

离子液体中 Lewis 酸催化葡萄糖和果糖脱水 制备 5-羟甲基呋喃甲醛

田玉奎, 邓 晋, 潘 涛, 郭庆祥, 傅 尧*

中国科学技术大学化学与材料科学学院, 安徽省生物质洁净能源重点实验室, 安徽合肥 230026

摘要: 在离子液体中采用不同的 Lewis 酸催化葡萄糖和果糖脱水制备 5-羟甲基呋喃甲醛 (5-HMF). 结果表明, CrCl_3 和 SnCl_4 均可高效催化葡萄糖转化为 5-HMF. 另外, Lewis 酸的酸性越强, 其催化果糖转化为 5-HMF 的产率越高. 铜系金属氯化物在反应中表现出较好的催化活性和产物选择性. 同时还研究了离子液体结构对催化反应的影响. 结果表明, 咪唑型离子液体在葡萄糖转化为 5-HMF 的反应中表现出明显的奇偶效应, 即离子液体支链碳原子数为偶数时, 5-HMF 产率较高; 而在果糖转化为 5-HMF 的反应中, 离子液体的支链烷基长度越短, 5-HMF 产率越高. 在离子液体 $[\text{C}_2\text{MIM}]\text{Br}$ (溴化 1-乙基-3-甲基咪唑) 中, SnCl_2 催化葡萄糖脱水时 5-HMF 收率为 65%, 而 ErCl_3 催化果糖得到的 5-HMF 收率可达 92%.

关键词: 葡萄糖; 果糖; Lewis 酸; 离子液体; 5-羟甲基呋喃甲醛

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

收稿日期: 2010-12-31. 接受日期: 2011-01-27.

*通讯联系人. 电话/传真: (0551)3606689; 电子信箱: fuyao@ustc.edu.cn

基金来源: 教育部新世纪优秀人才支持计划 (NCET-08-0519); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2007CB210205).

Dehydration of Glucose and Fructose into 5-Hydroxymethylfurfural Catalyzed by Lewis Acid in Ionic Liquids

TIAN Yukui, DENG Jin, PAN Tao, GUO Qingxiang, FU Yao*

Anhui Province Key Laboratory of Biomass Clean Energy, Department of Chemistry,

University of Science and Technology of China, Hefei 230026, Anhui, China

Abstract: A variety of Lewis acids have been examined for the transformation of glucose and fructose into 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) in ionic liquids (ILs). SnCl_4 and CrCl_3 are effective catalysts for the isomerization, and Lewis acids with strong acidity can facilitate the dehydration of fructose. The influence of ILs' structure, including the length of alkyl side chain and halide anions, on the conversion was also studied. A distinct odd-even carbon-atom-number effect is observed in the conversion of glucose to 5-HMF and the imidazolium bromides with short alkyl side-chains can provide a higher yield of 5-HMF from fructose. In the presence of 1-ethyl-3-methylimidazolium bromide ($[\text{C}_2\text{MIM}]\text{Br}$) and SnCl_2 , the yields of 5-HMF are 65% and 73% from glucose and fructose, respectively.

Key words: glucose; fructose; Lewis acid; ionic liquid; 5-hydroxymethylfurfural

Received 31 December 2010. Accepted 27 January 2011.

*Corresponding author: Tel/Fax: (0551)3606689; E-mail: fuyao@ustc.edu.cn

This work was supported by the Program for New Century Excellent Talents in University (NCET-08-0519) and the National Basic Research Program of China (973 Program, 2007CB210205).

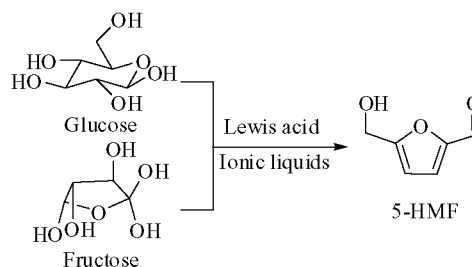
随着化石能源消耗的迅速增长及其储量的日渐枯竭, 可再生洁净能源的开发和应用备受关注. 在各种可再生资源中, 生物质基碳水化合物是一种潜力很大的碳基替代能源和可持续发展的化工原料, 它

脱水得到的 5-羟甲基呋喃甲醛 (5-HMF) 被认为是连接石化工业和生物质工业的桥梁^[1,2]. 因此, 碳水化合物脱水制备 5-HMF 得到广泛和深入的研究^[3~17].

