

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРОИЗВОДНЫЕ ФУРФУРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

© Пашаева Зиарат Наги гызы (а), Ибрагимова Миннавар Джафар гызы (b),
Абдуллаева Фахрия Магомед гызы (с), Алиева Айсель Вагиф гызы (d),

- (а) Институт Нефтехимических процессов, Азербайджан, г. Баку; к.х.н., вед. н.с. лаборатории «Функциональные олигомеры», ziyarechem@gmail.com
(b) Институт Нефтехимических процессов, Азербайджан, г. Баку; д.х.н., профессор, зав. лаб. «Функциональные олигомеры» и зав. сектора «Мономеры, олигомеры и катализ»
(с) Институт Нефтехимических процессов, Азербайджан, г. Баку; к.х.н., вед. н.с. лаборатории «Функциональные олигомеры»
(d) Институт Нефтехимических процессов, Азербайджан, г. Баку; магистр лаборатории «Технологии нефтехимических процессов»

Аннотация. В представленной статье показаны результаты научных исследований в области изучения реакции превращения целлюлозы в производные фурфурола в присутствии ионных жидкостей. Эффективное преобразование возобновляемой биомассы в химические вещества с добавленной стоимостью и биотопливо рассматривается как альтернативный путь снижения нашей высокой зависимости от ископаемых ресурсов и связанных с этим экологических проблем. Известно, что для растворения целлюлозы наиболее подходящими растворителями являются ионные жидкости, поскольку она практически не растворяется в воде и ряде других органических растворителях. С этой целью поиск новых альтернативных ионных жидкостей для растворения целлюлозы, определение оптимальных условий этого процесса и превращение целлюлозы в многообещающий химический продукт – фурфурол и его производные является ключевой задачей на современном этапе для нефтеперерабатывающей промышленности и тонкого органического синтеза в целом. В этой работе освещаются последние достижения в области реакции превращения целлюлозы в производные фурфурола. Показаны основные ионные жидкости, применяемые для осуществления этой задачи, а изучены факторы, оказывающие влияние на выход и селективность процесса.

Ключевые слова: ионные жидкости, целлюлоза, модификация целлюлозы, фурфурол и его производные, растворение.

STUDY OF THE REACTION OF THE CONVERSION OF CELLULOSE INTO FURFURAL DERIVATIVES IN THE PRESENCE IONIC LIQUIDS

© Pashayeva Ziarat Nagi (a), Ibragimova Minnavar Jafa (b),
Abdullaeva Fakhriya Magomed (c), Aliyeva Aysel Vagif (d)

- (a) Institute of Petrochemical Processes, Azerbaijan, Baku; Ph.D. in Chemistry, ved. n. s . laboratories "Functional oligomers"
- (b) Institute of Petrochemical Processes, Azerbaijan, Baku; Doctor of Chemistry, Professor, Head of lab. "Functional oligomers" and head of sector "Monomers, oligomers and catalysis"
- (c) Institute of Petrochemical Processes, Azerbaijan, Baku; Ph.D. researcher laboratories "Functional oligomers"
- (d) Institute of Petrochemical Processes, Azerbaijan, Baku; Master of the Laboratory "Technologies of Petrochemical Processes"

Abstract. This article presents the results of scientific research in the field of studying the reaction of converting cellulose to furfural derivatives in the presence of ionic liquids. Efficient conversion of renewable biomass into value-added chemicals and biofuels is seen as an alternative way to reduce our high dependence on fossil resources and the associated environmental problems. . It is known that ionic liquids are the most suitable solvents for dissolving cellulose, since it is practically insoluble in water and a number of other organic solvents. To this end, the search for new alternative ionic liquids for dissolving cellulose, determining the optimal conditions for this process, and converting cellulose into a versatile chemical product, furfural and its derivatives, is a key task at the present stage for the oil refining industry and fine organic synthesis in general. This paper highlights recent advances in the reaction of the conversion of cellulose into furfural derivatives. The main ionic liquids used to accomplish this task are shown, and the factors influencing the yield and selectivity of the process are studied.

Key words: ionic liquids, cellulose, cellulose modification, furfural and its derivatives, dissolution.

Фурфурол представляет собой высококипящую жидкость с запахом свежего миндаля.

