

Л. А. Бадовская*, Л. В. Поварова

РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ФУРАНОВ

(ОБЗОР)

Обобщены литературные данные и результаты собственных исследований реакций каталитического окисления фурана и его гомологов в различных условиях. Обсуждены механизмы, особенности и состав продуктов превращений фуранов в зависимости от типа окислителя и условий реакции. Показана перспективность использования процессов окисления фурана и его гомологов для синтеза алкокси-, диалкоксидигидрофуранов, 5-алкокси-2(5H)-фуранонов, β -формилакриловой кислоты, малеиновой кислоты и ее диальдегида.

Ключевые слова: 2-алкокси-5-гидроперокси-2,5-дигидрофуран, 5-алкокси-2(5H)-фуранон, бис(2,4-динитрофенил)гидразон малеинового диальдегида, 5-гидрокси-2(5H)-фуранон, 2,5-дигидрокси-2,5-дигидрофуран, 2,5-диметил-2,5-диметокси-2,5-дигидрофуран, 2,5-диметилфуран, 2,4-динитрофенилгидразон β -формилакрило-вой кислоты, диэпоксиды, 2,5-диэтокси-2,5-дигидрофуран, малеиновая кислота, малеиновый ангидрид, малеиновый диальдегид, 2-метилфуран, молекулярный кислород, моноэпоксиды, надкислоты, пероксид водорода, пероксиды, фумаровая кислота, фуран, эндопероксиды, эпоксилактоны, янтарная кислота, парофазное окисление, фотосенсибилизированное окисление.

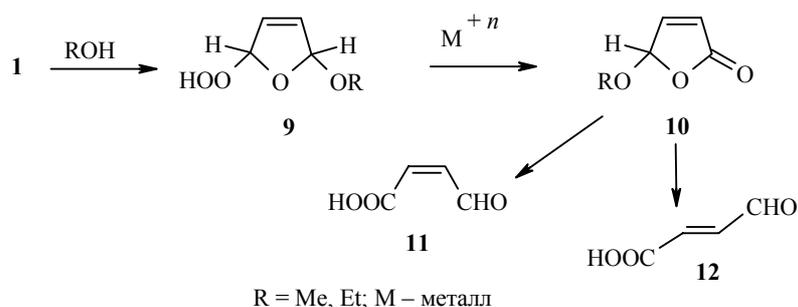
Реакции окисления фуранов привлекают внимание исследователей на протяжении многих лет. Целесообразность всестороннего изучения процессов окисления фурана и его гомологов обусловлена возможностью получения на основе этих процессов целого ряда соединений, перспективных для тонкого органического синтеза и химии биологически активных веществ. В известных реакциях окисления фуранов в качестве окислителей использовались молекулярный кислород или пероксиды (надкислоты и пероксид водорода).

1. Реакции окисления фурана и его гомологов молекулярным кислородом

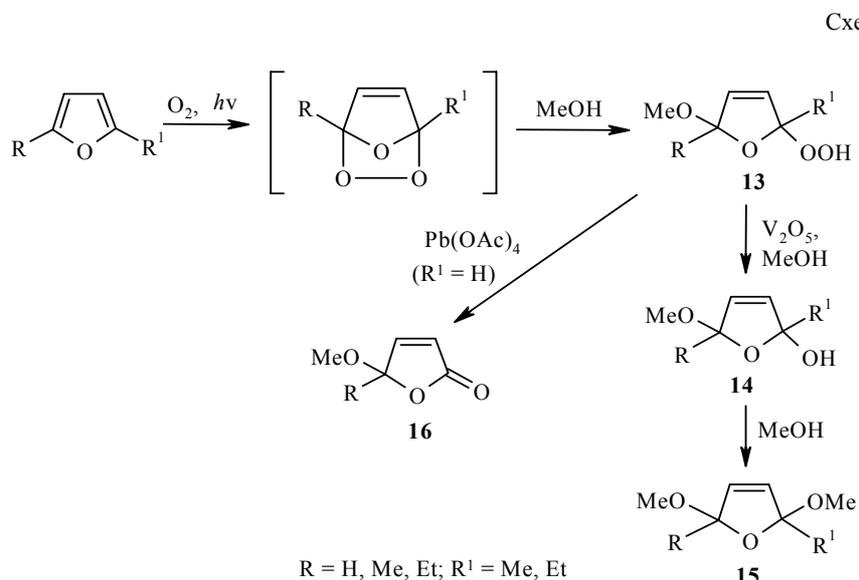
Результаты исследований процессов парофазного окисления фуранов молекулярным кислородом представлены в работах [1–8]. По мнению авторов [1] окисление фурана в присутствии оксида ванадия(V) проходит через стадии образования эндопероксида **1**, родственного по структуре озонидам, и малеинового диальдегида (**2**), который затем окисляется до малеиновой кислоты (**3**), выделенной в качестве основного продукта [1] (схема 1).

