при хранении, чем DMF.<sup>146, 310</sup>

Основной метод синтеза DMF — гидрирование НМФ на гетерогенных катализаторах (схема 28).<sup>6, 23, 74, 146, 231, 302, 306</sup> Внимание научной общественности DMF привлек после опубликования в 2007 г. работы Dumesic и соавт.,<sup>3</sup> в которой был предложен двустадийный синтез DMF из фруктозы и описаны основные свойства этого соединения как перспективного топлива. Была продемонстрирована возможность гидрирования НМФ до DMF на медно-рутениевом катализаторе Cu-Ru/C (Cu:Ru = 3:1 (мол.)) водородом в бутан-1-оле при  $220^\circ\text{C}$  и давлении 6.8 атм в жидкофазном реакторе (выход 71%) и проточном парофазном реакторе (выход 76–79%).

Схема 28



После разработки метода синтеза DMF на медно-рутениевых катализаторах исследовано множество других катализаторов на основе благородных металлов.<sup>6, 23, 231</sup> Предложены методы синтеза DMF из НМФ на различных рутениевых, палладиевых и платиновых катализаторах: Ru/C,<sup>311–313</sup> RuSn/C,<sup>314</sup> Ru-K-OMS-2 (2% Ru) (см.<sup>315</sup>), Ru/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,<sup>316, 317</sup> Ru-Cu-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/N-rGO (N-rGo — допированный азотом оксид графена),<sup>133</sup> Ru/гидроталькит,<sup>318</sup> Ru-Sn/ZnO,<sup>319</sup> Ru/NaY-цеолит,<sup>320</sup> Pd/C,<sup>321</sup>

Pd-Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/K-10 (PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> — анион додекавольфрамфосфорной кислоты, K-10 — монтмориллонит),<sup>322</sup> Pd<sub>x</sub>Au<sub>y</sub>/C,<sup>323</sup> Pd-ZnCl<sub>2</sub>/C,<sup>324</sup> Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,<sup>325</sup> Pt/C,<sup>324</sup> Pt/rGO (rGO — восстановленный оксид графена).<sup>326</sup> Высокой активностью обладают биметаллические катализаторы Pt<sub>3</sub>Ni/C, Pt<sub>2</sub>Zn/C и PtCu/C,<sup>327</sup> Pt<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>/C,<sup>328</sup> PtCo@HCS (биметаллические PtCo-наночастицы, окруженные пористыми углеродными сферами),<sup>329</sup> PtNP@UiO-67 (наночастицы платины, окруженные сферами из металл-органического каркасного соединения на основе Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>)<sub>12</sub> и бифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты).<sup>330</sup> Большинство катализаторов, содержащих рутений, палладий или платину, пригодны для использования в проточных реакторах и позволяют получать DMF с выходом от 70 до 98%.

Описаны также эффективные катализаторы гидрирования НМФ до DMF на основе благородных металлов, из которых наиболее востребованными оказались никель и медь.<sup>307</sup> Из никелевых катализаторов стоит отметить никель Ренея,<sup>331</sup> Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,<sup>243</sup> Ni/перовскит,<sup>307</sup> Ni/OMD (OMD — носители из мезопористого углерода, обогащенные соединениями азота, которые образуются при высокотемпературном разложении этилендиамина),<sup>332</sup> наночастицы никеля на силикате никеля,<sup>333</sup> Ni/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,<sup>334</sup> биметаллические Ni-Fe/CNT-катализаторы.<sup>245</sup> Эти катализаторы позволяют получать DMF с выходом от ~70 до 98%. Из медных катализаторов можно отметить Cu/ZnO,<sup>233</sup> допированные рутением Cu<sub>20</sub>-Ru<sub>2</sub>-PMO катализаторы (PMO — пористый смешанный оксид на основе Mg и Al),<sup>335</sup> Cu/ZrO<sub>2</sub>,<sup>336</sup> наноразмерные частицы сплава CuZn.<sup>337</sup> Медные катализаторы позволяют получать DMF с выходом до ~90%. Основным побочным продуктом при гидрировании НМФ на медных и никелевых катализаторах является DMTHF.

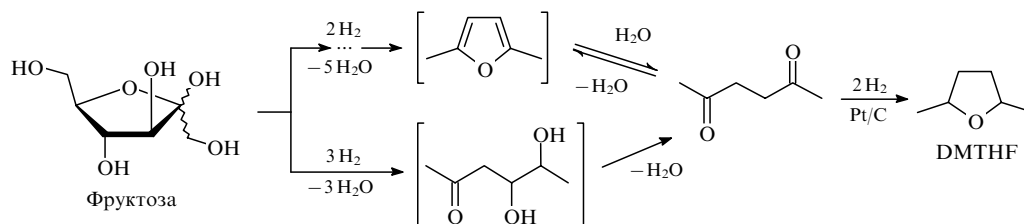
Разработаны эффективные методы синтеза DMF путем каталитического гидрирования НМФ с переносом водорода. В качестве источников водорода применяют пропан-2-ол, метанол и муравьиную кислоту, для катализа используют Ru/C и Ru-RuO<sub>2</sub>/C, Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/PMO.<sup>302, 338–340</sup>

Во многих случаях DMF можно получать с хорошими выходами из углеводов без выделения промежуточного НМФ либо сразу после экстракции НМФ из реакционной смеси без дополнительной очистки.<sup>3, 146, 312, 313, 340</sup>

Исследована возможность электрокаталитического восстановления НМФ до DMF на катодах из различных металлов и графита.<sup>10, 240, 241, 302</sup> Максимальная селективность по DMF (35.6%) достигнута в водно-этанольных растворах серной кислоты на медных электродах.<sup>341</sup>

2,5-Диметилтетрагидрофуран является продуктом дальнейшего гидрирования DMF, поэтому выход DMTHF обычно возрастает с увеличением продолжительности синтеза при симбатном уменьшении выхода DMF.<sup>243, 318</sup> На селективность гидрирования НМФ существенное влияние оказывают не только катализатор и температура, но и растворитель, гидродинамический режим в аппарате, наличие примесей и т.п.<sup>74</sup>

При гетерогенно-каталитическом гидрировании НМФ до DMF и DMTHF в водных растворах реакционная система становится трехфазной (гетерогенный катализатор, водный раствор, органические продукты гидрирования — гидронолы). В таких условиях селективность процесса существенно зависит от гидродинамического режима в реакторе.<sup>342</sup> При исследовании различных катализаторов на основе переходных металлов (Pt/C, Ir/C, Pd/C, Ru/C, Ni/C, Co/C) в трехфазной системе в реакторе проточного типа Pt/C- и Ir/C-катализаторы показали низкую селективность по DMTHF, тогда как Pd/C — наиболее высокую.<sup>342</sup>



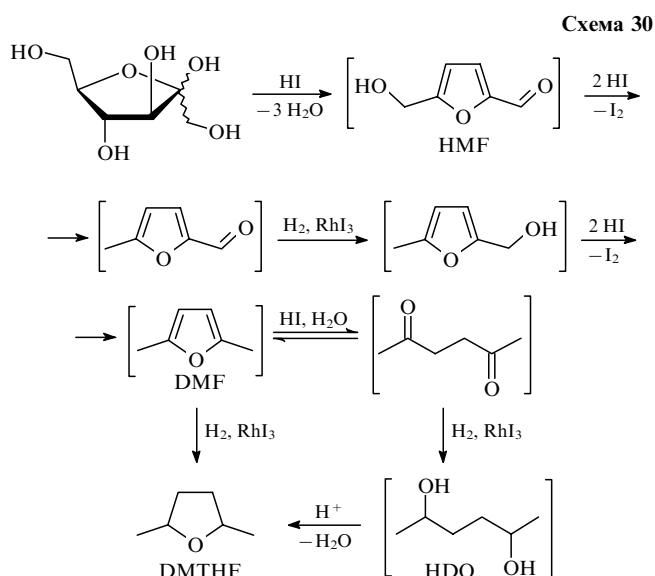
В органических растворителях высокую селективность по DMTHF демонстрируют Ni- и Pd-катализаторы. Так, при гидрировании HMF водородом в диоксане в периодическом реакторе на наноразмерном Ni/NiSiO<sub>3</sub> при 150°C и давлении 1.5 МПа в течение 3 ч DMTHF получен с выходом 76.9% в смеси с DMF (выход 15.7%).<sup>333</sup> В диоксане на Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 180°C и 1.2 МПа в течение 20 ч выход DMTHF составил 97.4%,<sup>243</sup> а на Pd/C-катализаторе в диоксане с добавками диметилдикарбоната [(MeOC(O))<sub>2</sub>O при 120°C и давлении ~2 атм в течение 15 ч — ~95%.<sup>321</sup>

Разработано несколько способов получения DMTHF из фруктозы.<sup>146</sup> Например, показана возможность однократного гидрирования HMF водородом в двухфазной системе [BMIm]Cl–THF при 220°C и 5 МПа на Ru/C-катализаторе с образованием смеси DMF (выход 47%) и DMTHF (выход 20%).<sup>312</sup> Несмотря на то что Pt-катализаторы продемонстрировали низкую селективность в трехфазной системе, в 90%-ном этаноле Pt/C-катализаторы, отравленные добавками серы, позволяют при 175°C и 10.3 МПа получать DMTHF с выходом 50% из фруктозы в однократном процессе.<sup>343</sup> Предполагается, что в этом синтезе гидрирование фруктозы протекает без промежуточного образования HMF через гексан-2,5-дион (схема 29).

Большой интерес представляет прямая гомогенно-каталитическая конверсия углеводов до DMTHF в двухфазных средах водный раствор (RhX<sub>3</sub> + HI)–органический экстрагент (X = Cl, I).<sup>344,345</sup> В роли экстрагента может выступать DMTHF. Синтез осуществляется под давлением водорода ~20 атм при 80–140°C.<sup>344</sup> Этот процесс исследован на примере фруктозы, глюкозы, сахарозы, целлюлозы, лигноцеллюлозы. Выход DMTHF варьируется от ~50% (из лигноцеллюлозы) до ~80% (из фруктозы). Показана возможность рециклинга каталитической системы не менее 10 раз без снижения выхода DMTHF из фруктозы. Детальное исследование механизма реакции на примере фруктозы показало, что HI играет двойную роль — катализатора дегидратации фруктозы до HMF и восстановителя гидроксиметильных групп (схема 30).<sup>345</sup> Образующийся при этом I<sub>2</sub> восстанавливается водородом в присутствии Rh-катализатора, который также катализирует гидрирование связей C=O и C=C. Процесс протекает по схеме, включающей параллельное образование ациклических интермедиатов — гексан-2,5-диона и гексан-2,5-диола.

Следует отметить, что DMTHF также является ключевым интермедиатом в недавно разработанном процессе прямой конверсии целлюлозы в жидкие линейные углеводороды путем гидрирования на рутениевых катализаторах.<sup>346,347</sup>

Недавно предложен альтернативный путь синтеза DMTHF каталитическим гидрированием гексан-2,5-диона на Pt/C-катализаторе в присутствии гетерогенного кислотного катализатора Amberlite® IR-120H с выходом ~99%.<sup>310</sup> Гексан-2,5-дион можно получать гидролизом DMF в двухфазной системе вода–MIBK (см.<sup>348</sup>) либо при действии цинка на HMF в воде.<sup>349</sup> Синтез DMTHF из DMF через



гексан-2,5-дион можно также проводить как однократный процесс в 90%-ном водном ТГФ с выходом 74%.<sup>310</sup>

### III.4.6. 5-Этоксиметилфурфурол и другие простые и сложные эфиры

Гидроксиметильные группы HMF и BHMf легко подвергаются O-алкилированию. Получаемые простые эфиры содержат достаточно высокое количество атомов углерода и рассматриваются в качестве перспективных компонентов моторных топлив.<sup>2,74,304,305</sup> Наибольшее внимание привлекают 5-этоксиметилфурфурол (EMF) и 2,5-бис(алкоксиметил)фураны (BMMF и BEMF) (рис. 6).

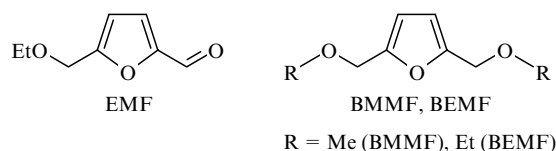


Рис. 6. Простые эфиры — производные 5-гидроксиметилфурфура и 2,5-бис(гидроксиметил)фурана.

5-Этоксиметилфурфурол можно использовать в качестве добавки к дизельному топливу (до 20% от общего состава), которая снижает саже- и нагарообразование, количество выбросов оксидов серы. Теплотворная способность EMF составляет 30.3 МДж·л<sup>-1</sup>, что близко к таковой для типичного дизельного топлива (33.6 МДж·л<sup>-1</sup>).<sup>304</sup> Помимо использования в качестве топлива, EMF является широко применяемым ароматизатором вина и пива.<sup>304</sup> Разработаны

различные методы получения эфиров HMF реакцией с этанолом с использованием гомогенных<sup>350</sup> и гетерогенных катализаторов кислотного типа с выходами 70–92%.<sup>2, 74, 304, 350–354</sup> Альтернативным методом синтеза служит взаимодействие CMF с этанолом, приводящее к EMF с выходом > 90%.<sup>143</sup> В практическом отношении наибольший интерес представляют одnoreакторные процессы получения EMF и других эфиров из углеводов (схема 31). Разработаны методы конверсии фруктозы, глюкозы, сахарозы, инулина в присутствии этанола с использованием различных бифункциональных катализаторов, кислот Брёнстеда и Льюиса, — H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, функционализированных ионных жидкостей, гетерополиокислот, цеолитов, оксида графена и др.<sup>2, 74, 146, 353–360</sup> Выход EMF обычно варьируется от 40 до 83%. К сожалению, при прямой конверсии целлюлозы выходы EMF, как правило, не превышают 25%, что связано с жесткими условиями, необходимыми для деполимеризации целлюлозы.<sup>304, 361</sup>

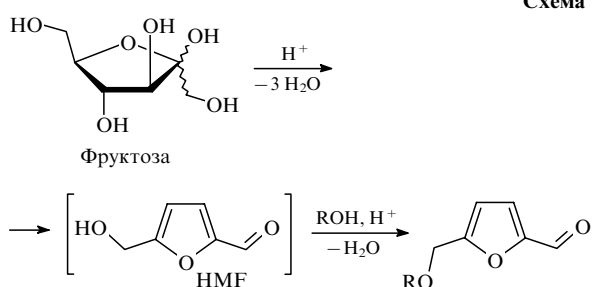


Схема 31

R = Et, Bu<sup>n</sup> и др.