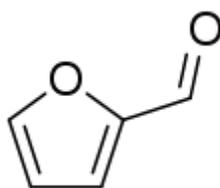


Рис. 1. Фурфурол

Фурфурол применяют на нефтехимических предприятиях как растворитель для экстракции диенов (используемых для производства синтетической резины) из смеси углеводородов. Фурфурол и фурфуриловый спирт могут быть использованы вместе или по отдельности для получения твёрдых смол по реакции с фенолом и ацетоном, или с мочевиной. Такие смолы используются в производстве стекловолокна, некоторых деталей самолётов, и автомобильных тормозов. Кроме того, фурфурол является доступным веществом, вследствие чего широко используется в качестве исходного соединения для получения различных производных фурана. Из фурфурола получают непосредственно фуран, служащий, в

свою очередь, сырьём для получения важного апротонного растворителя — тетрагидрофурана. Кроме того, фурфурол служит исходным сырьём для получения антимикробных препаратов группы нитрофуранов, таких как фурацилин и подобные

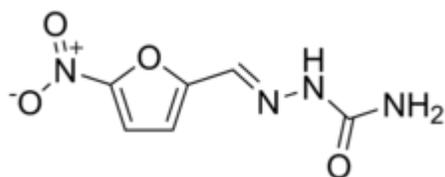


Рис. 2. Фурацилин (нитрофурал)

Из основных производных фурфурола особо следует отметить его гидроксиметильное производное- гидроксиметилфурфурол. В последнее время в научной литературе имеются сообщения о возможности применения его в качестве альтернативного топлива.

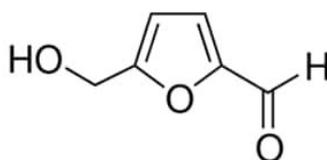


Рис. 3. 5-гидроксиметилфурфурол

Одним из удобных и эффективных методов получения этого соединения является метод, основанный на применении целлюлозы в качестве исходного и биовозобновляемого сырья. В литературе имеются многочисленные сообщения, посвященные исследованиям в этой области. Так, в работе [1] исследован синтез 5-гидроксиметилфурфурола (ГМФ) из целлюлозы посредством двухстадийного процесса. Чтобы оптимизировать условия реакции, сначала проводили раздельную конверсию целлюлозы и глюкозы в тетрагидрофуране (ТГФ) и N, N-диметилформамиде (ДМФ) посредством одностадийного процесса с использованием фосфовольфрямовой кислоты (ФВК) в качестве катализатора. Затем проводили прямое превращение целлюлозы в ГМФ посредством двухстадийного процесса. Первую и вторую стадию проводили в ТГФ и смеси растворителей, состоящей из ТГФ/ДМФА соответственно. Целлюлозу превращали в ГМФ и глюкозу на первой стадии в ТГФ. Затем на второй стадии как целлюлозу, так и образовавшуюся глюкозу превращали в ГМФ. Превращение целлюлозы в ГМФ и глюкозу значительно улучшилось благодаря двухстадийному процессу. а общий выход ГМФ и глюкозы увеличился с 52,1 до 97,0%. Также был предложен возможный механизм образования ГМФ из целлюлозы посредством двухстадийного процесса.

Эффективное преобразование возобновляемой биомассы в химические вещества с добавленной стоимостью и биотопливо рассматривается как альтернативный путь снижения нашей высокой зависимости от ископаемых ресурсов и связанных с этим экологических проблем [2]. В этом контексте химические вещества платформы фурфурола и леволиновой кислоты (LA) на основе биомассы часто используются для синтеза различных ценных химических веществ и биотоплива. В этом обзоре обобщаются и сравниваются механизм реакции и каталитическая система, разработанные для получения фурфурола и леволиновой кислоты. Особое внимание уделяется различным каталитическим системам для синтеза

фурфурола и левулиновой кислоты. Также наблюдаются соответствующие вызовы и перспективы.

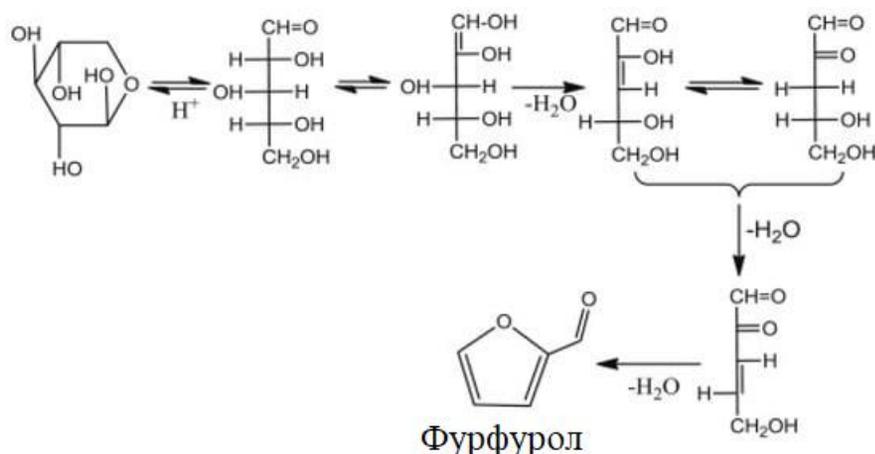


Рис. 4. Фурфул

Преобразование сырой биомассы в C₅-сахара и фурфурол было продемонстрировано однореакторным методом с использованием кислотных ионных жидкостей Бренстеда (КИЖБ) без каких-либо минеральных кислот или галогенидов металлов [3]. Различные КИЖБ были синтезированы и охарактеризованы с использованием ЯМР, FT-IR, TGA и микроэлементного анализа и использовались в качестве катализатора для преобразования сырой биомассы. Чрезвычайно высокий выход (т.е. 88%) сахаров C₅ из багассы может быть получен с использованием гидросульфата 1-метил-3(3-сульфопропил) имидазолия ([C₃SO₃HMIM] [HSO₄]) катализатора КИЖБ в водной среде. Точно так же [C₃SO₃HMIM] [HSO₄] BAIL также превращает древесину багассы (*Bagāssa guianēnsis*) в фурфурол с очень высоким выходом (73%) в однореакторном методе с использованием двухфазной системы растворителей вода/толуол.

