



Piotr KANIA

Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, Gliwice



Agnieszka SIEWNIAK

Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, Gliwice, agnieszka.siewniak@polsl.pl

# Zastosowanie rozpuszczalników głęboko eutektycznych w syntezie organicznej na przykładzie reakcji otrzymywania 5-hydroksymetylofurfuralu

The use of deep eutectic solvents in organic synthesis on the example of obtaining 5-hydroxymethylfurfural

DOI: 10.15199/4.2024.2.2

Poszukiwanie zrównoważonych i przyjaznych dla środowiska rozpuszczalników i katalizatorów jest kluczowym elementem w rozwoju technologii chemicznych zgodnych z zasadami zielonej chemii i inżynierii. Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne (DESs), szczególnie otrzymane z naturalnych surowców, dzięki swoim pożądanym właściwościom stanowią alternatywę wobec stosowanych dotychczas toksycznych rozpuszczalników, a także mają potencjał pełnienia funkcji katalizatorów w syntezie organicznej. Przykładem ich wykorzystania może być synteza 5-hydroksymetylofurfuralu, będącego istotnym związkiem z grupy fine chemicals o szerokim spektrum zastosowań. Między innymi odgrywanie roli lub pełnienie funkcji do otrzymywania biodegradowalnych polimerów, a także znajduje zastosowanie w przemyśle chemicznym, farmaceutycznym, oraz stanowi potencjalne źródło dodatków do paliw. W pracy przedstawiono na podstawie najnowszych publikacji przegląd literaturowy dotyczący syntezy 5-hydroksymetylofurfuralu w obecności rozpuszczalników głęboko eutektycznych, które wykazały się wysoką skutecznością pełniąc rolę zarówno katalizatora, jak i rozpuszczalnika.

**Słowa kluczowe:** rozpuszczalniki głęboko eutektyczne, 5-hydroksymetylofurfural, zielona chemia, kataliza, syntezy organicznej

A review, with 22 refs., of deep eutectic solvents (DES), which provide an alternative to the toxic solvents used and show catalytic properties in organic synthesis. Methods for obtaining DES, their properties and applications were described. Methods for the synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from cellulose and monosaccharides using choline chloride-based DESs obtaining the product in high yields were discussed.

**Keywords:** deep eutectic solvents, 5-hydroxymethylfurfural, green chemistry, catalysis, organic syntheses

## Wstęp

Jednym z priorytetowych działań mających na celu otrzymanie chemikaliów w sposób zrównoważony i bezpieczny dla środowiska naturalnego jest poszukiwanie nowych rozwiązań w syntezie związków chemicznych zgodnych z zasadami zielonej chemii i inżynierii. Często napotykanym problemem są konwencjonalne rozpuszczalniki, które w większości przypadków są lotne, łatwopalne, wybuchowe, a także mogą wykazywać działania toksyczne i kancerogenne. Mając na uwadze, jak niekorzystny wpływ na środowisko naturalne oraz zdrowie ludzi i zwierząt mogą nieść za sobą syntezy oparte o szkodliwe rozpuszczalniki, szczególnie preferowane są reakcje nie wymagające ich użycia. W przypadku, gdy jednak nie jest to możliwe, poszukiwane są ich bezpieczniejsze alternatywy. Równie istotnym zagadnieniem jest stosowanie katalizatorów, które bazowałyby na zrównoważonych surowcach, mogących zastąpić dotychczas stosowane niebezpieczne dla środowiska związki. Katalizatory pozwalają obniżyć energię aktywacji reakcji, przez co często może być ona prowadzona w łagodniejszych warunkach. Ponadto poprzez stosowanie katalizatorów możliwe jest osiągnięcie wyż-

szych wydajności oraz selektywności reakcji, co jest szczególnie istotne w dążeniu do redukcji powstawania produktów ubocznych.

Powyższe zagadnienia były i są istotnymi tematami licznych prac naukowych przedstawiających różne przykłady alternatywnych mediów reakcji. W pracy szczególną uwagę zwrócono na zastosowanie rozpuszczalników głęboko eutektycznych jako zrównoważonych rozpuszczalników mających także potencjał pełnienia roli katalizatorów. Jako przykład ich zastosowania wybrano reakcję syntezy 5-hydroksymetylofurfuralu (5-HMF) będącego związkiem o szerokim zakresie zastosowań.

## Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne

Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne, DESs (*deep eutectic solvents*) stanowią kombinację dwóch lub większej ilości związków, które w odpowiednio dobranym stosunku molowym tworzą mieszaninę eutektyczną o temperaturze topnienia niższej od któregośkolwiek z jej komponentów. Spośród składników tworzących DESs wyróżnia się akceptory wiązań wodorowych, HBAs (*hydrogen bond acceptors*), jakimi zazwyczaj są czwartorzędowe sole amoniowe, fosfoniowe lub halogenki metali (bezwodne lub uwodnione), oraz donory

wiązań wodorowych, HBDs (*hydrogen bond donors*), spośród których typowymi są kwasy karboksylowe, alkohole, amidy i aminokwasy [1]. Interakcje pomiędzy nimi zachodzą poprzez wiązania wodorowe, które w największym stopniu determinują właściwości DESs, oraz siły van der Waalsa i elektrostatyczne [2].

## Otrzymywanie rozpuszczalników głęboko eutektycznych

Jednym z najczęściej preferowanych sposobów otrzymywania rozpuszczalników głęboko eutektycznych jest metoda termiczna polegająca na mieszanii i ogrzewaniu odpowiednio dobranych komponentów aż do momentu uzyskania klarownej, jednorodnej cieczy. Zakres stosowanych temperatur podczas ogrzewania na ogół mieści się w przedziale 50–120°C w zależności od temperatury topnienia wybranych HBA i HBD. Metoda ta jest jedną z najprostszyc i uznawana jest za tania i bezpieczną. Kolejnym sposobem otrzymania DESs może być metoda odparowania próżniowego, w której odpowiednio dobrane HBA i HBD miesza się z wodą i odparowuje pod próżnią w temp. 50°C. Możliwe jest także otrzymanie DESs poprzez liofilizację. Wodny roztwór HBA i HBD przygotowany w odpowiednim stosunku molowym podaje się liofilizacji w temp. -196 – +20°C w celu sublimacji wody i uzyskania DESs w czystej postaci. Innym sposobem może być także metoda mielenia, w której to składniki miesza się i uciera bezpośrednio w moździerzu w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem atmosferycznym aż do momentu uzyskania klarownego roztworu [3, 4]. Możliwe jest także otrzymanie DESs z wykorzystaniem ultradźwięków lub promieniowania mikrofalowego [4].

## Właściwości rozpuszczalników głęboko eutektycznych

Właściwości fizykochemiczne rozpuszczalników głęboko eutektycznych zależą zarówno od użytych komponentów DESs, jak i od ich stosunku molowego w DESs. Za kluczową właściwość na ogół uznaje się ich gęstość, która w temperaturze pokojowej w większości przypadków jest wyższa od gęstości wody (>1 g/cm<sup>3</sup>) [5]. Wysoka również jest lepkość DESs, przez co ich potencjalne zastosowanie jako rozpuszczalników może być ograniczone, jednak możliwe jest jej regulowanie poprzez dodatek wody i zmianę temperatury. Wraz ze wzrostem temperatury lepkość DESs maleje. Podobnie jest w przypadku dodatku wody, która ponadto umożliwia regulację polarności, gęstości i przewodnictwa, co znacznie ułatwia zastosowanie DESs jako rozpuszczalników [6]. Jednak dodatek wody może zmniejszyć aktywność katalityczną rozpuszczalników głęboko eutektycznych poprzez przerwanie struktur wiązań wodorowych [7]. Koniecznym więc jest regulowanie ilości wody w celu uzyskania medium o możliwie najbardziej pożądanym właściwościach. Ze względu na rozległą sieć wiązań wodorowych DESs mają charakter polarny. Wyższa lepkość DESs powoduje, że wykazują się one słabą przewodnością jonową (0,1–10 mS/cm) [6].

