

葡萄糖脱水制备 5-羟甲基糠醛的研究进展

胡 磊, 孙 勇, 林 鹿

(厦门大学能源研究院, 福建 厦门 361005)

摘 要: 5-羟甲基糠醛 (5-HMF) 是一种重要的平台化合物, 具有非常广泛的应用价值和市场前景。葡萄糖的选择性脱水是制备 5-HMF 的主要方法之一, 也是碳水化合物降解研究中的重点和难点, 现在已经受到了人们越来越广泛的重视。本文综述了近年来葡萄糖制备 5-HMF 的研究成果, 着重介绍了 5-HMF 的形成机理以及制备 5-HMF 的催化体系与溶剂体系, 并对葡萄糖制备 5-HMF 的研究前景进行了展望, 以期对 5-HMF 的进一步研究提供思路和参考。

关键词: 葡萄糖; 5-羟甲基糠醛; 形成机理; 催化剂; 溶剂

中图分类号: O 643.3

文献标志码: A

文章编号: 1000 - 6613 (2011) 08 - 1711 - 06

Advances in production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose

HU Lei, SUN Yong, LIN Lu

(School of Energy Research, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) is a kind of important platform chemical compound and possesses wide application value and market prospect. Selective dehydration of glucose is one of main synthesis methods for 5-hydroxymethylfurfural and has attracted increasingly more attention. In this paper, the recent research achievements in the dehydration of glucose for preparation of 5-HMF are summarized, including formation mechanisms, catalyst systems and solvent systems, and the future research trends of 5-HMF from dehydration of glucose are prospected.

Key words: glucose; 5-hydroxymethylfurfural; formation mechanism; catalyst; solvent

煤、石油和天然气等不可再生化石资源构成了当今世界能源、化学品和材料工业的基石, 为人类文明社会的繁荣做出了巨大贡献^[1-3], 但是, 随着全球化石资源储量的日益减少, 寻找一种能够替代化石资源的可再生资源已经成为世界各国共同关注的焦点问题^[4]。近年来, 生物质作为一种非常有潜力的可再生资源受到了人们越来越广泛的重视, 其中, 生物质制备 5-羟甲基糠醛 (5-HMF) 是目前研究生物质资源综合利用的热点之一^[5-6]。5-HMF 被认为是一种极为重要的平台化合物, 它不仅可以用来生产呋喃类、烷烃类和乙酰丙酸酯类液体燃料^[7-9], 而且可以用来生产溶剂、医药中间体和聚酯类材料等^[10-12], 具有广阔的市场前景。

5-HMF 的制备方法主要是生物质水解法。生物

质虽然储量丰富, 再生性能好, 但是, 生物质的成分较为复杂, 直接以其为原料制备 5-HMF 的难度太大, 所以人们倾向于采用生物质水解得到的单糖为原料, 其中, 果糖是制备 5-HMF 的理想原料^[13-14]。目前大多数 5-HMF 制备的研究都是以果糖为主要研究对象的^[15-16], 但是果糖较高的原料成本限制了它的实际应用^[11]。与果糖相比, 价格低廉、来源广泛的葡萄糖是一种更有潜力、更为经济的原料^[14, 17], 因此, 越来越多的研究者把目光转向利用葡萄糖制备 5-HMF^[18-21]。由葡萄糖制备 5-HMF

收稿日期: 2011-01-31; 修改稿日期: 2011-02-18。

基金项目: 国家 973 计划 (2010CB732201)、国家自然科学基金 (50776035) 及中央高校基本业务费专项资金 (2010121077) 项目。

第一作者: 胡磊 (1984—), 男, 博士研究生。联系人: 林鹿, 教授。
E-mail: lulin@xmu.edu.cn。

的研究比较初步，至今停留在实验室阶段，还没有实现工业化生产。鉴于 5-HMF 广泛的应用价值和广阔的市场前景，本文作者对近年来葡萄糖制备 5-HMF 的研究成果进行了归纳和总结，着重介绍了 5-HMF 的形成机理以及制备 5-HMF 的催化体系与溶剂体系，并对葡萄糖制备 5-HMF 的研究前景进行了展望，以期为 5-HMF 的进一步研究提供思路和参考。