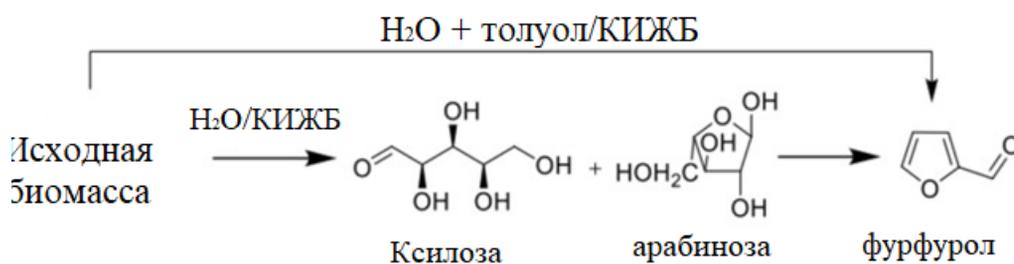


Рис. 5. H₂O + толуол / КИЖБ

В работе [4] образцы SBA-15 с включением алюминия (xAl/SBA-15) были успешно получены методом «атомной имплантации». Образцы были охарактеризованы с помощью рентгеновской дифракционной спектроскопии (XRD), просвечивающей электронной микроскопии (TEM), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), изотерм адсорбции-десорбции N₂ (BET) и температурно-программированной десорбции (NH₃-ТПД). В этом катализаторе частицы оксидов металлов были сильно диспергированы на поверхности SBA-15 и существовали в виде изолированных атомов. Показано, что включение

Al приводит к образованию средних и сильных кислотных центров. Каталитическую активность и селективность тестировали в мягком гидротермическом процессе разложения хлопковой целлюлозы до 5-гидроксиметилфурфуrolа (5-ГМФ). Были достигнуты конверсия целлюлозы 68,5% и селективность по 5-НMF 62,1% через 2 ч реакции при 170°C. Очень высокий выход 5-НMF (42,57%), полученный в этой статье, намного выше, чем сообщалось в литературе.

В качестве одного из основных компонентов лигноцеллюлозной биомассы гемицеллюлоза является многообещающей альтернативой для замены ограниченных ископаемых ресурсов для производства фурфуrolа, сохраняя таким образом высокую атомную эффективность. Однако сложная структура гемицеллюлозы и взаимодействие между двумя другими компонентами лигноцеллюлозной биомассы (целлюлозой и лигнином) затрудняют эффективное использование природной структуры гемицеллюлозы. В работе [5] представлен обзор производства фурфуrolа непосредственно из гемицеллюлозы в лигноцеллюлозной биомассе с особым акцентом на достижение эффективного использования гемицеллюлозы, которое включает селективное растворение гемицеллюлозы из лигноцеллюлозной биомассы и селективное образование фурфуrolа из производных гемицеллюлозы. При этом сохраняются структуры целлюлозы и лигнина, которые можно утилизировать отдельно. Растворители и катализаторы считаются двумя основными факторами в этом процессе повышения ценности гемицеллюлозы.

Отмечается [6], что лигноцеллюлоза признана идеальным сырьем для биопереработки, поскольку она может быть преобразована в биотопливо и продукты с добавленной стоимостью с помощью ряда химических способов. Фурфуrol, химическое вещество на биологической основе, получаемое из лигноцеллюлозной биомассы, было признано очень универсальной альтернативой ископаемому топливу. Глубокие эвтектические растворители (DES) — это новые «зеленые» растворители, которые используются в качестве экологически чистых и дешевых альтернатив традиционным органическим растворителям и ионным жидкостям (ILs) с такими преимуществами, как низкая стоимость, низкая токсичность и способность к биологическому разложению, а также зарекомендовали себя как эффективная среда для синтеза химических веществ, полученных из биомассы. В этом обзоре обобщены последние достижения в области превращения углеводов в фурфуrol в системах растворителей DES, которые в основном сосредоточены на эффекте добавления различных катализаторов в систему DES, включая галогениды металлов, воду, твердый кислотный катализатор и некоторые оксиды при производстве фурфуrolа. Кроме того, в этом обзоре также обсуждаются проблемы и перспективы синтеза фурфуrolа с помощью DES в системах биопереработки.