葡萄糖和果糖是构成碳水化合物的基本单元,

并且很容易从生物质中获取,所以它们是制取 5-HMF 最主要的原料. 相对于葡萄糖,以果糖为原料来制取 5-HMF 较为简单,即一分子果糖经分子内直接脱水就可生成一分子 5-HMF. 二甲亚砜^[5,18]、离子液体^[6~8]以及超临界和亚临界流体^[9~11]等溶剂均可用于此反应. 近年来,人们发现水和有机溶剂的双相体系可明显提高制取 5-HMF 反应的选择性,且产物的分离较容易^[2,3,12,19,20]. 此外,用于该反应催化剂有固体酸^[7,13], Lewis 酸^[4,5,8], 有机酸^[14,15]及无机酸^[21]. 相对而言,在离子液体中以 Lewis 酸为催化剂由果糖制取 5-HMF 具有反应条件温和和产物选择性高的优点^[22],因而备受关注. Yong 等^[6]在 $[\text{C}_2\text{MIM}]\text{Cl}$ (氯化-1-乙基-3-甲基咪唑) 中,以 CrCl_2 为催化剂,卡宾为配体,果糖转化为 5-HMF 的收率为 99%. 随后 Chan 等^[8]又发现, WCl_6 在室温下催化该反应,制得 5-HMF 收率较高. 但是后续研究表明,在反应中真正起催化作用的是 WCl_6 水解生成的 HCl ^[23]. 尽管上述催化体系非常高效,但引入了昂贵的卡宾配体以及在反应过程中生成了具有腐蚀性的 HCl ,因而限制了此类催化体系的应用.

与果糖不同,由葡萄糖制取 5-HMF 必须先经过一个从吡喃型葡萄糖到呋喃型果糖的转型过程. Zhao 等^[16]发现在 $[\text{C}_2\text{MIM}]\text{Cl}$ (氯化-1-乙基-3-甲基咪唑) 中, CrCl_2 (6 mol%) 可高效催化吡喃型葡萄糖到呋喃型果糖,然后脱水生成 5-HMF,其产率约 70%,其中在吡喃型葡萄糖转化为呋喃型果糖的过程中, Cr^{2+} 起决定作用^[24]. 随后的研究表明, CrCl_3 也可催化纤维素得到 5-HMF^[17,25,26],并且收率在 50% 以上. 另外, Hu 等^[27]发现在 $[\text{C}_2\text{MIM}]\text{BF}_4$ (1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐) 中, SnCl_4 (10 mol%) 也可催化葡萄糖得到 5-HMF,收率约为 60%. 此反应体系不仅适合葡萄糖,还适合果糖、蔗糖和其它一些糖. 相比于 CrCl_2 , SnCl_4 低毒,廉价,更适合商业化生产. 此外, Ståhlberg 等^[28]发现,铜系金属氯化物也可催化葡萄糖转化为 5-HMF, 140 °C 反应时产物的收率为 24%. 研究发现,铜系金属氯化物催化葡萄糖转化为 5-HMF 的反应机理不同于 CrCl_2 . 然而,要实现由葡萄糖和果糖等碳水化合物制取 5-HMF 的商业化,还有待于反应条件的进一步优化和反应过程的深入探索. 因此,本文系统地研究了离子液体类型和各种 Lewis 酸对葡萄糖和果糖转化为 5-HMF 反应性能的影响 (图式 1).



图式 1 离子液体中 Lewis 酸催化葡萄糖和果糖制备 5-HMF

Scheme 1. Lewis acid-catalyzed conversion of glucose and fructose to 5-HMF in the presence of ionic liquids.

1 实验部分

1.1 离子液体的合成

离子液体的合成参见文献[29]. 将 *N*-甲基咪唑 0.5 mol (98%, AR, Alfa Aesar), 卤代烷烃 0.75 mol (98%, AR, 上海试剂四厂) 以及 80 ml 乙酸乙酯 (98%, AR, 上海试剂四厂) 加到 250 ml 的圆底烧瓶中, 于 80 °C 回流 24 h. 反应结束后, 除去上层乙酸乙酯, 下层油状液体用乙酸乙酯 (80 ml $\times$ 4) 洗涤, 然后于 80 °C 真空干燥 12 h 即得离子液体.