1 5-羟甲基糠醛的形成机理

与果糖的呋喃型结构相比，稳定的吡喃型结构使葡萄糖生成 5-HMF 的过程变得相当困难^[22]。Zhao 等^[6]发现在离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑氯盐 ([EMIM]Cl) 中 CrCl₂ 能够有效地催化葡萄糖生成 5-HMF，产率高达 70%。他们认为 [EMIM]Cl 和 CrCl₂ 生成的 [EMIM]CrCl₃ 中的 CrCl₃⁻ 可以与葡萄糖中的羟基形成氢键起到质子转移的作用，使 α-葡萄糖旋光异构为 β-葡萄糖，进而生成烯醇式中间物，从而导致葡萄糖异构化为果糖，然后果糖再脱水形成 5-HMF (图 1)。Pidko 等^[23]进一步研究表明在 [EMIM]Cl-CrCl₂ 体系中葡萄糖异构化为果糖共分为 3 步：开环、H 转移和闭环。Cr²⁺ 主要以单核 Cr 中心在开环、闭环过程中和以短暂的双核 Cr 中心在

H 转移过程中发挥配位作用，促使葡萄糖异构化为果糖 (图 2)。

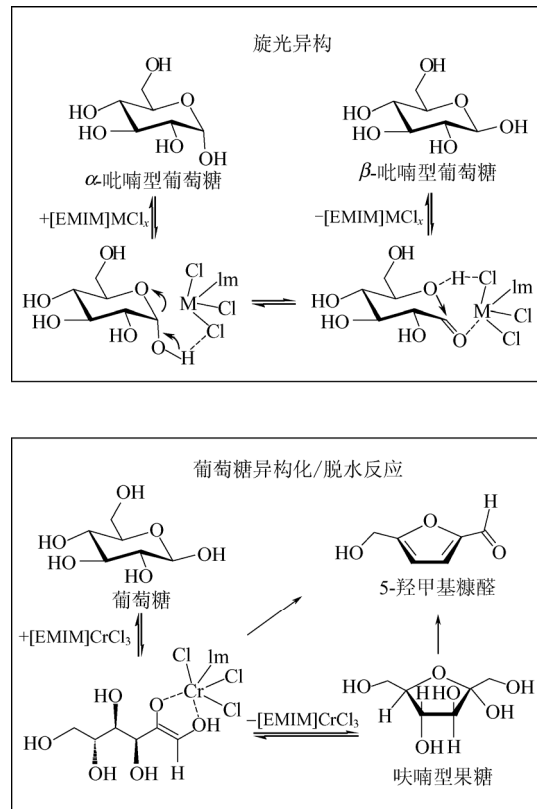


图 1 [EMIM]Cl-CrCl₂ 体系中葡萄糖生成 5-HMF 的机理^[6]