Преобразование целлюлозы из возобновляемой биомассы в ключевое химическое вещество - 5-гидроксиметилфурфуrol (ГМФ), имеет фундаментальное значение для производства многочисленных биопродуктов и биотоплива [7]. Для этого процесса были разработаны различные кислотные катализаторы; однако большинство систем имеют низкую эффективность и плохую устойчивость. Авторы работы сообщают о бескислотной конверсии целлюлозы в ГМФ в двухфазной системе тетрагидрофуран/концентрированная морская вода. Выход ГИФ достиг 48,6%, и эта система имеет отличную возможность повторного использования и устойчивость. Авторы обнаружили, что хлоридионы (Cl^-) могут способствовать изомеризации глюкозы через 1,2-гидридный путь сдвига и ускорять дегидратацию

фруктозы, тем самым стимулируя селективное образование ГМФ. Эта простая система способна преобразовывать сырую биомассу в фурфурол и ГМФ, а остатки лигнина превращать в полезные алканы посредством последовательной каталитической модернизации, прокладывая новый экономически выгодный путь для полной валоризации лигноцеллюлозной биомассы.

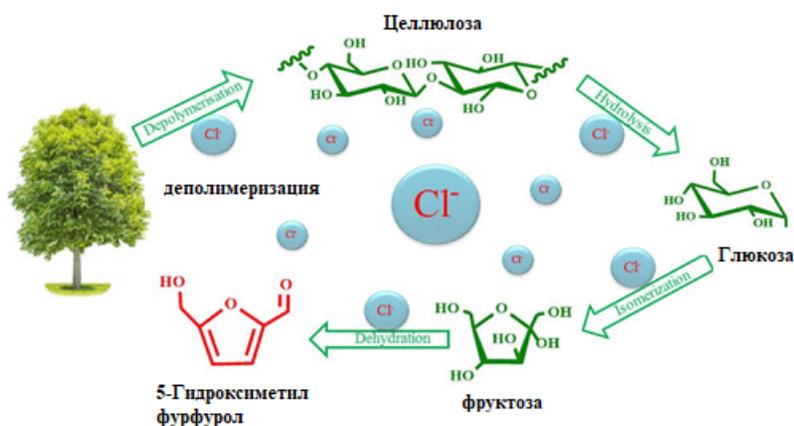


Рис. 6. Преобразование целлюлозы

В патенте [8] предложен способ химической конверсии целлюлозы, выделенной из ароматической отработанной биомассы, в гидроксиметилфурфурол с использованием экологически чистой и экономичной системы жидкостей с извлекаемыми и повторно используемыми твердыми индионовыми катализаторами и гибридными катализаторами цеолит-фосфолибденовая кислота. Настоящее изобретение дополнительно относится к получению эффективного гибридного катализатора, т.е. катализатора цеолит-фосфолибденовая кислота для синтеза ГМФ. Селективность и выход ГМФ почти удваиваются в гибридном катализаторе цеолит-фосфолибденовая кислота по сравнению с отдельными катализаторами (цеолит или фосфорно-молибденовая кислота) или комбинацией катализаторов, т.е. цеолит и фосфорно-молибденовая кислота.

Гидроксиметилфурфурол (ГМФ) и фурфурол являются многообещающими химическими веществами для создания биоэкономики [9]. Важным шагом в этом направлении является разработка недорогой каталитической системы для преобразования целлюлозной биомассы в эти химические вещества. Сульфат железа — распространенная, дешевая и нетоксичная кислота Льюиса, которая используется для катализа таких реакций, как деполимеризация древесины. В этой работе сульфат железа использовался для облегчения производства ГМФ и фурфурола из целлюлозы лиственных и хвойных пород. Было обнаружено, что для целлюлозы из твердой древесины использование только сульфата железа дает максимальный выход ГМФ 31,6 мол.%. Добавление ионной жидкости [BMIM]Cl или HCl в качестве сокатализаторов не приводило к увеличению полученных выходов. Однако предыдущая стадия декатионирования привела к выходу ГМФ 50,4 мол.%. Целлюлозу из хвойной древесины было труднее деполимеризовать, чем из твердой древесины, с выходом 28,7%, полученным при использовании только сульфата железа. Максимальный выход ГМФ из

древесины хвойных пород, 37,9 мол. %, был получен при использовании комбинации сульфата железа и разбавленной HCl. Таким образом, был сделан вывод, что сульфат железа является перспективным катализатором синтеза ГМФ из целлюлозной биомассы.