## Porównanie DESs z IL

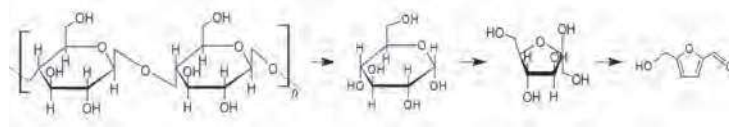
Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne często porównane są z cieczami jonowymi, ILs (*ionic liquids*) ze względu na podobne właściwości oraz zbliżone spektrum zastosowań. To co jednak wyróżnia rozpuszczalniki głęboko eutektyczne to niski koszt oraz prosta procedura ich otrzymywania, biodegradowalność i wysoka biokompatybilność [8, 9]. Biorąc pod uwagę zastosowania DESs

i ILs w syntezie organicznej, zespół Piresa w swojej pracy opisującej reakcje z wykorzystaniem katalizatorów metalicznych wykazał, że rozpuszczalniki głęboko eutektyczne mogą stanowić alternatywę dla syntez prowadzonych z cieczami jonowymi [10]. W tym przypadku jako przewagę DESs wskazano łatwą dostępność ich substratów oraz wysoką czystość otrzymanych rozpuszczalników. Zalety DESs przedstawił również zespół Niana w pracy przeglądowej na temat zastosowania rozpuszczalników głęboko eutektycznych w katalizie enzymatycznej [11]. W odniesieniu do konwencjonalnych łatwopalnych i toksycznych rozpuszczalników oraz cieczy jonowych, DESs wyróżniają zalety w zakresie bezpieczeństwa, wysokiej trwałości i wydajności przeprowadzonych reakcji biokatalitycznych.

## Zastosowanie DESs w syntezie organicznej

W celu przedstawienia potencjału rozpuszczalników głęboko eutektycznych w reakcjach chemicznych, wykonano przegląd literaturowy dotyczący syntez 5-hydroksymetylofurfuralu z wykorzystaniem DESs, ze szczególnym uwzględnieniem najnowszych pozycji literaturowych. Związki te wykazują wysoką skuteczność oraz mogą pełnić rolę zarówno rozpuszczalników, jak i katalizatorów [1, 12].

5-Hydroksymetylofurfural jest związkiem szeroko stosowanym w produkcji biodegradowalnych polimerów, produkcji paliw, a także znajduje zastosowanie w syntezie związków z grupy *fine chemicals*. 5-HMF uznany został przez Departament Energii USA za jeden z kluczowych związków platformowych [13]. 5-Hydroksymetylofurfural można otrzymać ze zrównoważonych substratów, takich jak celuloza, fruktoza, glukoza, inulina i skrobia. Bazując na surowcach pochodzących z biomasy, a w dalszym etapie przekształcając 5-HMF do pożądanego produktu możliwe jest więc częściowe zastąpienie w ten sposób konwencjonalnych surowców (ropy naftowej, węgla, i gazu ziemnego). Sama synteza 5-HMF może przebiegać na różne sposoby w zależności od tego jakie są wyjściowe substraty. Wychodząc od celulozy konieczna jest najpierw jej hydroliza do glukozy, następnie izomeryzacja glukozy do fruktozy, po czym fruktozę poddaje się dehydratacji w celu uzyskania 5-HMF (rys. 1) [14, 15].



Rys. 1. Konwersja celulozy do 5-HMF

Wieloetapowość reakcji wiąże się z niską końcową wydajnością syntezy, przez co konieczny jest dobór skutecznego układu katalitycznego. Klasycznymi katalizatorami konwersji celulozy do 5-HMF są: kwasy (organiczne lub nieorganiczne), sole metali i cieczy jonowe. Alternatywę wspomnianych katalizatorów zaprezentował zespół Fanga, stosując kwaśne DESs [13]. Spośród piętnastu zaprojektowanych DESs na podstawie obliczeń chemii kwantowej, dla których następnie przewidziano aktywność katalityczną, wytypowano jako najbardziej efektywny DES na bazie chlorku choliny, kwasu cytrynowego i chlorku cynku(II), odpowiednio w stosunku molowym 1:2:1. Przeprowadzone badania eksperymentalne potwierdziły najwyższą skuteczność tego DES, dla którego uzyskano najwyższą wydajność syntezy 5-HMF (43,23%) prowadzonej przez 3 godzin w 140°C.