2,5-Бис(алкоксиметил)фураны (BMMF, VEMF и др.) рассматриваются в качестве эффективных добавок к дизельному топливу, повышающих цетановое число.<sup>2, 350, 362, 363</sup> Например, BMMF имеет температуру кипения 190°C, температуру замерзания < -37°C, цетановое число 80 (у обычного дизельного топлива ~45).<sup>362</sup> 2,5-Бис(алкоксиметил)фураны получают выходами 60–80% реакцией HMF со спиртами в присутствии катализаторов кислотного типа.<sup>2, 238, 362–365</sup> Эффективным подходом к синтезу таких соединений служит совмещение стадий гидрирования HMF до BHMФ и взаимодействия последнего со спиртами (схема 32). Этот процесс осуществляют с применением смесей катализаторов гидрирования с катализаторами кислотного типа. Например, гидрирование HMF водородом в этаноле в присутствии Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и катионита Amberlyst-15 позволяет в одну стадию получать VEMF с выходом 59%.<sup>350</sup> Разработаны процессы, в которых спирт служит одновременно растворителем, источником водорода и O-алкилирующим агентом.<sup>238, 363, 364, 366</sup>

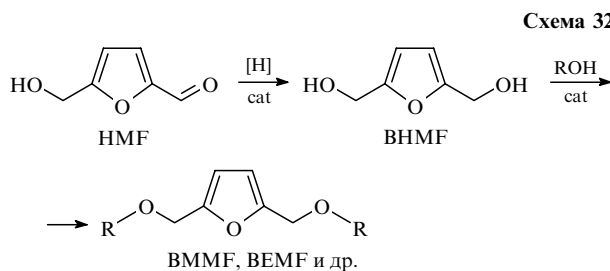


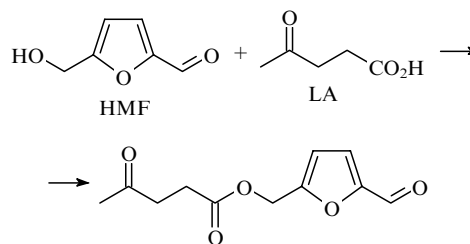
Схема 32

R = Me, Et, Pr<sup>i</sup>, Bu<sup>n</sup>, Bu<sup>i</sup>

Определенный интерес в качестве топлив могут представлять продукты этерификации гидроксиметильной группы HMF. Например, 5-ацетоксиметилфурфурол (AMF)

по энергонасыщенности приближается к бензину.<sup>367</sup> Левулинат, получаемый этерификацией HMF левулиновой кислотой при катализе ферментами, рассматривается в качестве потенциальной добавки к топливам (схема 33).<sup>368</sup>

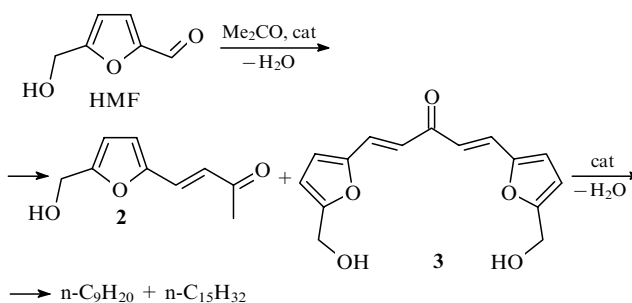
Схема 33



### III.4.в. Продукты конденсации 5-гидроксиметилфурфуrolа с СН-кислотами и спиртами

Конденсация HMF с карбонильными соединениями с последующим гидрированием может служить источником нормальных углеводов, которые можно использовать как компоненты дизельного топлива или авиационного керосина.<sup>2, 303, 304, 367, 369, 370</sup> Наиболее детально изучена реакция с ацетоном (схема 34), в которой образуются непредельные кетоны 2 и 3. Их последующее гидрирование сопровождается раскрытием фуранового цикла, что приводит к линейным углеводородам C<sub>9</sub> и C<sub>15</sub>.<sup>367, 370</sup>

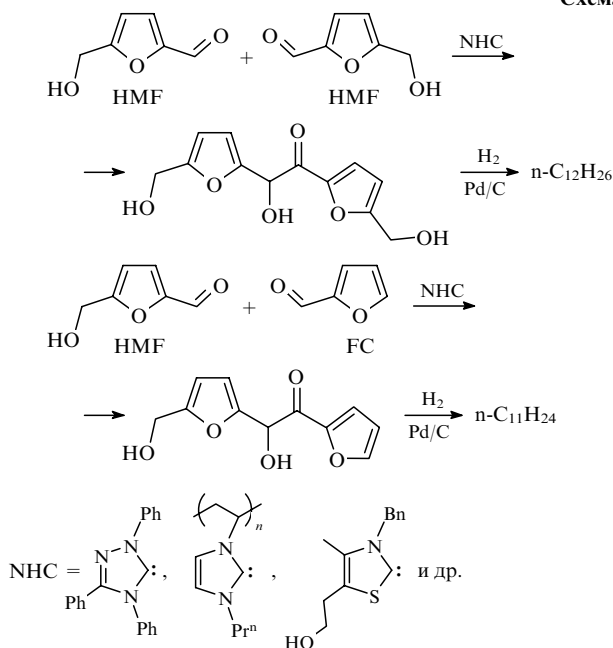
Схема 34



Конденсацию и гидрирование можно проводить в водном растворе. Образующиеся на заключительной стадии углеводороды нерастворимы в воде и легко отделяются от исходных веществ и полупродуктов. Для катализа конденсации применяют как гомогенные катализаторы (NaOH, соли цинка и иттербия),<sup>2, 367, 369</sup> так и гетерогенные (смешанные оксиды, например MgO-ZrO<sub>2</sub>, гидроксиды, цеолиты)<sup>74, 367, 371</sup> и даже CO<sub>2</sub> под давлением ~2.5 МПа при температуре ~200°C.<sup>372</sup> Гидрирование осуществляют на Pd- и Pt-катализаторах при температурах 100–300°C и давлении водорода 25–60 атм.<sup>367</sup> Возможно применение бифункциональных катализаторов, например Pd/MgO-ZrO<sub>2</sub>, которые катализируют обе стадии. Выходы углеводородов составляют 70–80% в расчете на HMF. Для получения циклоалканов с n-алкильными заместителями можно использовать циклопентанон и циклогексанон.<sup>373</sup>

Другим важным подходом к получению алканов служит бензоиновая конденсация HMF или его производных (схема 35). Реакция проходит с высокими выходами при катализе N-гетероциклическими карбенами, в том числе генерируемыми *in situ* в системах, которые состоят из ионных жидкостей и высокоосновных аминов типа 1,8-диазабисцикло[5.4.0]ундец-7-ена (DBU) либо иммобилизованных азолиевых солей и третичных аминов.<sup>2, 304, 374–376</sup> Реализована также перекрестная конденсация HMF с фурфуролом.<sup>377</sup>

Схема 35



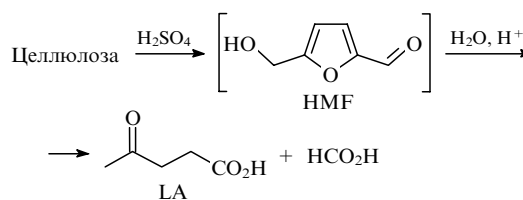
При гидрировании фууроинов на палладиевых катализаторах образуются линейные углеводороды  $\text{C}_{11}$  и  $\text{C}_{12}$  (см. схему 35).<sup>304, 374</sup>

Взаимодействие HMF с глицерином, бутанолом и другими спиртами в присутствии катализаторов кислотного типа приводит к ацеталам в смеси с продуктами О-алкилирования гидроксиметильной группы. Эти соединения являются потенциальными добавками к дизельному топливу, улучшающими его вязкость и снижающими температуру замерзания.<sup>367, 378</sup>

### III.4.г. Производные левулиновой кислоты

Левулиновая кислота образуется в результате гидролиза HMF с отщеплением муравьиной кислоты (схема 36).<sup>22</sup> Левулиновая кислота, как и HMF, является «соединением-платформой» и может использоваться для синтеза разнообразных продуктов, в том числе моторных топлив.<sup>22, 305, 379</sup> Она производится из лигноцеллюлозы без выделения промежуточного HMF с выходом до 50% в расчете на содержание геكсов в лигноцеллюлозном материале.<sup>367</sup>

Схема 36



Важнейшими производными левулиновой кислоты, которые могут применяться как растворители и пластификаторы, а также компоненты моторных топлив, являются алкиловые эфиры. Например, добавка этилового эфира левулиновой кислоты к дизельному топливу (до 20% от общего состава) снижает температуру замерзания, уменьшает сажеобразование и количество вредных выбросов.<sup>367</sup>

Другим важнейшим производным левулиновой кислоты является  $\gamma$ -валеролактон (GVL). Это соединение используют в качестве растворителя в парфюмерии и пищевой промышленности, а также как эффективную добавку к бензинам (заменитель этанола), которая повышает октановое число.<sup>380, 381</sup>  $\gamma$ -Валеролактон получают гидрированием левулиновой кислоты до  $\gamma$ -гидрокси-валериановой кислоты с последующей лактонизацией либо первоначальной лактонизацией LA с последующим гидрированием (схема 37).<sup>381</sup> Гидрирование проводят в присутствии как гомогенных, так и гетерогенных катализаторов на основе металлов (Ru, Pd, Pt, Ni, Rh, Ir, Au, Cu).<sup>367, 380</sup> В качестве источника водорода, помимо молекулярного  $\text{H}_2$ , можно использовать муравьиную кислоту — побочный продукт в синтезе LA.<sup>380, 382–384</sup> Разработаны однокатализаторные методы получения GVL из углеводов — фруктозы, глюкозы и целлюлозы — с применением муравьиной кислоты и спиртов в качестве источников водорода.<sup>380, 381, 385–388</sup>

Левулиновая кислота и  $\gamma$ -валеролактон могут служить сырьем для производства других компонентов моторных топлив — эфиров валериановой кислоты, 2-метилтетрагидрофурана (MTHF), различных углеводородов (см. схему 37).<sup>2, 303, 304, 367, 389, 390</sup>

### III.5. 5-Гидроксиметилфурфурол в синтезе лекарств, пестицидов, пищевых добавок и химических реагентов

Поскольку HMF является полифункциональным реагентом, его используют для получения соединений, обладающих биологической активностью. В обзоре<sup>20</sup> классифицированы

Схема 37

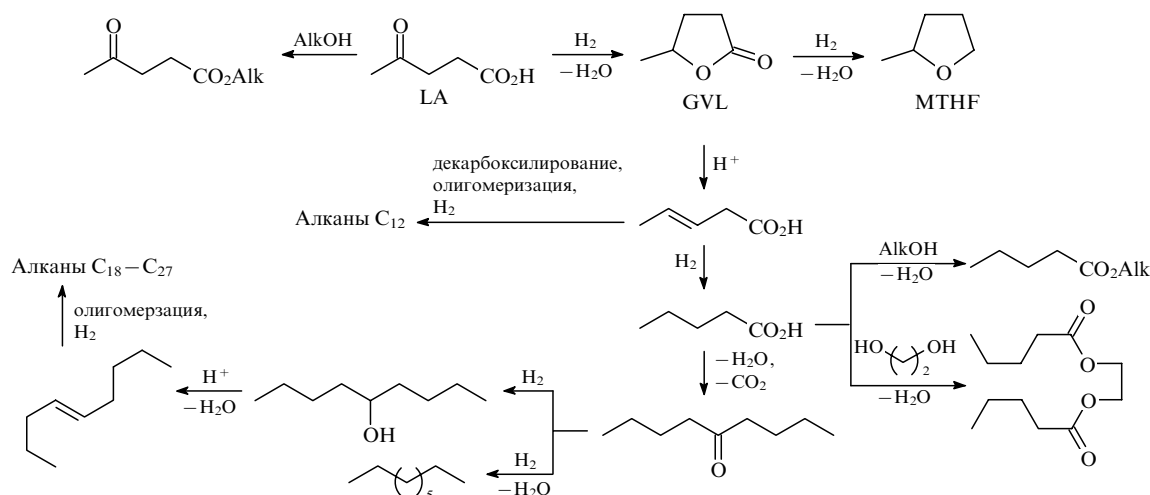
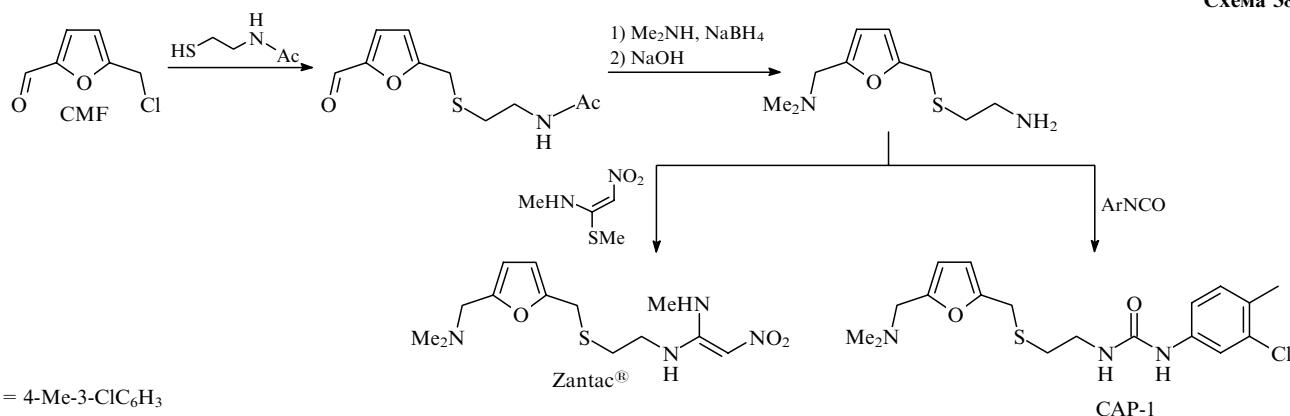


Схема 38

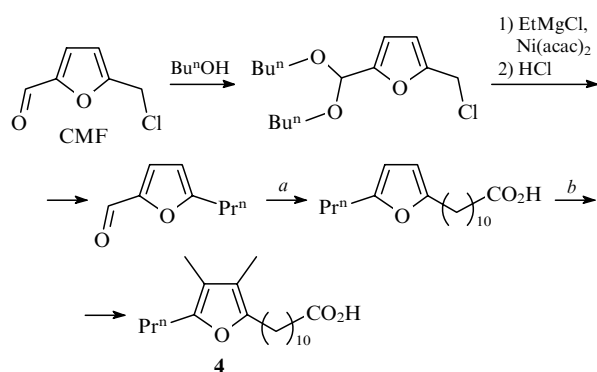


основные методы модификации структуры НМФ и проанализированы литературные данные о применении НМФ для синтеза лекарств, пестицидов, пищевых добавок и химических реагентов, опубликованные до 2013 г. Здесь мы лишь вкратце рассмотрим наиболее важные примеры использования НМФ в этих областях, опубликованные в последние годы.