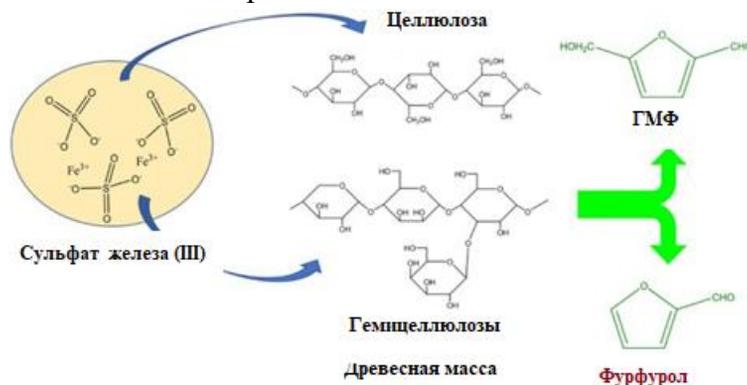


Рис. 7. Синтеза ГМФ из целлюлозной биомассы

Показано [10], что 5-(хлорметил) фурфурол (СМФ) представляет собой молекулу платформы, полученную из углеводов, которая набирает обороты в качестве более практичной альтернативы 5-(гидроксиметил)фурфурулу (НМФ). Эта перспектива представляет хемокаталитический подход к биоочистке как движущую силу разработки многофункциональных химических платформ. Основное преимущество СМФ перед НМФ заключается в том, что его можно производить с высоким выходом в мягких условиях непосредственно из сырой биомассы. Его стабильность и гидрофобность заметно облегчают выделение. СМФ также является предшественником левулиновой кислоты (LА), еще одного универсального промежуточного продукта на биологической основе. Обсуждается логистика производства СМФ, включая материалы реактора, обработку и управление HCl, побочные продукты и судьбу побочных компонентов биомассы (гемицеллюлозы, липидов, белков, лигнина). Примеры коммерческих рынков, которые можно разблокировать путем синтетического манипулирования СМФ, разбиты на два производных множества, фурановые и левулиновые, которые распределены по трем семействам продуктов: возобновляемые мономеры, топливо и специальные химикаты. Представлены избранные примеры путей получения этих продуктов на основе СМФ и LА. Наконец, предлагается модель интеграции процесса СМФ в практику биопереработки.

Исследовано совместное производство 5-гидроксиметилфурфуурола (5-ГМФ) и фурфуурола (ФУР) путем прямого гидролиза [11]. Для этой цели предложен аналог холоцеллюлозы, состоящий из целлюлозы и гемицеллюлозы. Эффекты количества катализатора, типа и количества растворителя, температуры и времени реакции с использованием сульфаминовой кислоты с двойными активными центрами в качестве катализатора также были изучены. Выходы 5-НМФ и FUR составили 37,2% и 62,0% при объемном отношении γ -валеролактона к воде 25:1 при 180°C в течение 3 часов. Преобразование холоцеллюлозы кукурузного початка и холоцеллюлозу пшеничной соломы в фурфууроловые соединения затем проводили при одинаковых условиях. Выходы 5-НМФ составили 26,6% и 28,5%, а выходы FUR – 34,5% и 26,1% соответственно. Возможный механизм совместного производства 5-НМФ

и FUR из холоцеллюлозы был предложен авторами работы. Считается, что существует синергетический эффект между гидролизом целлюлозы и гемицеллюлозы при превращении голоцеллюлозы.

В работе [12] полученный на основе целлюлозы 5-(хлорметил) фурфурол (СМФ) превращается в δ -аминолевулиновую кислоту (АЛК) в три химических этапа, включающих превращение в 5-(азидометил) фурфурол, фотоокисление и каталитическое гидрирование с общим выходом 68%. δ -Аминолевулиновая кислота является натуральным продуктом с важными агрохимическими и фармацевтическими свойствами.

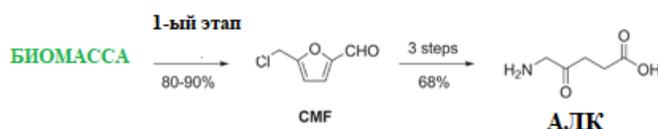


Рис. 8. Фурфурол (СМФ)

Сообщается [13], что 5-Гидроксиметилфурфурол (ГМФ), соединение, которое можно синтезировать из целлюлозы, привлек значительное внимание, потому что он может быть преобразован в различные химические продукты. Хотя различные способы прямого превращения целлюлозы в ГМФ с использованием специальных растворителей и катализаторов, нежелательны с точки зрения зеленой устойчивой химии и затрат на производство. В этой работе авторы сообщают о прямом превращении целлюлозы в ГМФ с использованием насыщенного пара, т. е. воды, как экологически безопасный метод. Авторы исследовали влияние молекулярной массы целлюлозы и количества добавленной воды на выходы глюкозы и ГМФ при использовании системы. Выходы глюкозы и ГМФ были улучшены за счет использования низкомолекулярной целлюлозы. Сырье и количество добавленной воды были важны для максимизации выхода ГМФ. Баланс гидролиза и обезвоживания контролировали путем оптимизации количества добавляемой воды, с максимальным выходом ГМФ 21%. Это исследование показывает, что насыщенный пар имеет большую возможность применения для прямой конверсии целлюлозы в ГМФ.