1.2 反应过程

在反应器中加入 0.5 g 离子液体和一定量的 Lewis 酸催化剂 (6 mol%), 于 150 °C 保持 20 min, 再冷却到室温. 向体系中加入 50 mg 葡萄糖 (98%, AR, Alfa Aesar) 或果糖 (98%, AR, Alfa Aesar), 然后在 100 °C 搅拌反应 3 h. 反应结束后, 将反应液稀释定容, 再用高效液相色谱分析. 其中 5-HMF 的检测条件为: Waters 高效液相色谱系统, 5C18-PAQ (4.6 mm $\times$ 250 mm) 填充柱 (Cosmosil/Cosmogel 公司), 柱温 30 °C; 流动相为甲醇/水 = 5/95 (v/v), 流速 1.0 ml/min; Waters PDA-2996 二极管阵列检测器, 检测波长 280 nm. 5-HMF 的保留时间为 10.50 min. 葡萄糖和果糖的分析条件为: Waters 高效液相色谱系统, Suger-D (4.6 mm $\times$ 250 mm) 填充柱 (Cosmosil/Cosmogel 公司), 柱温 30 °C, 流动相为乙腈/水 = 75/25 (v/v), 流速 1.0 ml/min; Waters RID-2414 示差折光检测器. 葡萄糖和果糖保留时间分别为 7.46 min 和 8.53 min.

2 结果与讨论

2.1 葡萄糖转化为 5-HMF

在 $[\text{C}_2\text{MIM}]\text{Br}$ 中进行不同金属氯化物催化葡萄

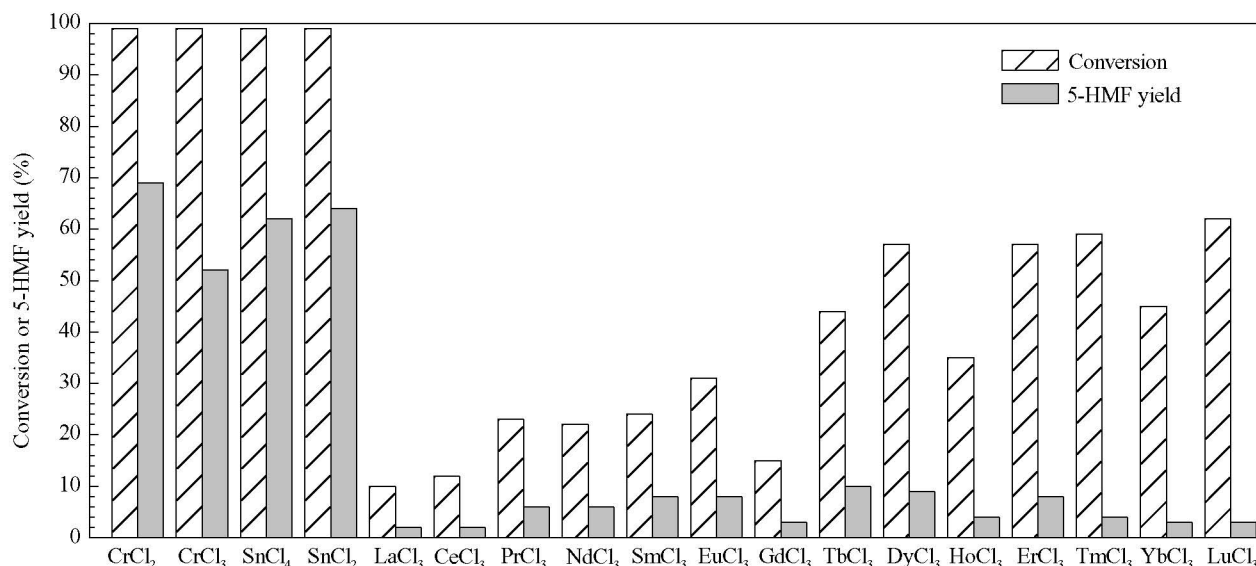


图 1 离子液体[C₂MIM]Br 中不同的金属氯化物催化葡萄糖制备 5-HMF

Fig. 1. Glucose to 5-HMF catalyzed by metal chlorides in [C₂MIM]Br at 100 °C for 3 h.