Описаны синтезы широко распространенного противоязвенного препарата Ранитидин (Zantac<sup>®</sup>) на основе 5-хлорметилфурфуrolа (CMF) в четыре стадии,<sup>56,391</sup> а также перспективного анти-ВИЧ-препарата CAP-1 (схема 38).<sup>392</sup>

5-Хлорметилфурфуrol служит также исходным соединением для получения природных фурилзамещенных жирных кислот, например кислоты **4**, которые обладают противовоспалительной и антиатеросклеротической активностью, а также применяются в качестве пищевых антиоксидантов (схема 39).<sup>393</sup>

Схема 39



*a* — 1) Ph<sub>3</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CO<sub>2</sub>H, LiHMDS (LiHMDS — гексаметилдисулазид лития); 2) H<sub>2</sub>, Pd/C; *b* — 1) CH<sub>2</sub>O, AcOH; 2) H<sub>2</sub>, Pd/C; acac — ацетилацетонат

На основе конденсации НМФ и 5-метоксиметилфурфуrolа с ацетоном разработаны довольно простые методы синтеза природных соединений рехманонов, продуцируемых растением *Rehmannia glutinosa*. Рехманоны могут найти применение как ингибиторы агрегации тромбоцитов и иммуностимуляторы (схема 40).<sup>394</sup>

5-Аминолевулиновая кислота и ее производные являются гербицидами. Предложены методы синтеза гидрохлорида 5-аминолевулиновой кислоты (**5**) на основе НМФ и CMF, один из них представлен на схеме 41.<sup>20,395</sup>

Схема 40

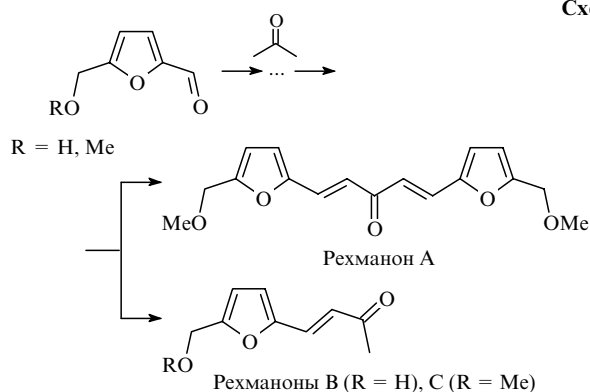
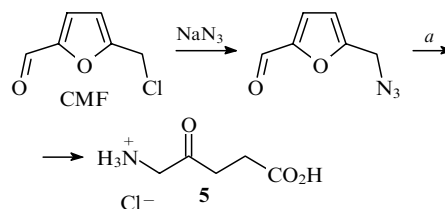


Схема 41



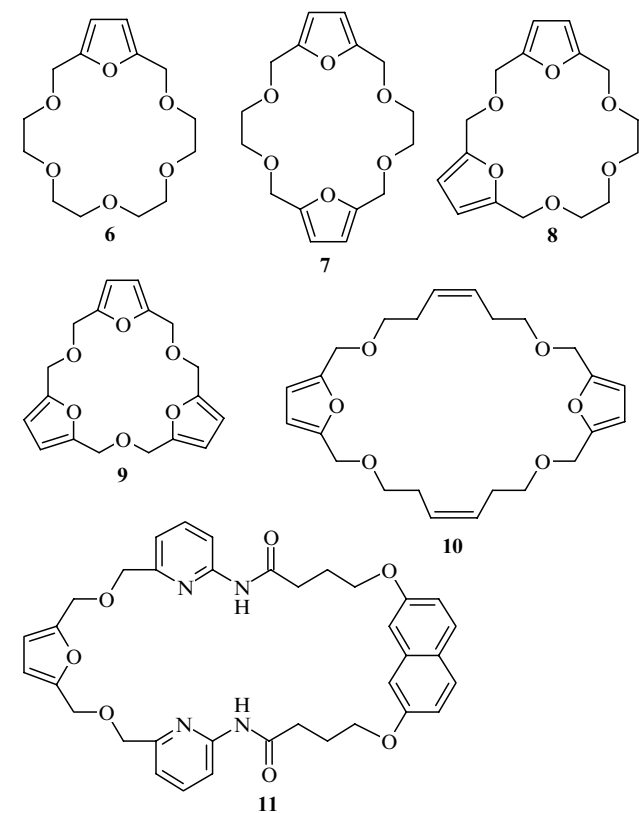
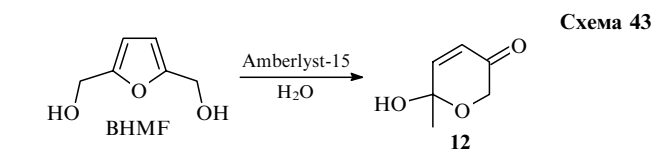
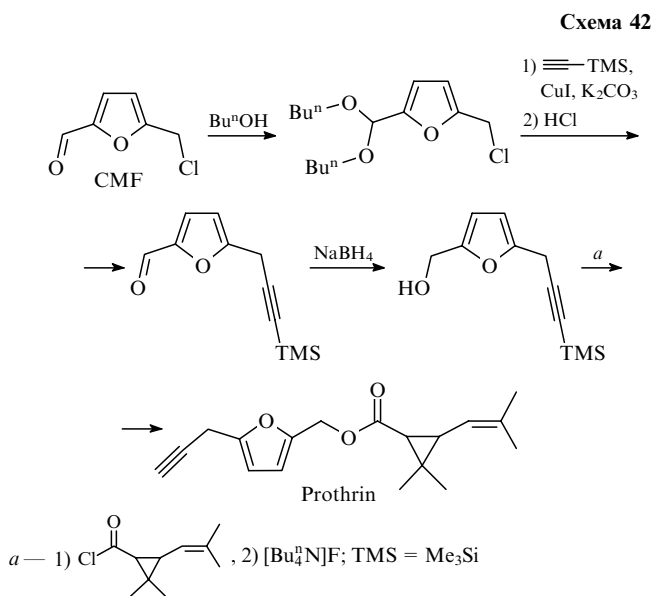
*a* — 1) O<sub>2</sub>, Rose Bengal, *hν*, MeOH; 2) H<sub>2</sub>, Pd/C, HCl, MeOH

На основе CMF разработан синтез инсектицида Prothrin. Метод включает взаимодействие дибутилацетала CMF с триметилсилацетиленом, восстановление альдегидной группы и ацилирование хлорангидридом хризантемовой кислоты (схема 42).<sup>396</sup>

5-Гидрокси-метилфурфуrol служит исходным соединением для получения разнообразных краун-эфиров (например, соединений **6–9**) и макроциклов (**10**, **11**) (рис. 7), которые можно использовать в качестве аналитических реагентов.<sup>20</sup>

В водном растворе при 70°C в присутствии катионита Amberlyst-15 в качестве катализатора ВНМФ постепенно перегруппировывается в α-6-гидрокси-6-метил-2H-пиранин-3(6H)-он (**12**) с выходом до 53% (схема 43).<sup>397</sup> Соединение **12** — важный реагент для получения аналогов сахаров и биологически активных соединений.

Гидрирование НМФ на катализаторе Au/Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сопровождается рециклизацией фуранового фрагмента с образо-



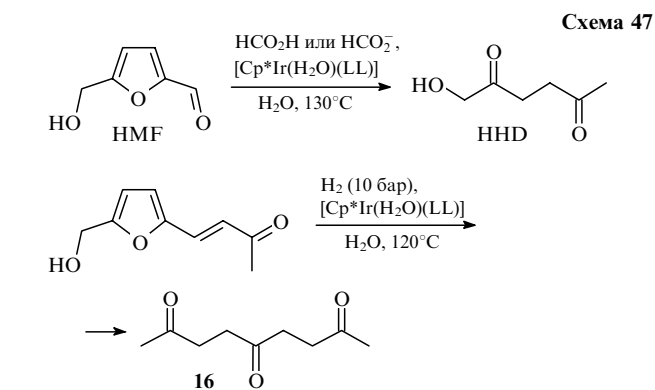
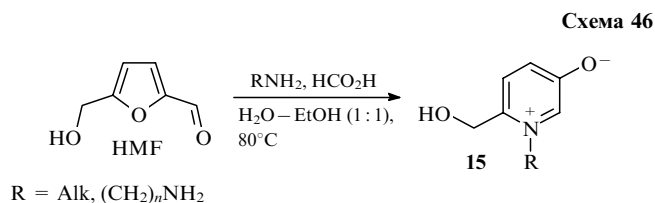
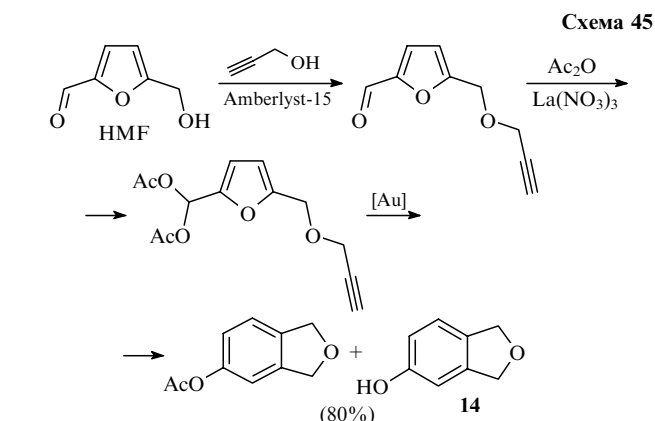
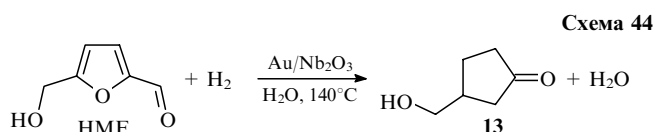
**Рис. 7.** Краун-эфир 6–9 и макроциклы 10, 11, получаемые на основе 5-гидрокси-метилфурфура.

ванием 3-гидрокси-метилциклопентанона (**13**) — важного реагента для производства ароматизаторов, пестицидов и полимеров (схема 44).<sup>398, 399</sup>

Предложен способ получения биологически активных фенолов, являющихся производными 1,3-дигидроизобензофурана (например, соединения **14**), реакцией HMF с пропаргиловым спиртом (схема 45).<sup>400</sup>

На основе рециклизации HMF под действием алифатических аминов разработан метод синтеза мезоионных 6-гидрокси-метилпиридинов **15**, которые могут найти разнообразное применение при поиске биологически активных соединений (схема 46).<sup>401</sup>

Восстановление HMF водородом либо водным раствором муравьиной кислоты или формиатного буфера (pH = 2.5), катализируемое комплексом иридия при 120–130°C, позволяет получать 1-гидрокси-гексан-2,5-дион

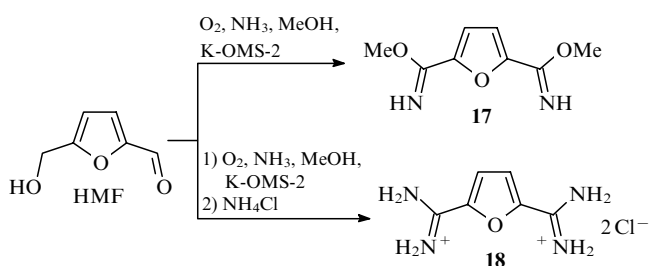


$Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$ , LL — 2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин, 2,2'-бипиримидин и др.

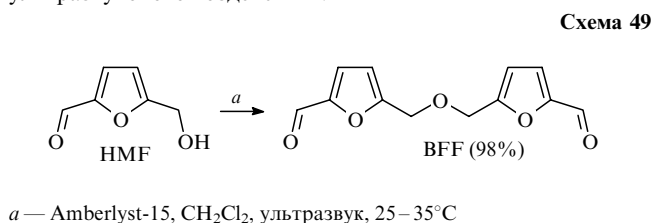


(ННД) с выходом до 85% (схема 47).<sup>402–404</sup> Этот дион можно использовать в качестве полифункционального реагента для синтеза разнообразных мономеров, циклоалканов, гетероциклов и других химических соединений. Аналогичная реакция гидрирования продукта альдольной конденсации НМФ с ацетоном позволяет получать симметричный нонантрион **16** с выходом 72% (см. схему 47).<sup>404</sup>

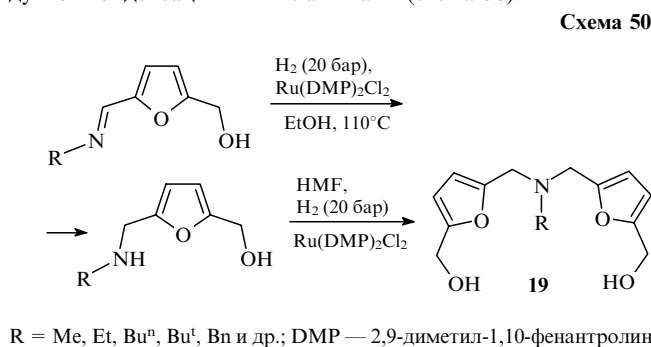
Окислительный аммонолиз предложено использовать для получения бисимидата **17** и гидрохлорида бисамидина **18**, которые являются перспективными реагентами для синтеза азотсодержащих гетероциклов (схема 48).<sup>405</sup>



Перспективным реагентом для синтеза биологически активных соединений и полимеров считается 5,5'-оксид(метилден)бис(фуран-2-карбальдегид) (BFF). Это соединение обычно образуется как побочный продукт при получении НМФ.<sup>56</sup> Недавно предложен метод синтеза BFF с выходом 98% в присутствии катионита Amberlyst-15 в дихлорметане при активации ультразвуком при температуре 25–35°C (схема 49).<sup>406</sup> Авторы отмечают, что ультразвуковая активация позволяет увеличить выход почти в два раза по сравнению с аналогичными условиями (35°C, 120 мин) без ультразвукового воздействия.