5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ) был получен каталитическим способом из целлюлозы с использованием в качестве сырья целлюлозы из шелухи хлопкового семени [14]. Для получения целлюлозы были использованы метод растворения в щелочи и метод растворения в кислоте. Было исследовано влияние растворителя и различных катализаторов на синтез и стабильность 5-ГМФ. Результаты показали, что продукт целлюлозы, полученный методом растворения в кислоте, в котором целлюлоза содержит около 97%–99% (масс.) ворса, имеет высокую чистоту. Целлюлоза обладает хорошей термической стабильностью в диапазоне от 100°C до 200°C. Выход 5-ГМФ может достигать 39,7% и 41,6% при катализе $\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$ и CuCl_2 , что согласуется со стабильностью 5-ГМФ в растворах $\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$ и CuCl_2 . Стабильность полученного 5-ГМФ (S) в воде, метиловом спирте и диметилсульфоксиде (DSMO) соответствует порядку $S(\text{DSMO}) > S(\text{CH}_3\text{OH}) > S(\text{H}_2\text{O})$.

В работе [15] фурфурол получали с высокими выходами (75 %) по реакции ксилозы в двухфазной среде вода–тетрагидрофуран, содержащей $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ и NaCl , при микроволновом нагреве при 140°C. Профиль реакции показал образование ксилулозы в качестве промежуточного продукта на пути к продукту дегидратации (фурфурол). Реакция в этих

условиях завершалась за 45 мин. Водная фаза, содержащая $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ и NaCl можно повторно использовать несколько раз (> 5) без какой-либо потери активности или селективности в отношении фурфурола. Расширение этой двухфазной реакционной системы за счет включения ксилана в качестве исходного материала позволило получить фурфурол с выходом 64%. Использование кукурузной соломы, сосны, проса и тополя дало фурфурол с выходом 55, 38, 56 и 64 % соответственно при 160°C . Хотя $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ не влиял на конверсию кристаллической целлюлозы, были отмечены умеренные выходы побочного продукта 5-гидроксиметилфурфуrolа (ГМФ). Наибольший выход ГМФ 42 % получен из древесины сосны. Совместное производство ГМФ и фурфурола из биомассы было связано с ослаблением целлюлозной сети в биомассе в результате гидролиза гемицеллюлозы. Многофункциональность $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (гидролиз гемицеллюлозы, изомеризация ксиланов и дегидратация ксиланов) в сочетании с простотой переработки делают его привлекательным кандидатом/катализатором для селективного синтеза фурфурола из различного сырья биомассы.

Анализ результатов представленных исследований показывает, что работы в области превращения целлюлозы и подобной биомассы в производные фурфурола в присутствии ионных жидкостей не теряют своей актуальности и количество исследований в этой области ежегодно возрастает. В связи с этим создаются хорошие перспективы для проведения исследований в этой области, а именно поиску новых эффективных ионных жидкостей для процесса растворения целлюлозы, нахождению высокоселективных катализаторов для трансформации целлюлозы в производные фурфурола.

Отметим, что подобные исследования уже в течение нескольких последних лет проводятся в лаборатории «Функциональные олигомеры» Института Нефтехимических процессов [16,17]. В наших исследованиях в качестве растворителя использовали ионную жидкость на основе N-метилпирролидона и уксусной кислоты. Процесс растворения целлюлозы в полученной ионной жидкости проводили при температуре $80-100^\circ\text{C}$ в течение 24-х ч. при различных концентрациях растворов целлюлозы (1-20 %). В этих условиях в указанной ионной жидкости степень растворения целлюлозы составила 30 %.

Процесс синтеза ионной жидкости указанного состава осуществлен реакцией взаимодействия соответствующей кислоты и аминного компонента при их молярном отношении по методике [18]. Реакция проводилась в трехгорлой колбе снабженной мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником в инертной среде при температуре $60-70^\circ\text{C}$ и времени реакции 1,5 часа. Реакция протекает экзотермично и с целью предотвращения резкого увеличения температуры в реакционной среде уксусная кислота к N-метилпирролидону добавляется постепенно при перемешивании. По окончании реакции полученную реакционную смесь подвергали перегонке при атмосферном давлении в среде инертного газа. Выделена фракция с температурой кипения до 206°C , состоящая из остаточной части исходных реагентов, в частности уксусной кислоты и N-метилпирролидона. Фракция с температурой кипения выше 135°C является ионной жидкостью. При найденных оптимальных условиях выход ионной жидкости составлял 96,8%(масс).