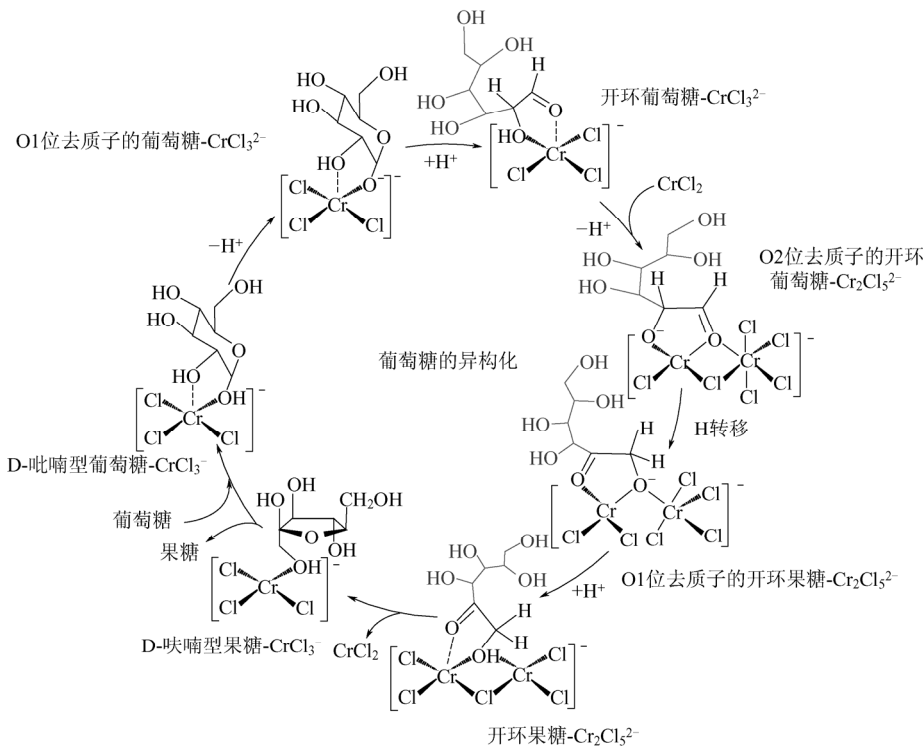


图 2 [EMIM]Cl-CrCl₂ 体系中葡萄糖异构化为果糖的循环过程^[23]

Hu 等^[17]研究发现葡萄糖在离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ([EMIM]BF₄) 中以 α -吡喃型葡萄糖和 β -吡喃型葡萄糖存在, 当加入催化剂 SnCl₄ 后, SnCl₄ 中的 Cl 原子将与葡萄糖羟基中的 H 原子相互作用并传递 H 原子, Sn 原子将与葡萄糖羟基中的 O 原子相互作用并促进直链葡萄糖和烯醇式中间物的形成, 后者异构化为果糖, 果糖进一步脱水生成 5-HMF (图 3)。Qi 等^[24-25]在水相中采用 TiO₂ 和 ZrO₂ 催化葡萄糖降解获得了较高的 5-HMF 收率, 这是因为 TiO₂ 和 ZrO₂ 能够促进葡萄糖异构为果糖。此外, Binder 和 Raines^[26]、Chen 和 Lin^[27]等研究结果也表明在由葡萄糖转化生成 5-HMF 的机理存在一个共同之处, 就是葡萄糖均需要首先异构化为果糖, 然后才能继续脱水形成 5-HMF。

2 5-羟甲基糠醛制备的催化体系

寻找高效的催化体系一直都是碳水化合物降解领域的首要任务^[28], 对于结构比较稳定、较难降解的葡萄糖来说, 显得尤为重要。葡萄糖的脱水降解是一个典型的酸催化反应, 近年来, 人们研究了各种催化剂对葡萄糖的降解作用, 5-HMF 的产率不断提高, 取得了令人满意的结果。在此, 将由葡萄糖制备 5-HMF 的催化剂大体分为无机酸催化剂、固体酸催化剂、金属氯化物催化剂和离子液体催化剂。

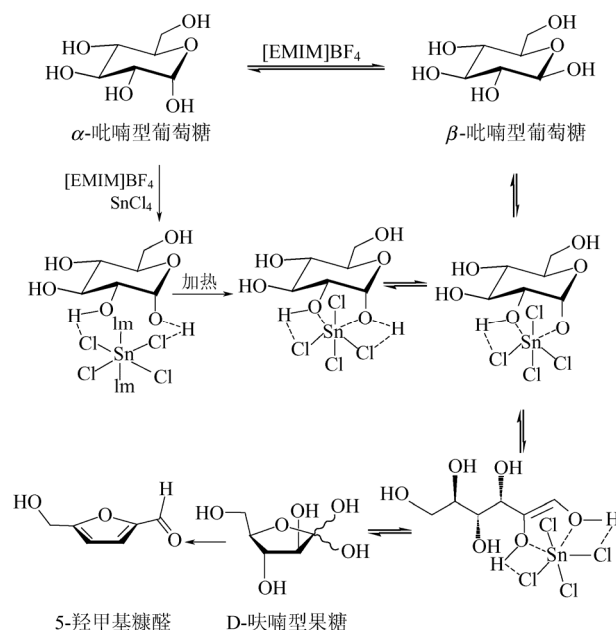


图 3 [EMIM]BF₄-SnCl₄ 体系中葡萄糖生成 5-HMF 的机理^[17]