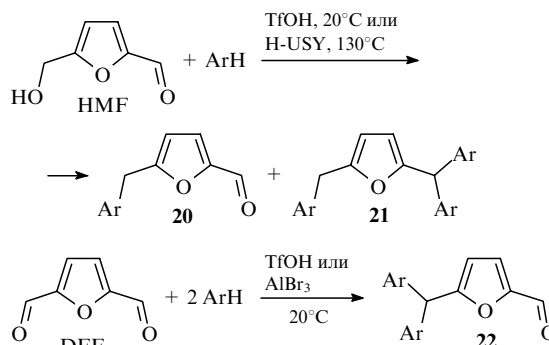
Разработан метод синтеза бис(гидрокси-метилфурфурил)аминов **19** — перспективных реагентов для получения полимеров и макроциклов — на основе гидрирования продуктов конденсации НМФ с аминами (схема 50).<sup>407</sup>



Описан синтез 5-арилметилфурфурилов **20** на основе реакции НМФ с аренами в трифторметансульфокислоте (TfOH) при комнатной температуре либо в присутствии кислотных цеолитов H-USY при 130°C (схема 51).<sup>408</sup> Выходы соединений **20** в TfOH варьируются от 17 до 91%, а при катализе цеолитами составляют 45–79%. Основными побоч-

ными продуктами в реакциях с высококонфлюидными аренами являются соединения **21**. Аналогичная реакция DFF с аренами в TfOH либо в присутствии катализатора AlBr<sub>3</sub> приводит к 5-диарилметилфурфурилам **22** с выходом 15–98% (см. схему 51).<sup>408</sup> Производные **20** и **22** представляют интерес в качестве реагентов для получения биологически активных соединений.

**Схема 51**



## IV. Заключение

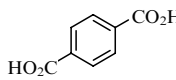
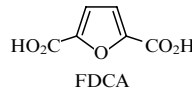
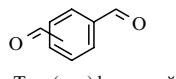
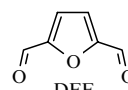
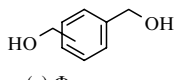
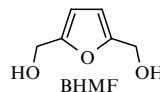
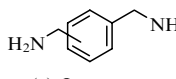
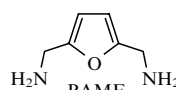
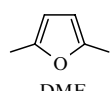
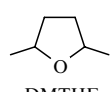
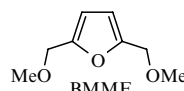
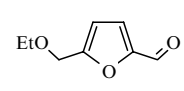
Переработка растительной биомассы в ценные химические соединения и топлива путем дегидратации углеводов до НМФ может рассматриваться как один из наиболее перспективных подходов к решению сырьевых и энергетических проблем человечества в ближайшем будущем. Поэтому создание эффективных методов синтеза НМФ и его важнейших производных из растительного сырья, в особенности непищевого, является актуальной проблемой современной химии и химической технологии. Наибольшее значение будут иметь технологии получения НМФ из лигноцеллюлозы — самого распространенного возобновляемого углеродсодержащего сырья на Земле.

Серьезной проблемой для производства, хранения и транспортировки НМФ является его относительно низкая химическая и термическая устойчивость.<sup>56</sup> Получение стабильных производных НМФ с защищенной гидроксигруппой (см., например, схему 4) позволяет существенно повысить выход продукта и упростить выделение, хотя и требует введения дополнительных стадий. Другим решением этой проблемы может стать разработка технологий, основанных на однокатализаторных методах синтеза практически ценных производных НМФ — мономеров, топлив и реагентов — из растительной биомассы. По-видимому, большие перспективы имеют совмещенные технологические процессы, позволяющие использовать побочные продукты дегидратации углеводов — муравьиную и левулиновую кислоты — в качестве реагентов для модификации НМФ. Например, муравьиная кислота может служить источником водорода для гидрирования НМФ, а левулиновая кислота — использоваться как ацилирующий реагент для получения эфиров НМФ.

Спектр практически важных продуктов, получаемых из НМФ, чрезвычайно широк. Наибольший интерес для промышленного производства в ближайшем будущем представляют мономеры и полимеры (табл. 1) — производные фуран-2,5-дикарбоновой кислоты и 2,5-бис(гидрокси-метил)фурана, а также моторные топлива на основе 2,5-диметилфурана, 2,5-диметилтетрагидрофурана, эфиров НМФ и углеводов C<sub>9</sub>–C<sub>15</sub>, получаемых гидрированием продуктов бензоиновой конденсации НМФ или альдольной конденсации НМФ с кетонами.

Как видно из табл. 1, важнейшие современные мономеры — дизамещенные бензолы — в ближайшем буду-

**Таблица 1.** Важнейшие продукты, получаемые из нефти и природного газа, и их потенциальные эквиваленты — производные НМФ, промышленное производство которых может начаться в ближайшем будущем.

№ п/п	Современные промышленные продукты	Области применения	Будущие промышленные продукты
1	 Терефталевая кислота	Полиэфирные и полиамиды	 FDCA
2	 Тере(изо)фталевый альдегид	Полиимины, фенол-альдегидные смолы	 DFF
3	 m(n)-Фениленди-метанол	Полиэфирные, полиуретаны, эпоксыды	 BHMF
4	 m(n)-Фениленди-метанамин	Полиамиды, полиуретаны, отвердители эпоксидных смол	 BAMF
5	Углеводороды C <sub>6</sub> –C <sub>15</sub>	Бензины и дизельное топливо	 DMF
6		Бензины, растворители	 DMTHF
7	Углеводороды C <sub>11</sub> –C <sub>22</sub>	Дизельное топливо	 BMMF
8		Дизельное топливо, ароматизаторы	 EMF

щем могут быть заменены 2,5-дизамещенными фуранами, содержащими аналогичные функциональные группы (строки 1–4). Альтернативой используемым в настоящее время моторным топливам, которые в основном состоят из линейных и разветвленных углеводородов C<sub>6</sub>–C<sub>22</sub>, станут дизамещенные соединения фуранового ряда — 2,5-диметилфуран и 2,5-диметилтетрагидрофуран, а также 2,5-бис(алкоксиметил)фураны и 5-алкоксиметилфурфуры (строки 5–8). Кроме того, многие производные НМФ, такие как 2,5-диметилфуран и 2,5-диметилтетрагидрофуран, 2,5-бис(гидроксиметил)фуран, продукты альдольной и бензоиновой конденсации, могут служить сырьем для производства соединений других классов — терефталевой кислоты, алифатических углеводородов, диолов, диаминов и дикарбоновых кислот, применяемых в качестве мономеров и топлив в действующей инфраструктуре химической промышленности, транспорта и энергетики.

Анализ современных тенденций развития химии НМФ позволяет сделать прогноз, что данное «соединение-платформа» будет рассматриваться не только как фурановое

производное. В ближайшей перспективе можно ожидать существенного расширения целевого применения НМФ в качестве источника водорода и углерода для химии XXI века.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-10444).

## Литература

1. S.K.Maity. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **43**, 1427 (2015)
2. L.Wu, T.Moteki, A.A.Gokhale, D.W.Flaherty, F.D.Toste. *Chem*, **1**, 32 (2016)
3. Y.Román-Leshkov, C.J.Barrett, Z.Y.Liu, J.A.Dumesic. *Nature (London)*, **447**, 982 (2007)
4. K.L.Luska, P.Migowski, W.Leitner. *Green Chem.*, **17**, 3195 (2015)
5. M.Dusselier, M.Mascal, B.F.Sels. *Top. Curr. Chem.*, **353**, 1 (2014)
6. B.R.Caes, R.E.Teixeira, K.G.Knapp, R.T.Raines. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **3**, 2591 (2015)
7. Y.Jiang, X.Wang, Q.Cao, L.Dong, J.Guan, X.Mu. *In Sustainable Production of Bulk Chemicals: Integration of Bio-Chemo-Resources and Processes*. (Ed. M.Xian). Springer, Dordrecht, 2015. P. 19
8. C.Chatterjee, F.Pong, A.Sen. *Green Chem.*, **17**, 40 (2015)
9. P.M.Grande, J.Viell, N.Theyssen, W.Marquardt, P.Dominguez de María, W.Leitner. *Green Chem.*, **17**, 3533 (2015)
10. L.Hu, L.Lin, S.Liu. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 9969 (2014)
11. S.Dutta, S.De, B.Saha. *Biomass Bioenergy*, **55**, 355 (2013)
12. S.Van de Vyver, J.Geboers, P.A.Jacobs, B.F.Sels. *ChemCatChem*, **3**, 82 (2011)
13. Б.Н.Кузнецов, С.А.Кузнецова, В.Е.Тарабанько. *Рос. хим. журн.*, **48** (3), 4 (2004)
14. H.Li, P.S.Bhadury, A.Riisager, S.Yang. *Catal. Sci. Technol.*, **4**, 4138 (2014)
15. D.Esposito, M.Antonietti. *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 5821 (2015)
16. K.A.Goulas, F.D.Toste. *Curr. Opin. Biotechnol.*, **38**, 47 (2016)
17. S.Sreekumar, Z.C.Baer, E.Gross, S.Padmanaban, K.Goulas, G.Gunbas, S.Alayoglu, H.W.Blanch, D.S.Clark, F.D.Toste. *ChemSusChem*, **7**, 2445 (2014)
18. R.A.Sheldon. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **422**, 3 (2016)
19. P.Zhou, Z.Zhang. *Catal. Sci. Technol.*, **6**, 3694 (2016)
20. R.-J.van Putten, J.C.van der Waal, E.de Jong, C.B.Rasrendra, H.J.Heeres, J.G.de Vries. *Chem. Rev.*, **113**, 1499 (2013)
21. B.Saha, M.M.Abu-Omar. *Green Chem.*, **16**, 24 (2014)
22. A.Mukherjee, M.-J.Dumont, V.Raghavan. *Biomass Bioenergy*, **72**, 143 (2015)
23. P.K.Rout, A.D.Nannaware, O.Prakash, A.Kalra, R.Rajasekharan. *Chem. Eng. Sci.*, **142**, 318 (2016)
24. S.Krawielitzki, T.M.Kläusli. *Ind. Biotechnol.*, **11**, 6 (2015)
25. A.Scott. *Chem. Eng. News*, **94** (12), 15 (2016)
26. G.-W.Jang, J.-J.Wong, Y.-T.Huang, C.-L.Li. In *Ionic Liquids in the Biorefinery Concept: Challenges and Perspectives*. (Ed. R.Bogel-Lukasik). Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2016. P. 202
27. Y.-B.Yi, J.-W.Lee, C.-H.Chung. *Environ. Chem. Lett.*, **13**, 173 (2015)
28. W.Deng, Q.Zhang, Y.Wang. *Sci. China Chem.*, **58**, 29 (2015)
29. M.E.Zakrzewska, E.Bogel-Lukasik, R.Bogel-Lukasik. *Chem. Rev.*, **111**, 397 (2011)
30. X.Tong, Y.Ma, Y.Li. *Appl. Catal., A*, **385**, 1 (2010)
31. M.Dashtban, A.Gilbert, P.Fatehi. *RSC Adv.*, **4**, 2037 (2014)
32. P.Wrigstedt, J.Keskiväli, M.Leskelä, T.Repo. *ChemCatChem*, **7**, 501 (2015)
33. L.Yang, G.Tsilomelekis, S.Caratzoulas, D.G.Vlachos. *ChemSusChem*, **8**, 1334 (2015)
34. Jingli.Li, Jingh.Li, D.Zhang, C.Liu. *J. Phys. Chem. B*, **119**, 13398 (2015)
35. E.A.Khokhlova, V.V.Kachala, V.P.Ananikov. *ChemSusChem*, **5**, 783 (2012)
36. E.A.Khokhlova, V.V.Kachala, V.P.Ananikov. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **62**, 830 (2013) [*Изв. АН. Сер. хим.*, 829 (2013)]