Реакция протекает по схеме:

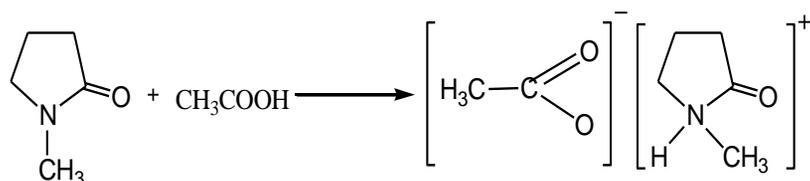


Рис.9. Процесс синтеза ионной жидкости

Структура синтезированных ионных жидкостей установлено методами ИК- и ЯМР спектроскопии. ИК-спектры образцов регистрировали на ИК-Фурье спектрометре ALPNA (фирма BRUKER Германия) в диапазоне чисел 600-4000см⁻¹, а ЯМР- спектры образцов снимались в спектрометре марки “Bruker-300” (AFR) при частоте 300 и 75 Гц.

Полученную ионную жидкость предложили в качестве растворителя целлюлозы в процессе превращения последней в фурфурольное производное.

ЛИТЕРАТУРА

1. Guozhi F., Wang Y., Zongxiao H., Juntao Y. Synthesis of 5-hydroxymethyl furfural from cellulose via a two-step process in polar aprotic solvent // Carbohydrate Polymer. 2018. Vol. 200. N 15. Pp. 529-636.
2. Jiang Z., Hu D., Zhao Z., Zixiao Z. Mini-Review on the Synthesis of Furfural and Levulinic Acid from Lignocellulosic Biomass // Processes. 2021. Vol. 9. N 7. Pp. 1234-1241
3. Matsagai B., Hossain Sh., Tofazzal I., Alamri H. Direct Production of Furfural in One-pot Fashion from Raw Biomass Using Brønsted Acidic Ionic Liquids // Scientific Reports. 2017. Vol. 7. Pp. 13508-13513.
4. Pham S-T., Nguyen M.B., Giang H.L., Trang T.T. Cellulose Conversion to 5 Hydroxymethyl Furfural (5-HMF) Using Al-Incorporated SBA-15 as Highly Efficient Catalyst // Journal of Chemistry. 2019. N 3. Pp. 621-627.
5. Yiping L., Zheng L., Xiaoling L., Jiajun F. The production of furfural directly from hem-cellulose in lignocellulosic biomass: A review // Catalysis Today. 2019. Vol. 319. N 1 Pp. 14-24.
6. Zhang X., Peng X., Qinfang L., Haiyan X. Recent Advances in the Catalytic Conversion of Biomass to Furfural in Deep Eutectic Solvents // Frontiers in Chemistry. 2022. Vol. 10. N 5. Pp. 13-34.
7. Xiangcheng L., Zhang Y., Qineng X., Peng K. Acid-Free Conversion of Cellulose to 5-(Hydroxymethyl) furfural Catalyzed by Hot Seawater // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. Vol. 57. N 10. Pp. 3545-3553.
8. Pat. WO 2013102911A1. 2013. A process for chemical conversion of cellulose isolated from aromatic spent biomass to hydroxymethyl furfural / Kumar P., Nannaware D., Rajasekharan R. /
9. Mukherjee A., Portillo-Perez G., Dumont M-J. Synthesis of hydroxymethylfurfural and furfural from hardwood and softwood pulp using ferric sulphate as catalyst // Frontiers of Chemical Science and Engineering. 2019. Vol. 13. Pp. 531-542.
10. Mascal M. 5-(Chloromethyl) furfural (CMF): A Platform for Transforming Cellulose into Commercial Products // ACS Sustainable Chem. Eng. 2019. Vol. 7. N 6. Pp. 5588-5601.
11. Yushan L., Qiao H., Peng O., Wenbai C. Directional synthesis of furfural compounds from holocellulose catalyzed by sulfamic acid // Cellulose. 2021. Vol. 28. Pp. 8343-8354.
12. Mascal M., Dutta S. Synthesis of the natural herbicide δ -aminolevulinic acid from cellulose-derived 5-(chloromethyl)furfural // Green Chemistry. 2011. Vol. 13. N 1. Pp. 40-41.

13. Yoshida S., Matsushima K., Joboji T. Direct Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) from Cellulose using Saturated Steam // MATEC Web of Conference. 2021. Vol. 333. Pp. 5007-5012.
14. Zhenhong G., Weiliang T., Zhang K., Chen M. Preparation of Cellulose and Synthesis of 5-Hydroxymethyl Furfural from agricultural waste cottonseed hull // Applied Engineering in Agriculture. 2016. Vol. 32. N 5. Pp. 661-667.
15. Yang Y., Chang W., Mahdi A. Synthesis of Furfural from Xylose, Xylan, and Biomass Using $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ in Biphasic Media via Xylose Isomerization to Xylulose // ChemSusChem. 2012. Vol. 5. N 2. Pp. 405-410.
16. Пашаева З.Н. Применение хиральных ионных жидкостей в органическом синтезе // Вестник Башкирского Государственного Педагогического Университета. 2021. № 4. С. 116-124.
17. Пашаева З.Н. Ионные жидкости на основе (-)-ментола // Вестник Башкирского Государственного Педагогического Университета. 2022. № 1. С. 146-152.
18. Ибрагимова М.Д., Нагиев В.А., Пашаева З.Н., Сеидова С.А., Абдуллаева Ф.М., Ахмедбекова С.Ф., Абдуллаева Х.А. Синтез ионных жидкостей на основе муравьиной и уксусной кислоты и физико-химические методы их исследования // Qafqaz Universiteti. 2016. №1. С. 101-107.