2.1 无机酸催化剂

早期葡萄糖脱水制备 5-HMF 的反应大多采用无机酸作为催化剂, 近年来, 仍然有研究人员使用无机酸催化剂来进行研究, 并取得了一定的进展。Chhedra 等^[29]采用无机酸 HCl、H₂SO₄ 和 H₃PO₄ 催化葡萄糖生成 5-HMF, 葡萄糖的转化率均低于 50%, 5-HMF 的选择性分别为 53%、34% 和 38%。Roman-Leshkov 等^[8]使用 0.25 mol/L HCl 作催化剂, 在 35% 的 NaCl 溶液中, 453 K 反应 3 min, 葡萄糖的转化率可以达到 56%, 5-HMF 的选择性为 48%。从上述结果可以看出, 单独使用无机酸作催化剂, 由葡萄糖制备 5-HMF 的结果并不理想。因此, Huang 等^[30]采用生物催化和化学催化相结合的方法, 首先利用葡萄糖异构酶将葡萄糖异构化为果糖, 然后利用 HCl 催化果糖脱水, 取得了较为理想的结果, 葡萄糖的转化率达到 88.2%, 5-HMF 的产率达到了 63.3%。无机酸催化剂虽然价廉易得, 但是它不易回收, 容易腐蚀设备, 产物分离较为困难, 并且排出的废液会对环境造成不同程度的污染, 不符合当今绿色化学的发展方向, 未来应用前景非常有限。

2.2 固体酸催化剂

近年来, 随着人们节能环保意识的不断增强, 固体酸催化剂得到了越来越广泛的研究。Yan 等^[11]研究发现, SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ 能够有效地催化葡萄糖脱水生成 5-HMF, Zr-Al 的摩尔比为 1:1, 403 K 反应 4 h, 葡萄糖的转化率和 5-HMF 产率分别达到 97.2% 和 47.6%。Ohara 等^[31]采用固体碱水滑石和酸性离子交换树脂 Amberlyst-15 作为催化剂, 353 K 反应 9 h, 葡萄糖的转化率和 5-HMF 选择性可以分别达到 73% 和 58%。固体催化剂在催化葡萄糖生成 5-HMF 的过程中, 不仅可以作为碱性催化剂促进葡萄糖异构化为果糖, 而且能够作为酸性催化剂促进果糖脱水转化为 5-HMF, 并能有效抑制副产物的产生。此外, 固体酸催化剂具有易于回收分离、易于活化再生、容易实现连续生产、对设备腐蚀性小等特点, 虽然这些都有利于降低生产成本且对环境友好, 但是催化效率一般不高。因此, 寻找高活性的固体酸催化剂将是由葡萄糖制备 5-HMF 的一个重要的研究方向。

2.3 金属氯化物催化剂

2007 年, Zhao 等^[6]采用金属氯化物 CrCl₂ 作为催化剂实现了葡萄糖制备 5-HMF 过程中的一个突

破, 研究发现 CrCl_2 、 CrCl_3 、 FeCl_2 、 FeCl_3 、 CuCl 、 CuCl_2 、 VCl_3 、 MoCl_3 、 PdCl_2 、 PtCl_2 、 PtCl_4 、 RuCl_3 和 RhCl_3 对果糖都有较好的脱水作用, 5-HMF 的产率在 63%~83%之间, 而只有 CrCl_2 能高效催化葡萄糖生成 5-HMF, 产率高达前所未有的 70%。此外, Stahlberg 等^[14]、Hu 等^[17]、Chen 等^[27]、Lee 等^[32] 的研究结果证实 SnCl_2 、 SnCl_4 、 $\text{CrBr}_3/\text{CrF}_3$ 、 YbCl_3 等金属氯化物催化剂也能有效地催化葡萄糖转化生成 5-HMF。从目前来讲, 比较高效的金属氯化物催化剂中所使用的金属大多为贵金属, 价格昂贵, 但是其它催化剂在葡萄糖制备 5-HMF 的过程中还没有非常突出的催化效果。因此, 将金属氯化物催化剂应用于 5-HMF 的制备过程是非常有潜力的。