37. J.Zhang, X.Yu, F.Zou, Y.Zhong, N.Du, X.Huang. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **3**, 3338 (2015)
38. J.Zhang, A.Das, R.S.Assary, L.A.Curtiss, E.Weitz. *Appl. Catal., B*, **181**, 874 (2016)
39. H.Ma, F.Wang, Y.Yu, L.Wang, X.Li. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**, 2657 (2015)
40. S.P.Teong, G.Yi, Y.Zhang. *Green Chem.*, **16**, 2015 (2014)
41. T.Wang, M.W.Nolte, B.H.Shanks. *Green Chem.*, **16**, 548 (2014)
42. L.C.Blumenthal, C.M.Jens, J.Ulbrich, F.Schwering, V.Langrehr, T.Turek, U.Kunz, K.Leonhard, R.Palkovits. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **4**, 228 (2016)
43. V.A.Klushin, K.I.Galkin, V.P.Kashparova, E.A.Krivodaeva, O.A.Kravchenko, N.V.Smirnova, V.M.Chernyshev, V.P.Ananikov. *Russ. J. Org. Chem.*, **52**, 767 (2016) [*Журн. орг. химии*, **52**, 783 (2016)]
44. S.Mohammad, C.Held, E.Altuntepe, T.Köse, G.Sadowski. *J. Phys. Chem. B*, **120**, 3797 (2016)
45. E.C.Sindermann, A.Holbach, A.de Haan, N.Kockmann. *Chem. Eng. J.*, **283**, 251 (2016)
46. F.N.D.C.Gomes, L.R.Pereira, N.F.P.Ribeiro, M.M.V.M.Souza. *Braz. J. Chem. Eng.*, **32**, 119 (2015)
47. A.Dibenedetto, M.Aresta, L.di Bitonto, C.Pastore. *ChemSusChem*, **9**, 118 (2016)
48. B.Liu, C.Ba, M.Jin, Z.Zhang. *Ind. Crops Prod.*, **76**, 781 (2015)
49. H.Xu, Z.Miao, H.Zhao, J.Yang, J.Zhao, H.Song, N.Liang, L.Chou. *Fuel*, **145**, 234 (2015)
50. F.N.D.C.Gomes, F.M.T.Mendes, M.M.V.M.Souza. *Catal. Today*, **279**, 296 (2017)
51. R.S.Thombal, V.H.Jadhav. *Appl. Catal., A*, **499**, 213 (2015)
52. B.Karimi, H.M.Mirzaei, H.Behzadnia, H.Vali. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 19050 (2015)
53. H.S.Pawar, A.M.Lali. *Energy Technol.*, **4**, 823 (2016)
54. K.S.Egorova, V.P.Ananikov. *ChemSusChem*, **7**, 336 (2014)
55. A.S.Kashin, K.I.Galkin, E.A.Khokhlova, V.P.Ananikov. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **55**, 2161 (2016)
56. K.I.Galkin, E.A.Krivodaeva, L.V.Romashov, S.S.Zalesskiy, V.V.Kachala, J.V.Burykina, V.P.Ananikov. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **55**, 8338 (2016)
57. J.Zhou, T.Huang, Y.Zhao, Z.Xia, Z.Xu, S.Jia, J.Wang, Z.C.Zhang. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**, 7977 (2015)
58. C.Shi, J.Xin, X.Liu, X.Lu, S.Zhang. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **4**, 557 (2016)
59. T.Dallas Swift, H.Nguyen, A.Anderko, V.Nikolakakis, D.G.Vlachos. *Green Chem.*, **17**, 4725 (2015)
60. V.Choudhary, S.H.Mushrif, C.Ho, A.Anderko, V.Nikolakakis, N.S.Marinkovic, A.I.Frenkel, S.I.Sandler, D.G.Vlachos. *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 3997 (2013)
61. P.Bhaumik, P.L.Dhepe. *Catal. Rev.*, **58**, 36 (2016)
62. T.Wang, J.A.Glasper, B.H.Shanks. *Appl. Catal., A*, **498**, 214 (2015)
63. V.E.Tarabanko, M.Yu.Chernyak, S.V.Aralova, B.N.Kuznetsov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **75**, 117 (2002)
64. S.P.Teong, G.Yi, H.Zeng, Y.Zhang. *Green Chem.*, **17**, 3751 (2015)
65. X.Zhang, B.B.Hewetson, N.S.Mosier. *Energy Fuels*, **29**, 2387 (2015)
66. P.Wrigstedt, J.Keskiväli, T.Repo. *RSC Adv.*, **6**, 18973 (2016)
67. L.Atanda, A.Silaha, S.Mukundan, A.Shrotri, G.Torres-Torres, J.Beltramini. *RSC Adv.*, **5**, 80346 (2015)
68. H.M.Mirzaei, B.Karimi. *Green Chem.*, **18**, 2282 (2016)
69. Y.-M.Lu, H.Li, J.He, Y.-X.Liu, Z.-B.Wu, D.-Y.Hu, S.Yang. *RSC Adv.*, **6**, 12782 (2016)
70. M.Moreno-Recio, J.Santamaría-González, P.Maireles-Torres. *Chem. Eng. J.*, **303**, 22 (2016)
71. X.Cao, S.P.Teong, D.Wu, G.Yi, H.Su, Y.Zhang. *Green Chem.*, **17**, 2348 (2015)
72. Y.Zhang, J.Wang, X.Li, X.Liu, Y.Xia, B.Hu, G.Lu, Y.Wang. *Fuel*, **139**, 301 (2015)
73. A.Osatiasthiani, A.F.Lee, M.Granollers, D.R.Brown, L.Olivi, G.Morales, J.A.Melero, K.Wilson. *ACS Catal.*, **5**, 4345 (2015)
74. H.Li, Z.Fang, R.L.Smith Jr., S.Yang. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **55**, 98 (2016)
75. Z.Tai, A.F.Lee, K.Wilson. In *Reaction Pathways and Mechanisms in Thermocatalytic Biomass Conversion I: Cellulose Structure, Depolymerization and Conversion by Heterogeneous Catalysts*. (Eds M.Schlaf, Z.C.Zhang). Springer, Singapore, 2016. P. 123
76. W.N.P.van der Graaff, E.A.Pidko, E.J.M.Hensen. In *Zeolites in Sustainable Chemistry: Synthesis, Characterization and Catalytic Applications*. (Eds F.-S.Xiao, X.Meng). Springer, Berlin; Heidelberg, 2016. P. 347
77. T.Ennaert, J.Van Aelst, P.J.Dijkmans, R.De Clercq, W.Schutyser, M.Dusselier, D.Verboekend, B.F.Sels. *Chem. Soc. Rev.*, **45**, 584 (2016)
78. M.Hara, K.Nakajima, K.Kamata. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **16**, 034903 (2015)
79. L.Hu, Z.Wu, J.Xu, Y.Sun, L.Lin, S.Liu. *Chem. Eng. J.*, **244**, 137 (2014)
80. A.R.Aylak, S.Akmaz, S.N.Koc. *Particul. Sci. Technol.*, (2016) (in the press); DOI: 10.1080/02726351.2016.1168895
81. R.Bermejo-Deval, R.S.Assary, E.Nikolla, M.Moliner, Y.Román-Leshkov, S.-J.Hwang, A.Palsdottir, D.Silverman, R.F.Lobo, L.A.Curtiss, M.E.Davis. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **109**, 9727 (2012)
82. S.Van de Vyver, Y.Román-Leshkov. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **54**, 12554 (2015)
83. I.Jiménez-Morales, M.Moreno-Recio, J.Santamaría-González, P.Maireles-Torres, A.Jiménez-López. *Appl. Catal., B*, **164**, 70 (2015)
84. M.Walia, U.Sharma, V.K.Agnihotri, B.Singh. *RSC Adv.*, **4**, 14414 (2014)
85. Z.Fang, B.Liu, J.Luo, Y.Ren, Z.Zhang. *Biomass Bioenergy*, **60**, 171 (2014)
86. J.Zhou, Z.Tang, X.Jiang, R.Jiang, J.Shao, F.Han, Q.Xu. *Waste Biomass Valoriz.*, **7**, 1357 (2016)
87. V.V.Ordonsky, V.L.Sushkevich, J.C.Schouten, J.van der Schaaf, T.A.Nijhuis. *J. Catal.*, **300**, 37 (2013)
88. D.Chen, F.Liang, D.Feng, M.Xian, H.Zhang, H.Liu, F.Du. *Chem. Eng. J.*, **300**, 177 (2016)
89. X.Wang, H.Zhang, J.Ma, Z.-H.Ma. *RSC Adv.*, **6**, 43152 (2016)
90. X.Yi, I.Delidovich, Z.Sun, S.Wang, X.Wang, R.Palkovits. *Catal. Sci. Technol.*, **5**, 2496 (2015)
91. Y.Lu, Z.Sun, M.Huo. *RSC Adv.*, **5**, 30869 (2015)
92. Y.Su, G.Chang, Z.Zhang, H.Xing, B.Su, Q.Yang, Q.Ren, Y.Yang, Z.Bao. *AIChE J.*, **62**, 4403 (2016)
93. Y.Yang, W.Liu, N.Wang, H.Wang, Z.Song, W.Li. *RSC Adv.*, **5**, 27805 (2015)
94. J.Song, H.Fan, J.Ma, B.Han. *Green Chem.*, **15**, 2619 (2013)
95. H.Zhao, J.E.Holladay, H.Brown, Z.C.Zhang. *Science*, **316**, 1597 (2007)
96. J.Zhang, Y.Cao, H.Li, X.Ma. *Chem. Eng. J.*, **237**, 55 (2014)
97. S.Siankevich, Z.Fei, R.Scopelliti, G.Laurency, S.Katsyuba, N.Yan, P.J.Dyson. *ChemSusChem*, **7**, 1647 (2014)
98. S.Tabasso, G.Cravotto. In *Production of Biofuels and Chemicals with Microwave*. (Eds Z.Fang, J.L.R.Smith, X.Qi). Springer, Dordrecht, 2015. P. 129
99. J.Zhou, Z.Xia, T.Huang, P.Yan, W.Xu, Z.Xu, J.Wang, Z.C.Zhang. *Green Chem.*, **17**, 4206 (2015)
100. K.De Oliveira Vigier, G.Chatel, F.Jérôme. *ChemCatChem*, **7**, 1250 (2015)
101. F.Liu, M.Audemar, K.De Oliveira Vigier, D.Cartigny, J.-M.Clacens, M.F.Costa Gomes, A.A.H.Pádua, F.De Campo, F.Jérôme. *Green Chem.*, **15**, 3205 (2013)
102. Y.-B.Yi, J.-W.Lee, C.-H.Chung. *Curr. Org. Chem.*, **18**, 1149 (2014)
103. S.Zhao, M.Cheng, J.Li, J.Tian, X.Wang. *Chem. Commun.*, **47**, 2176 (2011)
104. K.Y.Nandiwale, N.D.Galande, P.Thakur, S.D.Sawant, V.P.Zambre, V.V.Bokade. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2**, 1928 (2014)