Inny przykład DESs w syntezie 5-HMF przedstawiono w pracy zespołu Trana. Jako surowiec w tym procesie wykorzystano fruktozę [16]. Zbadano DESs, w których jako HBA użyto chlorek choliny, a jako HBDs takie związki jak: kwas szczawiowy, kwas *p*-toluenosulfonowy,

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , kwas trichlorooctowy i  $\text{FeCl}_3$ . Spośród nich DES na bazie chlorku choliny i kwasu trichlorooctowego w stosunku molowym 1:1 (rys. 2) był najbardziej aktywny i pozwolił na uzyskanie 5-HMF z wydajnością równą 82% ( $100^\circ\text{C}$ , 1 h). Po reakcji DES odzyskiwano i zwracano do procesu. Zaobserwowano, że po 4 cyklu reakcyjnym wydajność 5-HMF spadła z 82% dla świeżej porcji DES do 55% w 4 cyklu. W pracy reakcje z użyciem DESs porównano z reakcjami prowadzonymi wobec związków, które w DESs pełniły funkcję HBD, stosując w tym przypadku jako rozpuszczalnik DMSO. W większości wypadków wydajność reakcji w obecności katalizatora i DMSO była wyższa niż dla DESs. Jednak gdy medium stanowił DES na bazie chlorku choliny i kwasu trichlorooctowego wydajność reakcji była aż o 36pkt% wyższa niż dla samego kwasu trichlorooctowego. Obserwacja ta potwierdziła niezwykłą skuteczność DES zarówno jako rozpuszczalnika jak i katalizatora syntezy 5-HMF.



Rys. 2. Struktura DES na bazie chlorku choliny i kwasu trichlorooctowego o stosunku molowym 1:1

W 2023 r. ukazała się publikacja zespołu Lina dotycząca zastosowania DESs na bazie chlorku choliny w reakcji dehydratacji D-glukozy do 5-hydroksymetylofurfuralu [17]. Jako donory wiązań wodorowych stosowano kwas malonowy, mlekowy, szczawiowy, octowy, a także glikol etylenowy i mocznik. Najwyższą wydajność 5-HMF wynoszącą 85,6% osiągnięto dla DES na bazie chlorku choliny i kwasu malonowego o stosunku molowym 1:1. Reakcję tę prowadzono wobec promieniowania mikrofalowego przez 30 min w  $150^\circ\text{C}$ . Tymczasem prowadząc reakcję przy zastosowaniu konwencjonalnego ogrzewania, wydajność 5-HMT po 30 min. wyniosła jedynie 5,5%. Zastosowanie promieniowania mikrofalowego wpływa więc korzystnie na wzrost wydajności i końcowy bilans energetyczny, poprzez przyspieszenie szybkości reakcji. Po przeprowadzonej dehydratacji możliwa była separacja DES, który wykorzystano ponownie w reakcji. Po pięciu recykłach wydajność 5-HMT spadła jedynie o 6,3%, co może potwierdzać wysoką aktywność katalityczną zaproponowanego DES na bazie chlorku choliny i kwasu malonowego.

Obiecujące rezultaty w syntezie 5-hydroksymetylofurfuralu prowadzonej z udziałem promieniowania mikrofalowego uzyskał również zespół Silvestre'a [18]. Jako surowiec wykorzystano fruktozę a w roli katalizatora i rozpuszczalnika zastosowano kwasowe DESs. Spośród komponentów DESs jako akceptory wiązań wodorowych sprawdzono chlorek choliny i chlorek tetrametyloamoniowy, podczas gdy donorami wiązań wodorowych były kwasy: cytrynowy, mlekowy, lewulinowy, jabłkowy i glikolowy. Najwyższą wydajność syntezy 5-HMF osiągnięto dla DES na bazie chlorku choliny i kwasu cytrynowego o stosunku molowym 1:1. Uzyskano wówczas 5-HMF z wydajnością równą 82% dla reakcji prowadzonej w temp.  $130^\circ\text{C}$  przez tylko 4 minuty. Należy jednak podkreślić, że do mieszaniny reakcyjnej dodano także współrozpuszczalnik, jakim był  $\gamma$ -walerolakton (GVL), który zaliczany jest do biorozpuszczalników. Poprzez dodatek GVL zmniejszyła się lepkość stosowanych rozpuszczalników głęboko eutektycznych, co znacznie ułatwiło transport masy i w konsekwencji pozwoliło na uzyskanie tak wysokiej wydajności w krótkim czasie reakcji.