2.4 离子液体催化剂

随着人们研究工作的深入, 离子液体催化剂也逐渐进入了葡萄糖降解的研究领域。Lima 等^[33]使用 Brønsted 酸性离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑硫酸氢盐 ($[\text{EMIM}]\text{HSO}_4$) 作为催化剂, 373 K 反应 4 h 后, 葡萄糖的转化率高达 95%, 但是 5-HMF 的产率却只有 9%。Tong 等^[34]研究了 Brønsted 酸性离子液体 1-甲基-2-吡咯烷酮硫酸氢盐 ($[\text{NMP}]\text{HSO}_4$) 和 1-甲基-2-吡咯烷酮甲基磺酸盐 ($[\text{NMP}]\text{CH}_3\text{SO}_3$) 对葡萄糖生成 5-HMF 的催化效果, 结果表明 5-HMF 的产率分别只有 2.4%和 3%, 催化效率极低。Li 等^[22]采用 Lewis 酸性离子液体氯化 1-甲基-3-丁基咪唑-氯化铬 ($[\text{BMIM}]\text{Cl}/\text{CrCl}_3$) 作为催化剂转化葡萄糖, 5-HMF 的产率高达 91%。由此可见, Lewis 酸性离子液体比 Brønsted 酸性离子液体更有效, 更适合作为葡萄糖制备 5-HMF 的催化剂。此外, 离子液体作为一种新兴的催化剂, 合成步骤复杂, 价格昂贵。因此, 寻找简易廉价的离子液体催化剂将是由葡萄糖制备 5-HMF 的又一个重要的研究方向。

3 5-羟甲基糠醛制备的溶剂体系

除了寻找高效的催化体系外, 选择合适的反应溶剂体系也是促进葡萄糖高效转化为 5-HMF 的有效措施。多年来, 人们已经开发了多种溶剂体系用于葡萄糖的转化, 在此重点介绍一下单相溶剂体系、双相溶剂体系和离子液体溶剂体系。

3.1 单相溶剂体系

水绿色环保且价格价廉, 是最理想的反应溶剂^[24, 28], 但是 5-HMF 在水中容易进一步水合生成乙酰丙酸和甲酸等副产物^[18, 24, 35], 进而降低 5-HMF

的得率。为了减少副产物的生成, 人们开始使用有机溶剂如 N,N' -二甲基甲酰胺 (DMF)^[36]、二甲亚砜 (DMSO)^[37] 等作为反应溶剂。Binder 和 Raines^[26] 采用 N,N' -二甲基乙酰胺-溴化钠 (DMA-NaBr) 作为溶剂, 373 K 反应 5 h, 葡萄糖转化为 5-HMF 的产率高达 81%。Chen 和 Lin^[27] 研究发现在溶剂己内酰胺-氯化锂 (CPL-LiCl) 中, 373 K 反应 3 h, 葡萄糖的转化率和 5-HMF 的产率分别可以达到 85%和 66.7%。从上述研究结果中可以看出, 在有机溶剂中葡萄糖得到的 5-HMF 的产率较为理想, 有机溶剂能在一定程度上抑制副产物产生, 但是它们的沸点较高, 会给 5-HMF 的分离提纯带来了很大的困难, 从节能环保的角度来看, 今后利用有机溶剂作为葡萄糖制备 5-HMF 的反应体系的可能性不大。