105. I.A.Masiutin, A.A.Novikov, A.A.Litvin, D.S.Kopitsyn, D.A.Beskorovaynaya, E.V.Ivanov. *Starch – Stärke*, **68**, 637 (2016)
106. B.N.Kuznetsov, V.E.Taraban'ko, S.A.Kuznetsova. *Kinet. Catal.*, **49**, 517 (2008) [Кинетика и катализ, **49**, 541 (2008)]
107. N.Shi, Q.Liu, Q.Zhang, T.Wang, L.Ma. *Green Chem.*, **15**, 1967 (2013)
108. Y.-R.Zhang, N.Li, M.-F.Li, Y.-M.Fan. *RSC Adv.*, **6**, 21347 (2016)
109. J.Sun, X.Yuan, Y.Shen, Y.Yi, B.Wang, F.Xu, R.Sun. *Ind. Crops Prod.*, **70**, 266 (2015)
110. X.Zhang, D.Zhang, Z.Sun, L.Xue, X.Wang, Z.Jiang. *Appl. Catal., B*, **196**, 50 (2016)
111. L.Atanda, A.Shrotri, S.Mukundan, Q.Ma, M.Konarov, J.Beltrami. *ChemSusChem*, **8**, 2907 (2015)
112. B.Zhao, L.Greiner, W.Leitner. *RSC Adv.*, **2**, 2476 (2012)
113. A.M.da Costa Lopes, R.Bogel-Lukasik. *ChemSusChem*, **8**, 947 (2015)
114. L.Zhou, Y.He, Z.Ma, R.Liang, T.Wu, Y.Wu. *Carbohydr. Polym.*, **117**, 694 (2015)
115. Y.Zhang, H.Du, X.Qian, E.Y.-X.Chen. *Energy Fuels*, **24**, 2410 (2010)
116. C.V.Nguyen, Y.-C.Chang, T.Yoshikawa, T.Masuda, C.-W.W.Kevin. *Nanosci. Nanotechnol. Lett.*, **8**, 273 (2016)
117. Z.-D.Ding, J.-C.Shi, J.-J.Xiao, W.-X.Gu, C.-G.Zheng, H.-J.Wang. *Carbohydr. Polym.*, **90**, 792 (2012)
118. C.V.Nguyen, D.Lewis, W.-H.Chen, H.-W.Huang, Z.A.Al-Othman, Y.Yamauchi, K.C.-W.Wu. *Catal. Today*, **278**, 344 (2016)
119. Y.Zhang, J.Pan, M.Gan, H.Ou, Y.Yan, W.Shi, L.Yu. *RSC Adv.*, **4**, 11664 (2014)
120. Y.Zhang, Y.Shen, Y.Chen, Y.Yan, J.Pan, Q.Xiong, W.Shi, L.Yu. *Chem. Eng. J.*, **294**, 222 (2016)
121. Y.Zhang, J.Pan, Y.Shen, W.Shi, C.Liu, L.Yu. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **3**, 871 (2015)
122. Y.Zhang, J.Pan, Y.Chen, W.Shi, Y.Yan, L.Yu. *Chem. Eng. J.*, **283**, 956 (2016)
123. Y.Zhang, J.Pan, Y.Yan, W.Shi, L.Yu. *RSC Adv.*, **4**, 23797 (2014)
124. H.Gao, J.Pan, D.Han, Y.Zhang, W.Shi, J.Zeng, Y.Peng, Y.Yan. *J. Mater. Chem. A*, **3**, 13507 (2015)
125. H.Gao, Y.Peng, J.Pan, J.Zeng, C.Song, Y.Zhang, Y.Yan, W.Shi. *RSC Adv.*, **4**, 43029 (2014)
126. Y.Shen, Y.Zhang, Y.Chen, Y.Yan, J.Pan, M.Liu, W.Shi. *Energy Technol.*, **4**, 600 (2016)
127. D.A.Cantero, M.D.Bermejo, M.J.Cocero. *J. Supercrit. Fluids*, **96**, 21 (2015)
128. A.Dibenedetto, M.Aresta, C.Pastore, L.di Bitonto, A.Angelini, E.Quaranta. *RSC Adv.*, **5**, 26941 (2015)
129. S.J.Oh, J.Park, J.G.Na, Y.K.Oh, Y.K.Chang. *RSC Adv.*, **5**, 47983 (2015)
130. P.Carniti, A.Gervasini, F.Bossola, V.Dal Santo. *Appl. Catal., B*, **193**, 93 (2016)
131. A.Toftgaard Pedersen, R.Ringborg, T.Grotkjær, S.Pedersen, J.M.Woodley. *Chem. Eng. J.*, **273**, 455 (2015)
132. T.Shimanouchi, Y.Kataoka, T.Tanifuji, Y.Kimura, S.Fujioka, K.Terasaka. *AIChE J.*, **62**, 2135 (2016)
133. G.-Y.Jeong, A.K.Singh, S.Sharma, K.W.Gyak, R.A.Maurya, D.-P.Kim. *NPG Asia Mater.*, **7**, e173 (2015)
134. W.Liu, F.(R.)Zheng, J.Li, A.Cooper. *AIChE J.*, **60**, 300 (2014)
135. S.Mohammad, G.Grundl, R.Müller, W.Kunz, G.Sadowski, C.Held. *Fluid Phase Equilib.*, **428**, 102 (2016)
136. K.Schute, Y.Louven, C.Detoni, M.Rose. *Chem. Ing. Tech.*, **88**, 355 (2016)
137. C.Detoni, C.H.Gierlich, M.Rose, R.Palkovits. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2**, 2407 (2014)
138. K.Schute, M.Rose. *ChemSusChem*, **8**, 3419 (2015)
139. H.Jin, Y.Li, X.Liu, Y.Ban, Y.Peng, W.Jiao, W.Yang. *Chem. Eng. Sci.*, **124**, 170 (2015)
140. L.Shuai, J.Luterbacher. *ChemSusChem*, **9**, 133 (2016)
141. M.Mascal. *ChemSusChem*, **8**, 3391 (2015)
142. D.R.Lane, M.Mascal, P.Stroeve. *Renew. Energy*, **85**, 994 (2016)
143. E.Meller, A.Aviv, Z.Aizenshtat, Y.Sasson. *RSC Adv.*, **6**, 36069 (2016)
144. Y.Jiang, W.Chen, Y.Sun, Z.Li, X.Tang, X.Zeng, L.Lin, S.Liu. *Ind. Crops Prod.*, **83**, 408 (2016)
145. E.-S.Kang, Y.-W.Hong, D.W.Chae, Bora Kim, Baek Kim, Y.J.Kim, J.K.Cho, Y.G.Kim. *ChemSusChem*, **8**, 1179 (2015)
146. B.Liu, Z.Zhang. *ChemSusChem*, **9**, 2015 (2016)
147. I.Delidovich, P.J.C.Hausoul, L.Deng, R.Pfützenreuter, M.Rose, R.Palkovits. *Chem. Rev.*, **116**, 1540 (2016)
148. A.Gandini, T.M.Lacerda, A.J.F.Carvalho, E.Trovatti. *Chem. Rev.*, **116**, 1637 (2016)
149. Y.-T.Huang, J.-J.Wong, C.-J.Huang, C.-L.Li, G.-W.B.Jang. In *Chemicals and Fuels from Bio-Based Building Blocks*. (Eds F.Cavani, S.Albonetti, F.Basile, A.Gandini). Wiley, Weinheim, 2016. P. 191
150. A.F.Sousa, C.Vilela, A.C.Fonseca, M.Matos, C.S.R.Freire, G.-J.M.Grueter, J.F.J.Coelho, A.J.D.Silvestre. *Polym. Chem.*, **6**, 5961 (2015)
151. J.Zhang, J.Li, Y.Tang, L.Lin, M.Long. *Carbohydr. Polym.*, **130**, 420 (2015)
152. Z.Zhang, K.Deng. *ACS Catal.*, **5**, 6529 (2015)
153. A.Pellis, K.Haernvall, C.M.Pichler, G.Ghazaryan, R.Breinbauer, G.M.Guebitz. *J. Biotechnol.*, **235**, 47 (2016)
154. A.Pellis, E.Herrero Acero, L.Gardossi, V.Ferrario, G.M.Guebitz. *Polym. Int.*, **65**, 861 (2016)
155. P.C.A.Bruijninx. *ChemSusChem*, **9**, 1058 (2016)
156. H.Choudhary, S.Nishimura, K.Ebitani. *Appl. Catal., A*, **458**, 55 (2013)
157. S.Li, K.Su, Z.Li, B.Cheng. *Green Chem.*, **18**, 2122 (2016)
158. X.Zuo, P.Venkatasubramanian, D.H.Busch, B.Subramaniam. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **4**, 3659 (2016)
159. M.Besson, P.Gallezot, C.Pinel. *Chem. Rev.*, **114**, 1827 (2014)
160. Y.Zhang, Z.Xue, J.Wang, X.Zhao, Y.Deng, W.Zhao, T.Mu. *RSC Adv.*, **6**, 51229 (2016)
161. S.Siankevich, G.Savoglidis, Z.Fei, G.Laurency, D.T.L.Alexander, N.Yan, P.J.Dyson. *J. Catal.*, **315**, 67 (2014)
162. C.Zhou, W.Deng, X.Wan, Q.Zhang, Y.Yang, Y.Wang. *ChemCatChem*, **7**, 2853 (2015)
163. X.Han, L.Geng, Y.Guo, R.Jia, X.Liu, Y.Zhang, Y.Wang. *Green Chem.*, **18**, 1597 (2016)
164. F.Wang, Z.Yuan, B.Liu, S.Chen, Z.Zhang. *J. Ind. Eng. Chem.*, **38**, 181 (2016)
165. Y.Y.Gorbanev, S.Kegnæs, A.Riisager. *Top. Catal.*, **54**, 1318 (2011)
166. G.Yi, S.P.Teong, Y.Zhang. *Green Chem.*, **18**, 979 (2016)
167. A.Lolli, R.Amadori, C.Lucarelli, M.G.Cutrufello, E.Rombi, F.Cavani, S.Albonetti. *Microporous Mesoporous Mater.*, **226**, 466 (2016)
168. L.Ardemani, G.Cibin, A.J.Dent, M.A.Isaacs, G.Kyriakou, A.F.Lee, C.M.A.Parlett, S.A.Parry, K.Wilson. *Chem. Sci.*, **6**, 4940 (2015)
169. X.Wan, C.Zhou, J.Chen, W.Deng, Q.Zhang, Y.Yang, Y.Wang. *ACS Catal.*, **4**, 2175 (2014)
170. L.Gao, K.Deng, J.Zheng, B.Liu, Z.Zhang. *Chem. Eng. J.*, **270**, 444 (2015)
171. X.Liu, J.Xiao, H.Ding, W.Zhong, Q.Xu, S.Su, D.Yin. *Chem. Eng. J.*, **283**, 1315 (2016)
172. A.Jain, S.C.Jonnalagadda, K.V.Ramanujachary, A.Mugweru. *Catal. Commun.*, **58**, 179 (2015)
173. B.Saha, D.Gupta, M.M.Abu-Omar, A.Modak, A.Bhaumik. *J. Catal.*, **299**, 316 (2013)
174. F.Neațu, R.S.Marin, M.Florea, N.Petrea, O.D.Pavel, V.I.Părvulescu. *Appl. Catal., B*, **180**, 751 (2016)
175. M.Ventura, M.Aresta, A.Dibenedetto. *ChemSusChem*, **9**, 1096 (2016)
176. H.G.Cha, K.-S.Choi. *Nat. Chem.*, **7**, 328 (2015)
177. M.Kröger, U.Prüße, K.-D.Vorlop. *Top. Catal.*, **13**, 237 (2000)
178. G.Yi, S.P.Teong, Y.Zhang. *ChemSusChem*, **8**, 1151 (2015)
179. G.Yi, S.P.Teong, X.Li, Y.Zhang. *ChemSusChem*, **7**, 2131 (2014)
180. S.Wang, Z.Zhang, B.Liu. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **3**, 406 (2015)

181. V.P.Kashparova, V.A.Klushin, D.V.Leontyeva, N.V.Smirnova, V.M.Chernyshev, V.P.Ananikov. *Chem. – Asian J.*, **11**, 2578 (2016)
182. N.Mittal, G.M.Nisola, L.B.Malihan, J.G.Seo, S.-P.Lee, W.-J.Chung. *Korean J. Chem. Eng.*, **31**, 1362 (2014)
183. C.Laugel, B.Estrine, J.Le Bras, N.Hoffmann, S.Marinković, J.Muzart. *ChemCatChem*, **6**, 1195 (2014)
184. Q.Girka, B.Estrine, N.Hoffmann, J.Le Bras, S.Marinković, J.Muzart. *React. Chem. Eng.*, **1**, 176 (2016)
185. V.P.Kashparova, E.A.Khokhlova, K.I.Galkin, V.M.Chernyshev, V.P.Ananikov. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **64**, 1069 (2015) [*ИЗВ. АН. Сер. ХИМ.*, 1069 (2015)]
186. X.Liu, H.Ding, Q.Xu, W.Zhong, D.Yin, S.Su. *J. Energy Chem.*, **25**, 117 (2016)
187. X.Jia, J.Ma, M.Wang, Z.Du, F.Lu, F.Wang, J.Xu. *Appl. Catal., A*, **482**, 231 (2014)
188. T.S.Hansen, I.Sádaba, E.J.García-Suárez, A.Riisager. *Appl. Catal., A*, **456**, 44 (2013)
189. M.O.Kompanets, O.V.Kushch, Yu.E.Litvinov, O.L.Pliekhov, K.V.Novikova, A.O.Novokhatko, A.N.Shendrik, A.V.Vasilyev, I.O.Opeida. *Catal. Commun.*, **57**, 60 (2014)
190. X.Tong, Y.Sun, X.Bai, Y.Li. *RSC Adv.*, **4**, 44307 (2014)
191. H.Zhao, W.Sun, C.Miao, Q.Zhao. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **393**, 62 (2014)
192. C.Fang, J.-J.Dai, H.-J.Xu, Q.-X.Guo, Y.Fu. *Chin. Chem. Lett.*, **26**, 1265 (2015)
193. Patent WO 2012004069 (2012)
194. Patent WO 2013093322 (2013)
195. Y.-Z.Qin, Y.-M.Li, M.-H.Zong, H.Wu, N.Li. *Green Chem.*, **17**, 3718 (2015)
196. F.L.Grasset, B.Katryniok, S.Paul, V.Nardello-Rataj, M.Pera-Titus, J.-M.Clacens, F.De Campo, F.Dumeignil. *RSC Adv.*, **3**, 9942 (2013)
197. N.-T.Le, P.Lakshmanan, K.Cho, Y.Han, H.Kim. *Appl. Catal., A*, **464–465**, 305 (2013)
198. I.Sádaba, Y.Y.Gorbanev, S.Kegnæs, S.S.R.Putluru, R.W.Berg, A.Riisager. *ChemCatChem*, **5**, 284 (2013)
199. C.A.Antonyraj, B.Kim, Y.Kim, S.Shin, K.-Y.Lee, I.Kim, J.K.Cho. *Catal. Commun.*, **57**, 64 (2014)
200. F.Xu, Z.Zhang. *ChemCatChem*, **7**, 1470 (2015)
201. Jin.Chen, Y.Guo, Jia.Chen, L.Song, L.Chen. *ChemCatChem*, **6**, 3174 (2014)
202. R.Liu, J.Chen, L.Chen, Y.Guo, J.Zhong. *ChemPlusChem*, **79**, 1448 (2014)
203. Y.Guo, J.Chen. *ChemPlusChem*, **80**, 1760 (2015)
204. J.Nie, J.Xie, H.Liu. *J. Catal.*, **301**, 83 (2013)
205. J.Nie, J.Xie, H.Liu. *Chin. J. Catal.*, **34**, 871 (2013)
206. Z.Zhang, Z.Yuan, D.Tang, Y.Ren, K.Lv, B.Liu. *ChemSusChem*, **7**, 3496 (2014)
207. Y.Wang, B.Liu, K.Huang, Z.Zhang. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 1313 (2014)
208. S.Wang, Z.Zhang, B.Liu, J.Li. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 5820 (2014)
209. Y.Zhu, X.Liu, M.Shen, Y.Xia, M.Lu. *Catal. Commun.*, **63**, 21 (2015)
210. J.Chen, J.Zhong, Y.Guo, L.Chen. *RSC Adv.*, **5**, 5933 (2015)
211. J.Artz, S.Mallmann, R.Palkovits. *ChemSusChem*, **8**, 672 (2015)
212. K.Ghosh, R.A.Molla, Md.A.Iqbal, Sk.S.Islam, Sk.M.Islam. *Appl. Catal., A*, **520**, 44 (2016)
213. F.Wang, L.Jiang, J.Wang, Z.Zhang. *Energy Fuels*, **30**, 5885 (2016)
214. Z.-Z.Yang, J.Deng, T.Pan, Q.-X.Guo, Y.Fu. *Green Chem.*, **14**, 2986 (2012)
215. B.Liu, Z.Zhang, K.Lv, K.Deng, H.Duan. *Appl. Catal., A*, **472**, 64 (2014)
216. J.Nie, H.Liu. *J. Catal.*, **316**, 57 (2014)
217. Y.Zhu, M.Shen, Y.Xia, M.Lu. *Catal. Commun.*, **64**, 37 (2015)
218. G.D.Yadav, R.V.Sharma. *Appl. Catal., B*, **147**, 293 (2014)
219. F.Neațu, N.Petrea, R.Petre, V.Somoghi, M.Florea, V.I.Parvulescu. *Catal. Today*, **278**, 66 (2016)
220. Y.Liu, L.Zhu, J.Tang, M.Liu, R.Cheng, C.Hu. *ChemSusChem*, **7**, 3541 (2014)
221. D.Baruah, F.L.Hussain, M.Suri, U.P.Saikia, P.Sengupta, D.K.Dutta, D.Konwar. *Catal. Commun.*, **77**, 9 (2016)
222. R.Fang, R.Luque, Y.Li. *Green Chem.*, **18**, 3152 (2016)
223. G.Lv, H.Wang, Y.Yang, T.Deng, C.Chen, Y.Zhu, X.Hou. *Green Chem.*, **18**, 2302 (2016)
224. G.Lv, H.Wang, Y.Yang, T.Deng, C.Chen, Y.Zhu, X.Hou. *ACS Catal.*, **5**, 5636 (2015)
225. G.Lv, H.Wang, Y.Yang, X.Li, T.Deng, C.Chen, Y.Zhu, X.Hou. *Catal. Sci. Technol.*, **6**, 2377 (2016)
226. C.Aellig, D.Scholz, S.Conrad, I.Hermans. *Green Chem.*, **15**, 1975 (2013)
227. N.Mittal, G.M.Nisola, J.G.Seo, S.-P.Lee, W.-J.Chung. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **404–405**, 106 (2015)
228. B.Karimi, H.M.Mirzaei, E.Farhangi. *ChemCatChem*, **6**, 758 (2014)
229. N.Mittal, G.M.Nisola, L.B.Malihan, J.G.Seo, H.Kim, S.-P.Lee, W.-J.Chung. *RSC Adv.*, **6**, 25678 (2016)
230. A.Takagaki, M.Takahashi, S.Nishimura, K.Ebitani. *ACS Catal.*, **1**, 1562 (2011)
231. Y.Nakagawa, M.Tamura, K.Tomishige. *ACS Catal.*, **3**, 2655 (2013)
232. Y.Liu, M.A.Mellmer, D.M.Alonso, J.A.Dumesic. *ChemSusChem*, **8**, 3983 (2015)
233. Y.Zhu, X.Kong, H.Zheng, G.Ding, Y.Zhu, Y.-W.Li. *Catal. Sci. Technol.*, **5**, 4208 (2015)
234. J.Ohyama, Y.Hayashi, K.Ueda, Y.Yamamoto, S.Arai, A.Satsuma. *J. Phys. Chem. C*, **120**, 15129 (2016)
235. A.B.Jain, P.D.Vaidya. *Int. J. Chem. Kinet.*, **48**, 318 (2016)
236. T.Pasini, A.Lolli, S.Albonetti, F.Cavani, M.Mella. *J. Catal.*, **317**, 206 (2014)
237. W.Hao, W.Li, X.Tang, X.Zeng, Y.Sun, S.Liu, L.Lin. *Green Chem.*, **18**, 1080 (2016)
238. J.Luo, J.Yu, R.J.Gorte, E.Mahmoud, D.G.Vlachos, M.A.Smith. *Catal. Sci. Technol.*, **4**, 3074 (2014)
239. S.Subbiah, S.P.Simeonov, J.M.S.S.Esperança, L.P.N.Rebello, C.A.M.Afonso. *Green Chem.*, **15**, 2849 (2013)
240. Y.Kwon, E.de Jong, S.Raoufmoğhaddam, M.T.M.Koper. *ChemSusChem*, **6**, 1659 (2013)
241. Y.Kwon, Y.Y.Birdja, S.Raoufmoğhaddam, M.T.M.Koper. *ChemSusChem*, **8**, 1745 (2015)
242. J.J.Roylance, T.W.Kim, K.-S.Choi. *ACS Catal.*, **6**, 1840 (2016)
243. X.Kong, R.Zheng, Y.Zhu, G.Ding, Y.Zhu, Y.-W.Li. *Green Chem.*, **17**, 2504 (2015)
244. N.Perret, A.Grigoropoulos, M.Zanella, T.D.Manning, J.B.Claridge, M.J.Rosseinsky. *ChemSusChem*, **9**, 521 (2016)
245. L.Yu, L.He, J.Chen, J.Zheng, L.Ye, H.Lin, Y.Yuan. *ChemCatChem*, **7**, 1701 (2015)
246. N.-T.Le, A.Byun, Y.Han, K.-I.Lee, H.Kim. *Green Sustain. Chem.*, **5**, 115 (2015)
247. C.-C.Chang, H.J.Cho, J.Yu, R.J.Gorte, J.Gulbinski, P.Dauenhauer, W.Fan. *Green Chem.*, **18**, 1368 (2016)
248. T.-W.Kim, S.-Y.Kim, J.-C.Kim, Y.Kim, R.Ryoo, C.-U.Kim. *Appl. Catal., B*, **185**, 100 (2016)
249. S.Song, G.Wu, W.Dai, N.Guan, L.Li. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **420**, 134 (2016)
250. J.Yu, S.Zhu, P.J.Dauenhauer, H.J.Cho, W.Fan, R.J.Gorte. *Catal. Sci. Technol.*, **6**, 5729 (2016)
251. M.Shiramizu, F.D.Toste. *Chem. – Eur. J.*, **17**, 12452 (2011)
252. J.J.Pacheco, M.E.Davis. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **111**, 8363 (2014)
253. J.J.Pacheco, J.A.Labinger, A.L.Sessions, M.E.Davis. *ACS Catal.*, **5**, 5904 (2015)
254. S.Van de Vyver, Y.Román-Leshkov. *Catal. Sci. Technol.*, **3**, 1465 (2013)
255. B.Xiao, M.Zheng, X.Li, J.Pang, R.Sun, H.Wang, X.Pang, A.Wang, X.Wang, T.Zhang. *Green Chem.*, **18**, 2175 (2016)
256. R.Beerthuis, G.Rothenberg, N.R.Shiju. *Green Chem.*, **17**, 1341 (2015)