REFERENCES

1. Guozhi F., Wang Y., Zongxiao H., Juntao Y. Synthesis of 5-hydroxymethyl furfural from cellulose via a two-step process in polar aprotic solvent // Carbohydrate Polymer. 2018. Vol. 200. N 15. Pp. 529-636.
2. Jiang Z., Hu D., Zhao Z., Zixiao Z. Mini-Review on the Synthesis of Furfural and Levulinic Acid from Lignocellulosic Biomass // Processes. 2021. Vol. 9. N 7. Pp. 1234-1241
3. Matsagai B., Hossain Sh., Tofazzal I., Alamri H. Direct Production of Furfural in One-pot Fashion from Raw Biomass Using Brønsted Acidic Ionic Liquids // Scientific Reports. 2017. Vol. 7. Pp. 13508-13513.
4. Pham S-T., Nguyen M.B., Giang H.L., Trang T.T. Cellulose Conversion to 5 Hydroxymethyl Furfural (5-HMF) Using Al-Incorporated SBA-15 as Highly Efficient Catalyst // Journal of Chemistry. 2019. N 3. Pp. 621-627.
5. Yiping L., Zheng L., Xiaoling L., Jiajun F. The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: A review // Catalysis Today. 2019. Vol. 319. N 1 Pp. 14-24.
6. Zhang X., Peng X., Qinfang L., Haiyan X. Recent Advances in the Catalytic Conversion of Biomass to Furfural in Deep Eutectic Solvents // Frontiers in Chemistry. 2022. Vol. 10. N 5. Pp. 13-34.
7. Xiangcheng L., Zhang Y., Qineng X., Peng K. Acid-Free Conversion of Cellulose to 5-(Hydroxymethyl) furfural Catalyzed by Hot Seawater // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. Vol. 57. N 10. Pp. 3545-3553.
8. Pat. WO 2013102911A1. 2013. A process for chemical conversion of cellulose isolated from aromatic spent biomass to hydroxymethyl furfural / Kumar P., Nannaware D., Rajasekharan R. /

9. Mukherjee A., Portillo-Perez G., Dumont M.-J. Synthesis of hydroxymethylfurfural and furfural from hardwood and softwood pulp using ferric sulphate as catalyst // *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. 2019. Vol. 13. Pp. 531-542.
10. Mascal M. 5-(Chloromethyl) furfural (CMF): A Platform for Transforming Cellulose into Commercial Products // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019. Vol. 7. N 6. Pp. 5588-5601.
11. Yushan L., Qiao H., Peng O., Wenbai C. Directional synthesis of furfural compounds from holocellulose catalyzed by sulfamic acid // *Cellulose*. 2021. Vol. 28. Pp. 8343-8354.
12. Mascal M., Dutta S. Synthesis of the natural herbicide δ -aminolevulinic acid from cellulose-derived 5-(chloromethyl)furfural // *Green Chemistry*. 2011. Vol. 13. N 1. Pp. 40-41.
13. Yoshida S., Matsushima K., Joboji T. Direct Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) from Cellulose using Saturated Steam // *MATEC Web of Conference*. 2021. Vol. 333. Pp. 5007-5012.
14. Zhenhong G., Weiliang T., Zhang K., Chen M. Preparation of Cellulose and Synthesis of 5-Hydroxymethyl Furfural from agricultural waste cottonseed hull // *Applied Engineering in Agriculture*. 2016. Vol. 32. N 5. Pp. 661-667.
15. Yang Y., Chang W., Mahdi A. Synthesis of Furfural from Xylose, Xylan, and Biomass Using $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in Biphasic Media via Xylose Isomerization to Xylulose // *ChemSusChem*. 2012. Vol. 5. N 2. Pp. 405-410.
16. Pashayeva Z.N. Application of chiral ionic liquids in organic synthesis // *Bulletin of Bashkir State Pedagogical University*. 2021. No. 4. Pp. 116-124.
17. Pashayeva Z.N. Ionic liquids based on (-)-menthol // *Bulletin of the Bashkir State Pedagogical University*. 2022. No. 1. Pp. 146-152.
18. Ibragimova M.D., Nagiyev V.A., Pashayeva Z.N., Seidova S.A., Abdullayeva F.M., Akhmedbekova S.F., Abdullayeva H.A. Synthesis of ionic liquids based on formic and acetic acid and physico-chemical methods of their research // *Qafqaz Universiteti*. 2016. No. 1. Pp. 101-107.