3.2 双相溶剂体系

为了提高 5-HMF 的选择性和产率, 双相溶剂体系得到了较快的发展, 人们发现在水相中加入丙酮^[24]、丁醇^[38] 等后有很好的效果。Dumesic 研究小组^[5]在 *Science* 上发表文章, 对传统的两相体系进行了改进, 他们在水相中添加二甲亚砜 (DMSO) 和聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 抑制副反应的发生, 用以提高 HMF 的选择性, 同时在有机相甲基异丁基酮 (MIBK) 中添加 2-丁醇或二氯甲烷 (DCM), 用以提高有机相对 5-HMF 的萃取能力。接下来他们采用相似的双相体系研究了葡萄糖的转化过程^[29], 在 4:6 (质量比) $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$ -7:3 (质量比) MIBK/2-butanol 体系中, 葡萄糖的转化率和 5-HMF 的选择性分别为 43%和 53%, 在 3:7 (质量比) $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$ -DCM 体系中, 葡萄糖的转化率和 5-HMF 的选择性分别为 62%和 48%。同年该课题组又在 *Nature* 上发表文章^[8], 发现在水相中加入无机盐 NaCl 还能提高 HMF 在有机相中的分配系数, 进而提高葡萄糖的转化率和 5-HMF 的选择性。双相溶剂体系不仅能够提高葡萄糖的转化率、5-HMF 的选择性和产率, 而且产物分离后的有机溶剂还能回收利用, 进而降低了生产成本。如果今后催化剂的研究能够取得重大突破的话, 双相溶剂体系将是 5-HMF 实现工业化生产的首要选择。

3.3 离子液体溶剂体系

离子液体 (Ionic liquids) 是由有机阳离子和有机或无机阴离子构成的、在室温或室温附近温度下

呈液体状态的盐类^[39]。由于离子液体具有低挥发性、低熔点、低毒性、不易燃、热稳定性强、导电能力强、电化学窗口宽、可调性强、对大多数有机物和无机物的溶解能力强等独特的理化性质^[40]，因此，离子液体溶剂体系在葡萄糖制备 5-HMF 的过程中得到了广泛的应用。在离子液体溶剂体系的应用过程中，Zhao 等^[6]的贡献十分突出，他们以 CrCl₂ 作为催化剂，在 [EMIM]Cl 中首次实现了对葡萄糖的高效转化，5-HMF 的产率高达 70%。在接下来的研究过程中，Yong 等^[19]以 [BMIM]Cl 为反应溶剂，采用新型催化剂 *N*-杂环碳烯/二氯化铬 (NHC/CrCl₂) 转化葡萄糖，373 K 反应 6 h，5-HMF 产率为 81%。Li 等^[22]和 Qi 等^[25]均以 CrCl₃ 作为催化剂，在 [BMIM]Cl 反应溶剂中，采用微波加热的方式转化葡萄糖，5-HMF 的产率可以分别达到 91% 和 71%，转化结果十分理想。Chidambaram 等^[41]将葡萄糖制备 5-HMF 的研究推向了巅峰，该过程以磷酸酸 (12-MPA) 为催化剂，以乙腈为助剂，在离子液体 [EMIM]Cl 或 [BMIM]Cl 溶剂体系中，葡萄糖的转化率和 5-HMF 的选择性均分别达到了 99% 和 98%，这是迄今为止由葡萄糖制备 5-HMF 的最好结果。离子液体作为一种新型的溶剂体系表现出了独特的优势，不仅能够获得较高的 5-HMF 产率，而且能够重复使用，在后期分离 5-HMF 时若采用减压蒸馏的方式进行分离，还可以避免使用有机溶剂，减少对环境的污染。此外，利用离子液体作为葡萄糖脱水的溶剂体系是一条新颖的研究路线，值得深入探讨。

4 结 语

从目前全球化石资源的供需矛盾来看，利用生物质生产燃料和化学品极具发展潜力和市场前景，而葡萄糖制备 5-HMF 是生物质综合利用的有效方法之一，也是碳水化合物降解研究中的重点和难点。多年来，世界各国在该领域进行了大量的相关研究，同时也取得了比较理想的结果，但是，稳定的葡萄糖结构、较低的 5-HMF 选择性和较高的转化分离成本是到目前为止 5-HMF 仍然无法进行大规模工业化生产的主要原因。葡萄糖制备 5-HMF 是一个复杂的过程，该过程要想实现工业化生产必须从各个环节都取得实质性突破，在今后的研究中需要重视以下几方面：①加强葡萄糖制备 5-HMF 的反应机理和反应动力学的研究，优化反应条件，提高葡