257. T.Wang, M.S.Ide, M.R.Nolan, R.J.Davis, B.H.Shanks. *Energy Environ. Focus*, **5**, 13 (2016)
258. X.Li, Y.Zhang. *Green Chem.*, **18**, 643 (2016)
259. J.Lan, J.Lin, Z.Chen, G.Yin. *ACS Catal.*, **5**, 2035 (2015)
260. Z.Du, J.Ma, F.Wang, J.Liu, J.Xu. *Green Chem.*, **13**, 554 (2011)
261. G.Z.Papageorgiou, D.G.Papageorgiou, Z.Terzopoulou, D.N.Bikiaris. *Eur. Polym. J.*, **83**, 202 (2016)
262. K.M.Zia, A.Noreen, M.Zuber, S.Tabasum, M.Mujahid. *Int. J. Biol. Macromol.*, **82**, 1028 (2016)
263. S.Hong, K.-D.Min, B.-U.Nam, O.O.Park. *Green Chem.*, **18**, 5142 (2016)
264. A.J.J.E.Eerhart, A.P.C.Faaij, M.K.Patel. *Energy Environ. Sci.*, **5**, 6407 (2012)
265. L.Martino, V.Niknam, N.Guigo, J.G.van Berkel, N.Sbirrazzuoli. *RSC Adv.*, **6**, 59800 (2016)
266. J.C.Morales-Huerta, A.Martínez de Ilarduya, S.Muñoz-Guerra. *Polymer*, **87**, 148 (2016)
267. A.Gandini, A.J.D.Silvestre, C.P.Neto, A.F.Sousa, M.Gomes. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **47**, 295 (2009)
268. R.J.I.Knoop, W.Vogelzang, J.van Haveren, D.S.van Es. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **51**, 4191 (2013)
269. M.Vannini, P.Marchese, A.Celli, C.Lorenzetti. *Green Chem.*, **17**, 4162 (2015)
270. J.Zhu, J.Cai, W.Xie, P.-H.Chen, M.Gazzano, M.Scandola, R.A.Gross. *Macromolecules*, **46**, 796 (2013)
271. L.Diao, K.Su, Z.Li, C.Ding. *RSC Adv.*, **6**, 27632 (2016)
272. M.Matos, A.F.Sousa, A.C.Fonseca, C.S.R.Freire, J.F.J.Coelho, A.J.D.Silvestre. *Macromol. Chem. Phys.*, **215**, 2175 (2014)
273. M.Winnacker, B.Rieger. *Macromol. Rapid Commun.*, **37**, 1391 (2016)
274. Y.Jiang, D.Maniar, A.J.J.Woortman, G.O.R.Alberda van Ekenstein, K.Loos. *Biomacromolecules*, **16**, 3674 (2015)
275. Y.Jiang, D.Maniar, A.J.J.Woortman, K.Loos. *RSC Adv.*, **6**, 67941 (2016)
276. Y.K.Endah, S.H.Han, J.H.Kim, N.-K.Kim, W.N.Kim, H.-S.Lee, H.Lee. *J. Appl. Polym. Sci.*, **133**, 43391 (2016)
277. Y.Kanetaka, S.Yamazaki, K.Kimura. *Macromolecules*, **49**, 1252 (2016)
278. C.H.R.M.Wilsens, N.J.M.Wullems, E.Gubbels, Y.Yao, S.Rastogi, B.A.J.Noordover. *Polym. Chem.*, **6**, 2707 (2015)
279. E.Gubbels, L.Jasinska-Walc, B.A.J.Noordover, C.E.Koning. *Eur. Polym. J.*, **49**, 3188 (2013)
280. J.Deng, X.Liu, C.Li, Y.Jiang, J.Zhu. *RSC Adv.*, **5**, 15930 (2015)
281. C.Zeng, H.Seino, J.Ren, K.Hatanaka, N.Yoshie. *Macromolecules*, **46**, 1794 (2013)
282. T.Ikezaki, R.Matsuoka, K.Hatanaka, N.Yoshie. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **52**, 216 (2014)
283. C.Zeng, H.Seino, J.Ren, N.Yoshie. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 2753 (2014)
284. J.K.Cho, J.-S.Lee, J.Jeong, Bora Kim, Baek.Kim, S.Kim, S.Shin, H.-J.Kim, S.-H.Lee. *J. Adhes. Sci. Technol.*, **27**, 2127 (2013)
285. Z.Mou, S.(K.)Feng, E.Y.X.Chen. *Polym. Chem.*, **7**, 1593 (2016)
286. T.Xiang, X.Liu, P.Yi, M.Guo, Y.Chen, C.Wesdemiotis, J.Xu, Y.Pang. *Polym. Int.*, **62**, 1517 (2013)
287. J.Ma, M.Wang, Z.Du, C.Chen, J.Gao, J.Xu. *Polym. Chem.*, **3**, 2346 (2012)
288. T.-L.Choi, K.-M.Han, J.-I.Park, D.H.Kim, J.-M.Park, S.Lee. *Macromolecules*, **43**, 6045 (2010)
289. Z.Yuan, Y.Zhang, C.Xu. *RSC Adv.*, **4**, 31829 (2014)
290. Y.Zhang, M.Nanda, M.Tymchyshyn, Z.Yuan, C.Xu. *J. Mater. Sci.*, **51**, 732 (2016)
291. L.Zhang, Y.Zheng, Y.Zhang, T.Lin. *Starch – Stärke*, **65**, 666 (2013)
292. Y.Zhang, Z.Yuan, C.Xu. *AIChE J.*, **61**, 1275 (2015)
293. Y.Zhang, Z.Yuan, N.Mahmood, S.Huang, C.Xu. *Ind. Crops Prod.*, **79**, 84 (2016)
294. R.J.White, N.Brun, V.L.Budarin, J.H.Clark, M.-M.Titirici. *ChemSusChem*, **7**, 670 (2014)
295. C.Falco, J.P.Marco-Lozar, D.Salinas-Torres, E.Morallón, D.Cazorla-Amorós, M.M.Titirici, D.Lozano-Castelló. *Carbon*, **62**, 346 (2013)
296. N.Brun, C.A.García-González, I.Smirnova, M.M.Titirici. *RSC Adv.*, **3**, 17088 (2013)
297. Y.Ren, Q.Xu, J.Zhang, H.Yang, B.Wang, D.Yang, J.Hu, Z.Liu. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 9689 (2014)
298. M.-M.Titirici, R.J.White, C.Falco, M.Sevilla. *Energy Environ. Sci.*, **5**, 6796 (2012)
299. S.-M.Alatalo, F.Pileidis, E.Mäkilä, M.Sevilla, E.Repo, J.Salonen, M.Sillanpää, M.-M.Titirici. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 25875 (2015)
300. K.Bazaka, M.V.Jacob, K.Ostrikov. *Chem. Rev.*, **116**, 163 (2016)
301. D.Wu, H.Xu, M.Hakkarainen. *RSC Adv.*, **6**, 54336 (2016)
302. B.Saha, M.M.Abu-Omar. *ChemSusChem*, **8**, 1133 (2015)
303. W.Leitner, J.Klankermayer, S.Pischinger, H.Pitsch, K.Kohse-Höinghaus. *Angew. Chem., Int. Ed.*, (2017) (in the press); DOI: 10.1002/anie.201607257
304. A.Bohre, S.Dutta, B.Saha, M.M.Abu-Omar. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **3**, 1263 (2015)
305. J.A.Melero, J.Iglesias, G.Morales, M.Paniagua. In *Handbook of Biofuels Production*. (2nd Edn). (Eds R.Luque, C.Lin, K.Wilson, J.Clark). Elsevier, 2016. P. 359
306. H.Xu, C.Wang. In *Biofuels from Lignocellulosic Biomass*. (Ed. M.Boot). Wiley-VCH, 2016. P. 105
307. M.-Y.Chen, C.-B.Chen, B.Zada, Y.Fu. *Green Chem.*, **18**, 3858 (2016)
308. X.Liu, H.Wang, L.Wei, J.Liu, R.D.Reitz, M.Yao. *Combust. Flame*, **165**, 453 (2016)
309. Z.Zheng, X.Wang, L.Yue, H.Liu, M.Yao. *Energy Convers. Manage.*, **124**, 480 (2016)
310. H.Zhou, J.Song, Q.Meng, Z.He, Z.Jiang, B.Zhou, H.Liu, B.Han. *Green Chem.*, **18**, 220 (2016)
311. L.Hu, X.Tang, J.Xu, Z.Wu, L.Lin, S.Liu. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 3056 (2014)
312. C.Li, H.Cai, B.Zhang, W.Li, G.Pei, T.Dai, A.Wang, T.Zhang. *Chin. J. Catal.*, **36**, 1638 (2015)
313. Z.Wei, J.Lou, Z.Li, Y.Liu. *Catal. Sci. Technol.*, **6**, 6217 (2016)
314. J.M.R.Gallo, D.M.Alonso, M.A.Mellmer, J.A.Dumesic. *Green Chem.*, **15**, 85 (2013)
315. N.Lucas, N.R.Kanna, A.S.Nagpure, G.Kokate, S.Chilukuri. *J. Chem. Sci.*, **126**, 403 (2014)
316. J.Wang, X.Liu, B.Hu, G.Lu, Y.Wang. *RSC Adv.*, **4**, 31101 (2014)
317. Y.Zu, P.Yang, J.Wang, X.Liu, J.Ren, G.Lu, Y.Wang. *Appl. Catal., B*, **146**, 244 (2014)
318. A.S.Nagpure, A.K.Venugopal, N.Lucas, M.Manikandan, R.Thirumalaiswamy, S.Chilukuri. *Catal. Sci. Technol.*, **5**, 1463 (2015)
319. P.P.Upare, D.W.Hwang, Y.K.Hwang, U.-H.Lee, D.-Y.Hong, J.-S.Chang. *Green Chem.*, **17**, 3310 (2015)
320. A.S.Nagpure, N.Lucas, S.V.Chilukuri. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **3**, 2909 (2015)
321. J.Mitra, X.Zhou, T.Rauchfuss. *Green Chem.*, **17**, 307 (2015)
322. A.B.Gawade, M.S.Tiwari, G.D.Yadav. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **4**, 4113 (2016)
323. S.Nishimura, N.Ikeda, K.Ebitani. *Catal. Today*, **232**, 89 (2014)
324. B.Saha, C.M.Bohn, M.M.Abu-Omar. *ChemSusChem*, **7**, 3095 (2014)
325. D.Scholz, C.Aellig, I.Hermans. *ChemSusChem*, **7**, 268 (2014)
326. J.Shi, Y.Wang, X.Yu, W.Du, Z.Hou. *Fuel*, **163**, 74 (2016)
327. J.Luo, J.D.Lee, H.Yun, C.Wang, M.Monai, C.B.Murray, P.Fornasiero, R.J.Gorte. *Appl. Catal., B*, **199**, 439 (2016)
328. J.Luo, H.Yun, A.V.Mironenko, K.Goulas, J.D.Lee, M.Monai, C.Wang, V.Vorotnikov, C.B.Murray, D.G.Vlachos, P.Fornasiero, R.J.Gorte. *ACS Catal.*, **6**, 4095 (2016)
329. G.-H.Wang, J.Hilgert, F.H.Richter, F.Wang, H.-J.Bongard, B.Splithoff, C.Weidenthaler, F.Schüth. *Nat. Mater.*, **13**, 293 (2014)
330. P.Hester, S.Xu, W.Liang, N.Al-Janabi, R.Vakili, P.Hill, C.A.Murryn, X.Chen, P.A.Martin, X.Fan. *J. Catal.*, **340**, 85 (2016)