Zastosowanie DES na bazie chlorku choliny i kwasu cytrynowego o stosunku molowym 1:1 w syntezie 5-hydroksymetylofurfuralu z monosacharydów zostało przedstawione w pracy zespołu Phoun-

ga [19]. W tym przypadku jednak reakcje prowadzono z wykorzystaniem konwencjonalnego ogrzewania i bez dodatków współrozpuszczalników. Dla DES na bazie chlorku choliny i kwasu cytrynowego otrzymano 5-HMF z fruktozy z wydajnością 62%. W pracy zbadano także inne DESs, spośród których najwyższe wydajności 5-HMF uzyskano dla chlorku choliny i kwasu szczawiowego ( $59 \pm 2\%$ ). W przypadku gdy jako substrat wykorzystano glukozę najbardziej skuteczny okazał się DES na bazie chlorku choliny i chlorku chromu(III). Wydajność reakcji prowadzonej z jego udziałem wyniosła  $37 \pm 1\%$ . Mimo że reakcja ta prowadzona była bez udziału współrozpuszczalników, optymalny czas prowadzonych syntez wynosił 5 min. Dla reakcji, w których substratem była fruktoza, optymalna temperatura wynosiła  $120^\circ\text{C}$ , podczas gdy w przypadku reakcji z glukozą  $140^\circ\text{C}$ .

Tabela 1. Podsumowanie przykładowych reakcji syntezy 5-HMF z wykorzystaniem DES jako katalizatorów reakcji

Surowiec syntezy 5-HMT	Komponenty DES	W, %	T, °C	t, min	Lit.
Celuloza	chlorek choliny, kwas cytrynowy, chlorek cynku (II)	43,2	140	180	13
Fruktoza	chlorek choliny, kwas trichlorooctowy	82,0	100	60	16
Glukoza	chlorek choliny, kwas malonowy	85,6	150	30	17
Fruktoza	chlorek choliny, kwas cytrynowy	82,0	130	4	18
Fruktoza	chlorek choliny, kwas szczawiowy	59,0	120	5	19
	chlorek choliny, kwas cytrynowy	62,0			
Glukoza	chlorek choliny, chlorek chromu (III)	37,0	140		

Oznaczenia: W – wydajność, T – temperatura, t – czas

W syntezie 5-hydroksymetylofurfuralu rozpuszczalniki głęboko eutektyczne nie zawsze jednak pełnią rolę podstawowych katalizatorów reakcji. Mogą też pełnić rolę zrównoważonych rozpuszczalników i kokatalizatorów. Zespół Jianga opracował dwuskładnikowy układ katalityczny na bazie materiałów metaloorganicznych, MOF (*metal-organic frameworks*) i DESs [20]. Dążąc do możliwie najwyższej wydajności 5-HMF z fruktozy, przeprowadzono szereg reakcji porównawczych mających na celu dobór najbardziej skutecznego układu katalitycznego. W przypadku MOF uznano istotny wpływ ligandu organicznego. Zamiana ligandu z kwasu tereftalowego na kwas 2,5-furanodikarboksylowy znacząco zwiększyła wskaźniki konwersji fruktozy. Dodatkowo produkcję 5-HMF promowały sulfonowane MOFs o hierarchicznej porowatej strukturze i o umiarkowanej kwasowości. Najwyższą wydajność 5-HMF (97,8%) uzyskano dla MIL-160-SO<sub>3</sub>H prowadzonej w DES na bazie chlorku choliny i glikolu 1,4-butylenowego, w reakcji prowadzonej 40 min w  $120^\circ\text{C}$ . Dla pozostałych badanych DESs (na bazie chlorku choliny i glicerolu, chlorku choliny i glikolu etylenowego) uzyskano niższe wydajności syntezy prawdopodobnie z powodu słabszych oddziaływań donorów wiązań wodorowych pomiędzy chlorkiem choliny, glikolem i fruktozą.

Kolejnym przykładem syntezy 5-HMF z wykorzystaniem rozpuszczalników głęboko eutektycznych jest praca zespołu Zuo i Zenga [21]. Zastosowano tu DESs na bazie naturalnych komponentów, takich jak chlorek choliny (ChCl) i chlorowodorek betainy (BHC) z wodą. Jako substraty do syntezy 5-HMF użyto glukozę, różne rodzaje skrobi i skrobiowe odpady spożywcze, a jako katalizatory  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . 5-HMF uzyskano z wydajnością 67,1% wobec  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{BHC-ChCl-H}_2\text{O}$  i 63,6% z  $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{BHC-ChCl-H}_2\text{O}$ . Równie wysokie wydajności produktu osiągnięto dla skrobi (61,5%) oraz odpadów skrobiowych: ryżowych