萄糖的转化率和 5-HMF 的选择性及产率；②寻找价格低廉且绿色高效的催化体系和溶剂体系；③建立高效低能耗的产物分离技术体系，降低生产成本；④加大反应强化技术的研究，充分利用各种技术手段的优点获得尽可能理想的转化效果；⑤加快规模化生产体系的放大，为 5-HMF 的工业化生产打下基础。目前，我国 5-HMF 的研究刚刚起步，随着研究的不断深入，5-HMF 生产技术将会取得更大的进步和突破，未来作为一种平台化合物将会大规模进入市场。

参 考 文 献

- [1] Hayes D J. An examination of biorefining processes, catalysts and challenges [J]. *Catalysis Today*, 2009, 145 (1-2): 138-151.
- [2] Uihlein A, Schebek L. Environmental impacts of a lignocellulose feedstock biorefinery system: An assessment [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2009, 33 (5): 793-802.
- [3] 陈洪章, 邱卫华, 邢新会, 等. 面向新一代生物及化工产业的生物质原料炼制关键过程[J]. *中国基础科学*, 2009 (5): 32-37.
- [4] 吴根, 白丽梅, 于洋, 等. 生物质转化能源技术的发展现状及趋势探讨[J]. *环境科学与管理*, 2008, 33 (1): 166-168.
- [5] Roman-Leshkov Y, Chheda J N, Dumesic J A. Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose [J]. *Science*, 2006, 312 (5782): 1933-1937.
- [6] Zhao H B, Holladay J E, Brown H, et al. Metal chlorides ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Science*, 2007, 316 (5831): 1597-1600.
- [7] Huber G W, Chheda J N, Barrett C J, et al. Production of liquid alkanes by aqueous-phase processing of biomass-derived carbohydrates [J]. *Science*, 2005, 308 (5727): 1446-1450.
- [8] Roman-Leshkov Y, Barrett C J, Liu Z Y, et al. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates [J]. *Nature*, 2007, 447 (7147): 982-986.
- [9] Yadav G D, Borkar I V. Kinetic modeling of immobilized lipase catalysis in synthesis of *n*-butyl levulinate [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2008, 47 (10): 3358-3363.
- [10] Chheda J N, Huber G W, Dumesic J A. Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46 (38): 7164-7183.
- [11] Yan H P, Yang Y, Tong D M, et al. Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural over SO₄²⁻/ZrO₂ and SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ solid acid catalysts [J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10 (11): 1558-1563.
- [12] Lilga M A, Hallen R T, Gray M. Production of oxidized derivatives of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) [J]. *Topics in Catalysis*, 2010, 53 (15-18): 1264-1269.
- [13] 黄世勇, 王富丽, 潘丽霞. 果糖脱水制备 5-羟甲基糠醛[J]. *化学进展*, 2009, 21 (7): 1442-1449.
- [14] Stahlberg T, Sørensen M G, Riisager A. Direct conversion of glucose