331. X.Kong, Yif.Zhu, H.Zheng, F.Dong, Yul.Zhu, Y.-W.Li. *RSC Adv.*, **4**, 60467 (2014)
332. R.Goyal, B.Sarkar, A.Bag, N.Siddiqui, D.Dumbre, N.Lucas, S.K.Bhargava, A.Bordoloi. *J. Catal.*, **340**, 248 (2016)
333. X.Kong, Yif.Zhu, H.Zheng, X.Li, Yul.Zhu, Y.-W.Li. *ACS Catal.*, **5**, 5914 (2015)
334. P.Yang, Q.Cui, Y.Zu, X.Liu, G.Lu, Y.Wang. *Catal. Commun.*, **66**, 55 (2015)
335. A.J.Kumalaputri, G.Bottari, P.M.Erne, H.J.Heeres, K.Barta. *ChemSusChem*, **7**, 2266 (2014)
336. A.Iriondo, A.Mendiguren, M.B.Güemez, J.Requies, J.F.Cambra. *Catal. Today*, **279**, 286 (2017)
337. G.Bottari, A.J.Kumalaputri, K.K.Krawczyk, B.L.Feringa, H.J.Heeres, K.Barta. *ChemSusChem*, **8**, 1323 (2015)
338. J.Jae, W.Zheng, A.M.Karim, W.Guo, R.F.Lobo, D.G.Vlachos. *ChemCatChem*, **6**, 848 (2014)
339. M.J.Gilkey, B.Xu. *ACS Catal.*, **6**, 1420 (2016)
340. T.S.Hansen, K.Barta, P.T.Anastas, P.C.Ford, A.Riisager. *Green Chem.*, **14**, 2457 (2012)
341. P.Nilges, U.Schröder. *Energy Environ. Sci.*, **6**, 2925 (2013)
342. J.Luo, L.Arroyo-Ramírez, J.Wei, H.Yun, C.B.Murray, R.J.Gorte. *Appl. Catal., A*, **508**, 86 (2015)
343. M.A.Jackson, M.Appell, J.A.Blackburn. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**, 7059 (2015)
344. W.Yang, A.Sen. *ChemSusChem*, **3**, 597 (2010)
345. M.R.Grochowski, W.Yang, A.Sen. *Chem. – Eur. J.*, **18**, 12363 (2012)
346. B.Op de Beeck, M.Dusselier, J.Geboers, J.Holsbeek, E.Morré, S.Oswald, L.Giebeler, B.F.Sels. *Energy Environ. Sci.*, **8**, 230 (2015)
347. A.Deneyer, T.Ennaert, G.Cavents, J.Dijkmans, J.Vanneste, C.M.Courtin, M.Dusselier, B.F.Sels. *Green Chem.*, **18**, 5594 (2016)
348. Y.Li, G.Lv, Yuki Wang, T.Deng, Ying.Wang, X.Hou, Y.Yang. *ChemistrySelect*, **1**, 1252 (2016)
349. D.Ren, Z.Song, L.Li, Y.Liu, F.Jin, Z.Huo. *Green Chem.*, **18**, 3075 (2016)
350. M.Balakrishnan, E.R.Sacia, A.T.Bell. *Green Chem.*, **14**, 1626 (2012)
351. G.Raveendra, A.Rajasekhar, M.Srinivas, P.S.Sai Prasad, N.Lingaiah. *Appl. Catal., A*, **520**, 105 (2016)
352. K.Barbera, P.Lanzafame, S.Perathoner, G.Centi, M.Migliori, A.Aloise, G.Giordano. *New J. Chem.*, **40**, 4300 (2016)
353. A.Liu, B.Liu, Y.Wang, R.Ren, Z.Zhang. *Fuel*, **117**, 68 (2014)
354. Z.Yuan, Z.Zhang, J.Zheng, J.Lin. *Fuel*, **150**, 236 (2015)
355. T.Flannelly, S.Dooley, J.J.Leahy. *Energy Fuels*, **29**, 7554 (2015)
356. G.Morales, M.Paniagua, J.A.Melero, J.Iglesias. *Catal. Today*, **279**, 305 (2017)
357. H.Li, K.S.Govind, R.Kotni, S.Shunmugavel, A.Riisager, S.Yang. *Energy Convers. Manage.*, **88**, 1245 (2014)
358. A.Liu, Z.Zhang, Z.Fang, B.Liu, K.Huang. *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**, 1977 (2014)
359. Y.Ren, B.Liu, Z.Zhang, J.Lin. *J. Ind. Eng. Chem.*, **21**, 1127 (2015)
360. J.Liu, Y.Tang, X.Fua. *Starch – Stärke*, **67**, 765 (2015)
361. L.Yang, X.Yang, E.Tian, H.Lin. *ChemSusChem*, **9**, 36 (2016)
362. Q.Cao, W.Liang, J.Guan, L.Wang, Q.Qu, X.Zhang, X.Wang, X.Mu. *Appl. Catal., A*, **481**, 49 (2014)
363. J.Jae, E.Mahmoud, R.F.Lobo, D.G.Vlachos. *ChemCatChem*, **6**, 508 (2014)
364. J.D.Lewis, S.Van de Vyver, A.J.Crisci, W.R.Gunther, V.K.Michaelis, R.G.Griffin, Y.Román-Leshkov. *ChemSusChem*, **7**, 2255 (2014)
365. E.R.Sacia, M.Balakrishnan, A.T.Bell. *J. Catal.*, **313**, 70 (2014)
366. H.Y.Luo, J.D.Lewis, Y.Román-Leshkov. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, **7**, 663 (2016)
367. M.J.Climent, A.Corma, S.Iborra. *Green Chem.*, **16**, 516 (2014)
368. Y.-Z.Qin, M.-H.Zong, W.-Y.Lou, N.Li. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **4**, 4050 (2016)
369. U.Addepally, C.Thulluri. *Fuel*, **159**, 935 (2015)
370. K.L.Luska, J.Julis, E.Stavitski, D.N.Zakharov, A.Adams, W.Leitner. *Chem. Sci.*, **5**, 4895 (2014)
371. J.Cueto, L.Faba, E.Díaz, S.Ordóñez. *Appl. Catal., B*, **201**, 221 (2017)
372. R.Lee, J.R.Vanderveen, P.Champagne, P.G.Jessop. *Green Chem.*, **18**, 5118 (2016)
373. Q.Deng, J.Xu, P.Han, L.Pan, L.Wang, X.Zhang, J.-J.Zou. *Fuel Process. Technol.*, **148**, 361 (2016)
374. D.J.Liu, E.Y.-X.Chen. *ACS Catal.*, **4**, 1302 (2014)
375. B.Yan, H.Zang, Y.Jiang, S.Yu, E.Y.-X.Chen. *RSC Adv.*, **6**, 76707 (2016)
376. L.Wang, E.Y.-X.Chen. *ACS Catal.*, **5**, 6907 (2015)
377. J.Wilson, E.Y.-X.Chen. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **4**, 4927 (2016)
378. E.M.Maya, E.Verde-Sesto, J.G.de la Campa, M.Iglesias. *ChemistrySelect*, **1**, 396 (2016)
379. K.Yan, C.Jarvis, J.Gu, Y.Yan. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **51**, 986 (2015)
380. F.Liguori, C.Moreno-Marrodan, P.Barbaro. *ACS Catal.*, **5**, 1882 (2015)
381. Z.Zhang. *ChemSusChem*, **9**, 156 (2016)
382. P.A.Son, S.Nishimura, K.Ebitani. *RSC Adv.*, **4**, 10525 (2014)
383. P.P.Upare, M.-G.Jeong, Y.K.Hwang, D.H.Kim, Y.D.Kim, D.W.Hwang, U.-H.Lee, J.-S.Chang. *Appl. Catal., A*, **491**, 127 (2015)
384. S.N.Derle, P.A.Parikh. *Biomass Convers. Biorefin.*, **4**, 293 (2014)
385. J.N.Putro, A.Kurniawan, F.E.Soetaredjo, S.-Y.Lin, Y.-H.Ju, S.Ismadji. *RSC Adv.*, **5**, 41285 (2015)
386. S.Zhu, Y.Xue, J.Guo, Y.Cen, J.Wang, W.Fan. *ACS Catal.*, **6**, 2035 (2016)
387. H.Li, Z.Fang, S.Yang. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **4**, 236 (2016)
388. H.Li, Z.Fang, S.Yang. *ChemPlusChem*, **81**, 135 (2016)
389. E.R.Sacia, M.Balakrishnan, M.H.Deaner, K.A.Goulas, F.D.Toste, A.T.Bell. *ChemSusChem*, **8**, 1726 (2015)
390. F.M.A.Geilen, B.Engendahl, A.Harwardt, W.Marquardt, J.Klankermayer, W.Leitner. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **49**, 5510 (2010)
391. M.Mascal, S.Dutta. *Green Chem.*, **13**, 3101 (2011)
392. L.V.Romashov, V.P.Ananikov. *Org. Biomol. Chem.*, **14**, 10593 (2016)
393. F.Chang, W.-H.Hsu, M.Mascal. *Sustain. Chem. Pharm.*, **1**, 14 (2015)
394. H.Quiroz-Florentino, R.Aguilar, B.M.Santoyo, F.Díaz, J.Tamariz. *Synthesis*, 1023 (2008)
395. M.Mascal, S.Dutta. *Green Chem.*, **13**, 40 (2011)
396. F.Chang, S.Dutta, J.J.Becnel, A.S.Estep, M.Mascal. *J. Agric. Food Chem.*, **62**, 476 (2014)
397. A.Gelmini, S.Albonetti, F.Cavani, C.Cesari, A.Lolli, V.Zanotti, R.Mazzoni. *Appl. Catal., B*, **180**, 38 (2016)
398. J.Ohyama, R.Kanao, A.Esaki, A.Satsuma. *Chem. Commun.*, **50**, 5633 (2014)
399. J.Ohyama, R.Kanao, Y.Ohira, A.Satsuma. *Green Chem.*, **18**, 676 (2016)
400. S.Tsupova, F.Rominger, M.Rudolph, A.S.K.Hashmi. *Green Chem.*, **18**, 5800 (2016)
401. S.Sowmiah, L.F.Veiros, J.M.S.S.Esperança, L.P.N.Rebelo, C.A.M.Afonso. *Org. Lett.*, **17**, 5244 (2015)
402. W.-P.Wu, Y.-J.Xu, R.Zhu, M.-S.Cui, X.-L.Li, J.Deng, Y.Fu. *ChemSusChem*, **9**, 1209 (2016)
403. Z.Xu, P.Yan, H.Li, K.Liu, X.Liu, S.Jia, Z.C.Zhang. *ACS Catal.*, **6**, 3784 (2016)
404. Z.Xu, P.Yan, W.Xu, X.Liu, Z.Xia, B.Chung, S.Jia, Z.C.Zhang. *ACS Catal.*, **5**, 788 (2015)
405. X.Jia, J.Ma, M.Wang, H.Ma, C.Chen, J.Xu. *Green Chem.*, **18**, 974 (2016)
406. K.Mliki, M.Trabelsi. *Ind. Crops Prod.*, **78**, 91 (2015)
407. Z.Xu, P.Yan, K.Liu, L.Wan, W.Xu, H.Li, X.Liu, Z.C.Zhang. *ChemSusChem*, **9**, 1255 (2016)
408. D.S.Ryabukhin, D.N.Zakusilo, M.O.Kompanets, A.A.Tarakanov, I.A.Boyaraskaya, T.O.Artamonova, M.A.Khohodorkovskiy, I.O.Opeida, A.V.Vasilyev. *Beilstein J. Org. Chem.*, **12**, 2125 (2016)