糖转化为 5-HMF 反应, 结果见图 1. 由图可见, 除了已报道的 CrCl₂ (5-HMF 收率 69%), CrCl₃ (5-HMF 收率 52%) 和 SnCl₄ (5-HMF 收率 63%), SnCl₂ (6 mol%) 也可催化葡萄糖转化为 5-HMF, 产率为 65%. 与 SnCl₄ 相似, SnCl₂ 是常见的 Lewis 酸, 并且也具有低毒和便宜等优点. 然而以其它金属氯化物为催化剂时, 5-HMF 收率仅在 3%~10%. 由此可见, 催化剂中金属阳离子在催化葡萄糖转化为 5-HMF 的反应中起到重要的作用, 而 Lewis 酸的酸性强弱对 5-HMF 产率的影响很小. 另外, 体系中少量的水对反应几乎没有影响^[7], 以 SnCl₄·5H₂O 代替 SnCl₄, 5-HMF 产率没有明显降低.

还可以看出, 除了 CrCl_n 和 SnCl_n 外, 一些镧系金属氯化物也可催化葡萄糖转化为 5-HMF, 但其收率均不超过 10%, 与 Ståhlberg 等^[28]的结果一致. 反应结束后, 向反应体系中加入水, 有大量的黑色不溶物 (胡敏素) 产生^[30]. 5-HMF 收率不高的原因可能是由于 5-HMF 在反应条件下降解为乙酰丙酸和甲酸, 或自聚生成胡敏素, 以及反应中间体自聚产生胡敏素^[31]. 本文分别以 5-HMF 或 5-HMF 和葡萄糖混合物为原料, 进行反应 3 h (其他反应条件不变), 5-HMF 回收率均高于 95%. 由此可见, 该反应体系中 5-HMF 不会发生自降解或自聚反应, 它在该离子液体中能够稳定存在, 因此 5-HMF 收率不高主要是反应中间体自聚所致. 本文又将葡萄糖与离子液体混合, 于

100 °C 保持 3 h, 发现没有胡敏素生成. 这表明, 在反应体系中, 镧系金属氯化物不仅可催化葡萄糖转化为 5-HMF, 还可催化反应中间体自聚反应.

2.2 果糖转化为 5-HMF

表 1 为在离子液体[C₂MIM]Br 中各种金属氯化物催化果糖制 5-HMF 反应结果. 为了比较, 本文选择了与葡萄糖转化反应相同的反应条件. 可以看出, Lewis 酸的酸性越强, 其催化反应得到的 5-HMF 产率越高. 例如, 以 FeCl₃ 为催化剂时, 5-HMF 的产率为 84%, 而以 FeCl₂ 为催化剂时仅为 7%; 分别以 CuCl₂ 和 CuCl 为催化剂时, 5-HMF 的产率分别为 81% 和 3%. 在镧系金属中, 即从镧到镨, 随着金属氯化物的酸性变强, 5-HMF 的产率越来越高, 特别是 ErCl₃, TmCl₃ 和 YbCl₃ 均表现出非常高的反应活性和选择性. 这与镧系金属氯化物可促进呋喃环生成的报道一致^[22]. 在二甲亚砜中, 镧系金属氯化物同样也可高收率地催化果糖脱水转化为 5-HMF^[4], 但在离子液体中其催化性能更高^[5].

2.3 催化剂阴离子对反应的影响

本文还考察了 Lewis 酸中阴离子对其催化葡萄糖和果糖转化为 5-HMF 反应的影响, 结果见表 2. 由表可见, 在葡萄糖转化反应中, 5-HMF 产率随着催化剂中阴离子 F⁻ < I⁻ < Br⁻ < Cl⁻ 越来越高; 而在果糖转化反应中, 5-HMF 产率随着 Lewis 酸中阴离子 F⁻ < Cl⁻ < Br⁻ < I⁻ 越来越高. 可见, SnF₂ 和 SnF₄ 在葡萄糖

表 1 离子液体[C₂MIM]Br 中不同的金属氯化物催化果糖制备 5-HMFTable 1 Fructose into 5-HMF catalyzed by metal chlorides catalyzed fructose into in [C₂MIM]Br