**Tabela 2.** Podsumowanie przykładowych reakcji syntezy 5-HMF z wykorzystaniem DES jako rozpuszczalników reakcji.

Surowiec syntezy 5-HMT	Komponenty DES	Katalizator	W, %	T, °C	t, min	Lit.
Fruktoza	chlorek choliny, glikol 1,4-butylenowy	MIL-160-SO <sub>3</sub> H	97,8	120	40	20
Glukoza	chlorek choliny i chlorowodorek betainy	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	67,1	140	120	21
Odpady ryżowe		Al(OH) <sub>3</sub>	63,6			
Odpady chlebowe		α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Al(OH) <sub>3</sub>	52,3 / 51,1			

Oznaczenia: W – wydajność, T – temperatura, t – czas

(52,3%) i chlebowych (51,1%). Reakcje te prowadzone były przez 2 h w 140°C. W celu łatwego wydzielenia 5-HMF z mieszaniny poreakcyjnej i ograniczenia reakcji ubocznych, do reakcji dodawano również keton metylo-izobutyloowy, który pełnił rolę współrozpuszczalnika.

## Podsumowanie

Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne wykazują potencjał pełnienia funkcji zrównoważonego medium syntezy chemicznych, umożliwiając w ten sposób całkowite lub częściowe zastąpienie toksycznych związków. Na przykładzie reakcji syntezy 5-hydroksymetylofurfuralu pokazano ich wysoką skuteczność jako katalizatorów lub rozpuszczalników (lub obydwu naraz) [22]. W dużej mierze DESs bazują na naturalnych powszechnie dostępnych komponentach, a ich synteza jest prosta. Wielozadaniowość i pożądane właściwości sprawiają, że zastosowanie DESs w syntezach organicznych opartych na zasadach zielonej chemii i inżynierii stanowi interesujący zakres badań, których rezultaty mogą wpłynąć na innowacyjne rozwiązania w zakresie prowadzonych reakcji.

**Inż. Piotr KANIA.** W 2024 roku ukończył I stopień studiów na kierunku Technologia chemiczna na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Obecnie jest studentem II stopnia na tej samej uczelni na kierunku Technologia chemiczna na specjalności technologia organiczna. Jego głównym obszarem zainteresowań jest opracowywanie zrównoważonych syntez organicznych.

**Dr inż. Agnieszka SIEWNIAK** ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. W 2007 r. uzyskała stopień doktora nauk technicznych. Obecnie jest adiunktem w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej. Specjalność – inżynieria chemiczna.