- to 5-(hydroxymethyl) furfural in ionic liquids with lanthanide catalysts [J]. *Green Chemistry*, 2010, 12 (2) : 321-325.
- [15] Hansen T S, Woodley J M, Riisager A. Efficient microwave-assisted synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from concentrated aqueous fructose [J]. *Carbohydrate Research*, 2009, 344 (18) : 2568-2572.
- [16] Torres A I, Daoutidis P, Tsapatsis M. Continuous production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose: A design case study [J]. *Energy and Environmental Science*, 2010, 3 (10) : 1560-1572.
- [17] Hu S Q, Zhang Z F, Song J L, et al. Efficient conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by a common Lewis acid SnCl₄ in an ionic liquid [J]. *Green Chemistry*, 2009, 11 (11) : 1746-1749.
- [18] Watanabe M, Aizawa Y, Iida T, et al. Glucose reactions with acid and base catalysts in hot compressed water at 473 K [J]. *Carbohydrate Research*, 2005, 340 (12) : 1925-1930.
- [19] Yong G, Zhang Y G, Ying J Y. Efficient catalytic system for the selective production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose and fructose [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47 (48) : 9485-9488.
- [20] Chen T M, Lin L. Conversion of glucose in CPL-LiCl to 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2010, 28 (9) : 1773-1776.
- [21] Zhang Z H, Zhao Z B. Production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose catalyzed by hydroxyapatite supported chromium chloride [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102 (4) : 3970-3972.
- [22] Li C Z, Zhang Z H, Zhao Z B K. Direct conversion of glucose and cellulose to 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid under microwave irradiation [J]. *Tetrahedron Letters*, 2009, 50 (38) : 5403-5405.
- [23] Pidko E A, Degirmenci V, van Santen R A, et al. Glucose activation by transient Cr²⁺ dimers [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49 (14) : 2530-2534.
- [24] Qi X H, Watanabe M, Aida T M, et al. Catalytic conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural in hot compressed water by microwave heating [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9 (13) : 2244-2249.
- [25] Qi X H, Watanabe M, Aida T M, et al. Fast transformation of glucose and di-/polysaccharides into 5-hydroxymethylfurfural by microwave heating in an ionic liquid/catalyst system [J]. *Chemistry and Sustainability, Energy and Materials*, 2010, 3 (9) : 1071-1077.
- [26] Binder J B, Raines R T. Simple chemical transformation of lignocellulosic biomass into furans for fuels and chemicals [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(5): 1979-1985.
- [27] Chen T M, Lin L. Conversion of glucose in CPL-LiCl to 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2010, 28 (9) : 1773-1776.
- [28] 李艳, 魏作君, 陈传杰, 等. 碳水化合物降解为 5-羟甲基糠醛的研究[J]. *化学进展*, 2010, 22 (8) : 1063-1069.
- [29] Chheda J N, Roman-Leshkov Y, Dumesic J A. Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and poly-saccharides [J]. *Green Chemistry*, 2007, 9 (4) : 342-350.
- [30] Huang R L, Qi W, Su R X, et al. Integrating enzymatic and acid catalysis to convert glucose into 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Chemical Communication*, 2010, 46 (7) : 1115-1117.
- [31] Ohara M, Takagaki A, Nishimura S, et al. Syntheses of 5-hydroxymethylfurfural and levoglucosan by selective dehydration of glucose using solid acid and base catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 383 (1-2) : 149-155.
- [32] Lee J W, Ha M G, Yi Y B, et al. Chromium halides mediated production of hydroxymethylfurfural from starch-rich acorn biomass in an acidic ionic liquid [J]. *Carbohydrate Research*, 2011, 346 (2) : 177-182.
- [33] Lima S, Neves P, Antunes M M, et al. Conversion of mono/di/polysaccharides into furan compounds using 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 363 (2) : 93-99.
- [34] Tong X L, Li Y D. Efficient and selective dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by brønsted-acidic ionic liquids [J]. *Chemistry and Sustainability, Energy and Materials*, 2010, 3 (3) : 350-355.
- [35] Tong X L, Ma Y, Li Y D. Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 385 (1-2) : 1-13.
- [36] Brown D W, Floyd A J, Kinsman R G, et al. Dehydration reactions of fructose in non-aqueous media [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1982, 32 (12) : 920-924.
- [37] Shimizu K I, Uozumi R, Satsuma A. Enhanced production of hydroxymethylfurfural from fructose with solid acid catalysts by simple water removal methods [J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10 (14) : 1849-1853.
- [38] Yang F, Liu Q, Bai X, et al. Conversion of biomass into 5-hydroxymethylfurfural using solid acid catalyst [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102 (3) : 3424-3429.
- [39] Wasserscheid P, Keim W. Ionic liquids: New “solutions” for transition metal catalysis [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, 39 (21) : 3772-3789.
- [40] Tan S S Y, MacFarlane D R. Ionic liquids in biomass processing[J]. *Topics in Current Chemistry*, 2009, 290: 311-339.
- [41] Chidambaram M, Bell A T. A two-step approach for the catalytic conversion of glucose to 2,5-dimethylfuran in ionic liquids [J]. *Green Chemistry*, 2010, 12 (7) : 1253-1262.