Catalyst	Conversion (%)	5-HMF yield (%)	Selectivity (%)
AlCl ₃ ·6H ₂ O	99	82	83
CrCl ₂	99	70	71
CrCl ₃ ·6H ₂ O	99	84	84
FeCl ₂	33	7	21
FeCl ₃	99	84	85
CuCl	32	3	8
CuCl ₂ ·2H ₂ O	99	81	82
RuCl ₃ ·3H ₂ O	99	89	90
RhCl ₃	99	90	90
SnCl ₂ ·H ₂ O	99	65	66
SnCl ₄ ·5H ₂ O	99	73	74
LaCl ₃ ·6H ₂ O	95	47	49
CeCl ₃ ·6H ₂ O	83	64	77
PrCl ₃ ·6H ₂ O	75	67	89
NdCl ₃ ·6H ₂ O	99	66	67
SmCl ₃ ·6H ₂ O	99	79	80
EuCl ₃ ·6H ₂ O	82	67	82
GdCl ₃ ·6H ₂ O	90	78	87
TbCl ₃ ·6H ₂ O	99	74	75
DyCl ₃ ·6H ₂ O	89	81	91
HoCl ₃ ·6H ₂ O	91	75	82
ErCl ₃ ·6H ₂ O	98	92	94
TmCl ₃ ·6H ₂ O	94	81	86
YbCl ₃ ·6H ₂ O	89	84	94
LuCl ₃ ·6H ₂ O	89	85	96
IrCl ₃	99	81	81
IrCl ₄	99	84	84

Reaction conditions: [C₂MIM]Br 0.5 g, fructose 50 mg, catalyst 6 mol% based on sugar, 100 °C, 3 h.

或果糖转化反应中,其催化活性都较低。另外,SnCl₂和SnCl₄在葡萄糖转化反应中都表现出较高的催化活性。在吡喃型葡萄糖转化为呋喃型果糖的过程中,催化剂中阴离子起配体作用^[16,24,27]。F⁻的强吸电子性、Br⁻和I⁻空间位阻以及金属离子自身Lewis酸性,都可能影响吡喃型葡萄糖到呋喃型果糖的转型,乃至影响反应产率。在果糖转化为5-HMF的过程中,不同阴离子的催化剂的酸性不同,从而导致5-HMF产率不同。由于SnI₂和SnI₄的Lewis酸酸性最强,所以得到的5-HMF产率最高。

2.4 离子液体对反应的影响

不同结构的离子液体性质不同,从而影响反应性能^[32]。因此,本文研究了离子液体阴离子和支链烷基碳链长度对葡萄糖和果糖转化为5-HMF的影响,结果见表3。由表可见,在SnCl₂或SnCl₄·5H₂O催化

表 2 离子液体[C₂MIM]Br 中 Lewis 酸中阴离子对其催化葡萄糖和果糖转化反应的影响Table 2 SnX₂ and SnX₄ (X = F, Cl, Br and I) catalyzed glucose and fructose into 5-HMF in [C₂MIM]Br

Catalyst	Sugar	Conversion (%)	5-HMF yield (%)	Selectivity (%)
SnF ₂	glucose	46	5	11
SnF ₄	glucose	78	34	43
SnCl ₂	glucose	99	65	66
SnCl ₄ ·5H ₂ O	glucose	99	63	64
SnBr ₂	glucose	78	48	61
SnBr ₄	glucose	91	50	55
SnI ₂	glucose	76	43	57
SnI ₄	glucose	80	34	43
SnF ₂	fructose	79	15	19
SnF ₄	fructose	99	68	68
SnCl ₂	fructose	99	65	66
SnCl ₄ ·5H ₂ O	fructose	99	73	74
SnBr ₂	fructose	99	78	78
SnBr ₄	fructose	99	86	86
SnI ₂	fructose	99	86	86
SnI ₄	fructose	99	86	86

Reaction conditions: [C₂MIM]Br 0.5 g, sugar 50 mg, catalyst 6 mol% based on sugar, 100 °C, 3 h.

葡萄糖转化为5-HMF的反应中,当离子液体侧链烷基的碳链数是偶数,且碳链长度越短,则5-HMF的产率越高。这是因为离子液体的碳链长度越短,其阳离子亲水性越强。研究表明,SnCl₂和SnCl₄催化葡萄糖转化为5-HMF的反应机理与CrCl₂相似^[27],即在反应中一分子催化剂首先与一分子离子液体作用形成复合物,然后再催化葡萄糖转化为5-HMF^[16]。这与铜系金属催化剂催化葡萄糖转化为5-HMF反应的机理截然不同^[28]。当以铜系金属氯化物为催化剂时,离子液体的侧链烷基越长,其阳离子亲水性越弱,得到的5-HMF的产率越高。当Lewis酸催化剂为FeCl₃和CuCl₂·2H₂O时,由于反应的产率很低,无法获得明显的规律。由表3可见,在果糖转化为5-HMF的反应中,离子液体的侧链烷基的碳链数越短,得到5-HMF产率越高。还可以发现,在催化葡萄糖或果糖转化为5-HMF的反应中,当离子液体阴离子是Br⁻时得到的5-HMF产率相对较高。综合考虑,[C₂MIM]Br是SnCl₂和SnCl₄·5H₂O催化葡萄糖和果糖转化为5-HMF反应较好的溶剂。