## LITERATURA

- [1] Álvarez M. S., Longo M. A., Rodríguez A., Deive F. J.: The role of deep eutectic solvents in catalysis. A vision on their contribution to homogeneous, heterogeneous and electrocatalytic processes, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2024, 132, 36–49.
- [2] Mańka D., Siewniak A.: Deep Eutectic Solvents as Catalysts for Cyclic Carbonates Synthesis from CO<sub>2</sub> and Epoxides, *Molecules*, 2022, 27, 24.
- [3] Omar K. A., Sadeghi R.: Database of deep eutectic solvents and their physical properties: A review, *J. Mol. Liquids*, 2023, 384, 121899.
- [4] Negi T., Kumar A., Sharma S. K., Rawat N., Saini D., Sirohi R., Prakash O., Dubey A., Dutta A., Shahi, N. C.: Deep eutectic solvents: Preparation, properties, and food applications, *Heliyon*, 2024, 10, 7, e28784.
- [5] Yeow A. T. H., Hayyan A., Hayyan M., Usman Mohd Junaidi M., Saleh J., Basirun W. J., Roslan Mohd Nor M., Waaled Al Abdulmonem, M. Zulhaziman M. Salleh, M., Fathiah Mohamed Zuki, Mahar Diana Hamid: A comprehensive review on the physicochemical properties of deep eutectic solvents, *Results Chem.* 2024, 7, 101378.
- [6] Khandelwal S., Tailor Y. K., Kumar M.: Deep eutectic solvents (DESs) as eco-friendly and sustainable solvent/catalyst systems in organic transformations, *J. Mol. Liquids*, 2016, 215, 345–386.
- [7] Verma S., Saini K., Maken S.: Deep eutectic solvents: A long-term approach to chemical synthesis and separation, *J. Mol. Liquids*, 2024, 393, 123605.
- [8] Joarder S., Bansal D., Meena H., Kaushik N., Tomar J., Kumari K., Bahadur, I., Ha Choi E., Kaushik N. K., Singh P.: Bioinspired green deep eutectic solvents: preparation, catalytic activity, and biocompatibility, *J. Mol. Liquids*, 2023, 376, 121355.
- [9] Alqahtani A. S. Indisputable roles of different ionic liquids, deep eutectic solvents and nanomaterials in green chemistry for sustainable organic synthesis, *J. Mol. Liquids*, 2024, 399, 124469.
- [10] Gracia-Barberán S., Leal-Duaso A., Pires E.: Are deep eutectic solvents a real alternative to ionic liquids in metal-catalysed reactions? *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, 2022, 35, 100610.
- [11] Nian B., Li X.: Can deep eutectic solvents be the best alternatives to ionic liquids and organic solvents: A perspective in enzyme catalytic reactions, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2022, 217, 255–269.
- [12] Hooshmand S. E., Kumar S., Bahadur I., Singh T., Varma R. S.: Deep eutectic solvents as reusable catalysts and promoter for the greener syntheses of small molecules: Recent advances, *J. Mol. Liquids*, 2023, 371, 121013.
- [13] Zhang Y., Wu J., Wang Y., Li H., Fang J.: Molecular design and experimental study of the conversion of cellulose to 5-HMF catalyzed by different ratios of Brønsted /Lewis acidic deep eutectic solvents, *Fuel*, 2024, 355, 129540.
- [14] Kong Q.-S., Li X.-L., Xu H.-J., Fu Y.: Conversion of 5-hydroxymethylfurfural to chemicals: A review of catalytic routes and product applications, *Fuel Process. Technol.*, 2020, 209, 106528.
- [15] Liang J., Jiang J., Cai T., Liu C., Ye J., Zeng X., Wang K.: Advances in selective conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural, *Green Energ. Environ.*, 2023, 10.1016/j.gee.2023.11.005.
- [16] Thi Ngo D. K., Nguyen T. H., Nguyen P. N., Nguyen H. T., Thi Huynh T. N., Phan H. B., Tran P. H.: Efficient conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural using choline chloride-based deep eutectic solvents, *Heliyon*, 2023, 9, 11, e21274.
- [17] Amesho K. T. T., Chen S.-C., Wu T.-Y., Ponnusamy V. K., Lin Y.-C.: Green synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from biomass-derived carbohydrates using deep eutectic solvents as environmentally benign catalyst, *Environ. Technol. Innov.*, 2023, 29, 102982.
- [18] Morais E. S., Freire M. G., Freire C. S. R., Silvestre A. J. D.: Improved Production of 5-Hydroxymethylfurfural in Acidic Deep Eutectic Solvents Using Microwave-Assisted Reactions, *Int. J. Mol. Sci.*, 2022, 23, 4, 1959.
- [19] To L. N., Nguyen T. H., Nguyen T. P., Phan H. B., Nguyen L. H. T., Doan T. L. H., Dang, C., Tran, P. H.: Efficient Conversion of Monosaccharides into 5-Hydroxymethylfurfural Using Acidic Deep Eutectic Solvents, *Catalysts*, 2023, 13, 8, 1216.
- [20] Li M., Huai L., Zhang Y., Ma H., Zhang P., Xu F., Zhang J., Jiang L.: A binary catalytic system of sulfonated metal-organic frameworks and deep eutectic solvents towards highly efficient synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from fructose, *Chem. Eng. J.*, 2024, 493, 152767.
- [21] Zuo M., Wang X., Jia W., Zhu Y., Zeng X., Lin L.: Efficient 5-hydroxymethylfurfural synthesis from carbohydrates and food wastes in aqueous-natural deep eutectic solvent (A-NADES) with robust Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or Al(OH)<sub>3</sub>, *Fuel*, 2022, 326, 125062.
- [22] Kumar Vaidyanathan, V., Saikia K., Senthil Kumar P., Karanam Rathankumar A., Rangasamy G., Dattatraya Saratale G.: Advances in enzymatic conversion of biomass derived furfural and 5-hydroxymethylfurfural to value-added chemicals and solvents, *Bioresour. Technol.* 2023, 378, 128975.