3 结论

Lewis酸催化葡萄糖转化为5-HMF的反应中,

表 3 离子液体结构对 Lewis 酸催化葡萄糖和果糖制备 5-HMF 的影响
Table 3 Lewis acids catalyzed glucose and fructose into 5-HMF in $[C_n\text{MIM}]X$ ($n=2\sim6$, $X=\text{Br}$ and Cl)

Ionic liquid	Catalyst	Glucose			Fructose		
		Conversion (%)	5-HMF yield (%)	Selectivity (%)	Conversion (%)	5-HMF yield (%)	Selectivity (%)
$[\text{C}_2\text{MIM}]\text{Br}$	SnCl_2	99	65	66	99	65	66
$[\text{C}_2\text{MIM}]\text{Br}$	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99	63	64	99	73	74
$[\text{C}_2\text{MIM}]\text{Br}$	FeCl_3	80	3	4	99	84	85
$[\text{C}_2\text{MIM}]\text{Br}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	70	4	5	99	81	82
$[\text{C}_3\text{MIM}]\text{Br}$	SnCl_2	85	52	62	99	74	74
$[\text{C}_3\text{MIM}]\text{Br}$	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	80	46	57	99	86	86
$[\text{C}_3\text{MIM}]\text{Br}$	FeCl_3	90	5	5	99	85	85
$[\text{C}_3\text{MIM}]\text{Br}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	90	6	6	99	84	84
$[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Br}$	SnCl_2	99	59	59	99	76	76
$[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Br}$	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	93	59	61	99	85	87
$[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Br}$	FeCl_3	86	6	7	99	76	76
$[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Br}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	85	6	7	99	82	82
$[\text{C}_5\text{MIM}]\text{Br}$	SnCl_2	77	31	40	99	53	53
$[\text{C}_5\text{MIM}]\text{Br}$	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	97	53	54	99	62	62
$[\text{C}_5\text{MIM}]\text{Br}$	FeCl_3	6	0	0	81	53	65
$[\text{C}_5\text{MIM}]\text{Br}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	15	0	0	99	73	74
$[\text{C}_6\text{MIM}]\text{Br}$	SnCl_2	77	30	37	99	52	52
$[\text{C}_6\text{MIM}]\text{Br}$	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	97	54	55	99	55	55
$[\text{C}_6\text{MIM}]\text{Br}$	FeCl_3	12	0	0	44	20	45
$[\text{C}_6\text{MIM}]\text{Br}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	15	0	0	25	8	32
$[\text{C}_3\text{MIM}]\text{Cl}$	SnCl_2	10	2	20	32	5	16
$[\text{C}_3\text{MIM}]\text{Cl}$	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	30	5	16	53	14	26
$[\text{C}_3\text{MIM}]\text{Cl}$	FeCl_3	16	0	0	18	9	50
$[\text{C}_3\text{MIM}]\text{Cl}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5	0	0	20	1	5
$[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}$	SnCl_2	58	14	22	99	37	37
$[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}$	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	51	25	49	99	59	59
$[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}$	FeCl_3	68	8	12	99	72	72
$[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	47	5	11	99	73	73

Reaction conditions: ionic liquids 0.5 g, sugar 50 mg, catalyst 6 mol% based on sugar, 100 °C, 3 h.

除了 CrCl_2 , CrCl_3 和 SnCl_4 外, SnCl_2 也具有较高的反应活性. 在葡萄糖转化为 5-HMF 的反应中, Lewis 酸催化剂首先催化吡喃型葡萄糖转化为呋喃型果糖, 再脱水生成 5-HMF. 在果糖转化为 5-HMF 的反应中, Lewis 酸酸性越强, 其催化反应得到的 5-HMF 产率越高. 铜系金属氯化物在催化果糖转化的反应中表现出较高的活性和选择性, 其中以 ErCl_3 为催化剂时 5-HMF 收率约达 90%. 另外, 离子液体的结构和 Lewis 酸的阴离子对反应影响较大. 综合考虑, $[\text{C}_2\text{MIM}]\text{Br}$ 更适合用作 SnCl_4 和 SnCl_2 催化葡萄糖和果糖转化为 5-HMF 反应的溶剂.

参 考 文 献

- Stöcker M. *Angew Chem, Int Ed*, 2008, **47**: 9200
- Chheda J N, Huber G W, Dumesic J A. *Angew Chem, Int Ed*, 2007, **46**: 7164
- Román-Leshkov Y, Chheda J N, Dumesic J A. *Science*, 2006, **312**: 1933
- Seri K, Inoue Y, Ishida H. *Chem Lett*, 2000: 22
- Halliday G A, Young R J, Grushin V V. *Org Lett*, 2003, **5**: 2003
- Yong G, Zhang Y G, Ying J Y. *Angew Chem, Int Ed*, 2008, **47**: 9345
- Qi X H, Watanabe M, Aida T M, Smith R L. *Green Chem*, 2009, **11**: 1327
- Chan J Y G, Zhang Y G. *ChemSusChem*, 2009, **2**: 731
- Asghari F S, Yoshida H. *Carbohydr Res*, 2006, **341**: 2379
- Asghari F S, Yoshida H. *Ind Eng Chem, Res*, 2006, **45**: 2163
- Bicker M, Hirth J, Vogel H. *Green Chem*, 2003, **5**: 280
- Chheda J N, Román-Leshkov Y, Dumesic J A. *Green Chem*, 2007, **9**: 342
- Yan H P, Yang Y, Tong D M, Xiang X, Hu Ch W. *Catal Commun*, 2009, **10**: 1558
- Hu S Q, Zhang Zh F, Zhou Y X, Han B X, Fan H L, Li W J, Song J L, Xie Y. *Green Chem*, 2008, **10**: 1280
- Hu S Q, Zhang Zh F, Zhou Y X, Song J L, Fan H L, Han B

- X. *Green Chem*, 2009, **11**: 873
- 16 Zhao H B, Holladay J E, Brown H, Zhang Z C. *Science*, 2007, **316**: 1597
- 17 Binder J B, Raines R T. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**: 1979
- 18 Nakamura Y, Morikawa S. *Bull Chem Soc Jpn*, 1980, **53**: 3705
- 19 Román-Leshkov Y, Barrett C J, Liu Zh Y, Dumesic J A. *Nature*, 2007, **447**: 982
- 20 Chheda J N, Dumesic J A. *Catal Today*, 2007, **123**: 59
- 21 Sievers C, Musin I, Marzioletti T, Olarte M B V, Agrawal P K, Jones C W. *ChemSusChem*, 2009, **2**: 665
- 22 Kobayashi S, Sugiura M, Kitagawa H, Lam W W L. *Chem Rev*, 2002, **102**: 2227
- 23 Lai L K, Zhang Y G. *ChemSusChem*, 2010, **3**: 1257
- 24 Pidko E A, Degirmenç V, van Santen R A, Hensen E J M. *Angew Chem, Int Ed*, 2010, **49**: 2530
- 25 吴树昌, 王春雷, 高勇军, 张少春, 马丁, 赵宗保. 催化学报 (Wu Sh Ch, Wang Ch L, Gao Y J, Zhang Sh Ch, Ma D, Zhao Z B. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 1157
- 26 Li Ch Z, Zhang Z H, Zhao Z B. *Tetrahedron Lett*, 2009, **50**: 5403
- 27 Hu S Q, Zhang Zh F, Song J L, Zhou Y X, Han B X. *Green Chem*, 2009, **11**: 1746
- 28 Ståhlberg T, Sørensen M G, Riisager A. *Green Chem*, 2010, **12**: 321
- 29 Li Ch Z, Wang Q, Zhao Z B. *Green Chem*, 2008, **10**: 177
- 30 Qi X H, Watanabe M, Aida T M, Smith R L. *ChemSusChem*, 2009, **2**: 944
- 31 Lewkowsky J. *Arkivoc*, 2001, **2**: 17
- 32 Zhang Z C. *Adv Catal*, 2006, **49**: 153