* Здесь и далее в номере фамилия автора, с которым следует вести переписку, отмечена звездочкой.

затов – бенгальской розы или метиленового синего – изучено в работе [10]. Предполагается, что и в этом случае реакция протекает через стадию образования эндопероксида **1**, превращающегося в спиртовой среде в 2-алкокси-5-гидроперокси-2,5-дигидрофуран **9**, который в присутствии металлсодержащего катализатора переходит в 5-алкокси-2(5H)-фуранон **10**. В результате кислотного гидролиза соединения **10** получены *цис*- и *транс*-изомеры β -формилакриловой кислоты **11** и **12** [10] (схема 3).



Исследования фотосенсиблизированного окисгенирования гомологов фурана [11] показали, что фотоокисление различных алкилфуранов кислородом в присутствии бенгальской розы как сенсбилизатора в среде метанола протекает подобно окислению фурана через эндопероксид типа **5** и гидропероксид типа **13**. Последний под действием $Pb(OAc)_4$ превращается в фуранон **16**, а в присутствии V_2O_5 через неустойчивое соединение **14** переходит в 2,5-диметокси-2,5-дигидрофуран **15**, образующийся в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров [11] (схема 4).

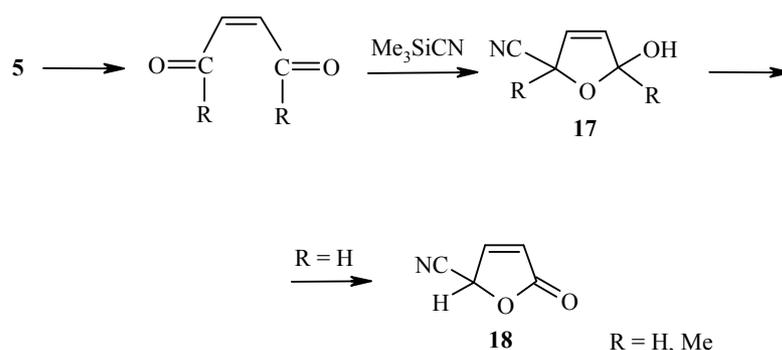


Таким образом, авторами [9–11] выявлено, что в результате фотосенсиблизированного окисления фурана кислородом образуются 5-алкокси-

2(5H)-фураноны, *цис*- и *транс*-изомеры β -формалякриловой кислоты, 2,5-диалкил-2,5-диметокси-2,5-дигидрофураны. Как известно, другие методы получения 2,5-диалкокси-2,5-дигидрофуранов основаны либо на алкоксилировании фурана в присутствии брома [12–14], либо на электрохимическом алкоксилировании фурана [15–18]. Результаты исследований фотосенсибилизированного окисления фуранов молекулярным кислородом позволили создать новые способы получения вышеуказанных веществ, являющихся важными полупродуктами органического синтеза.

Низкотемпературное фотоокиснение фурана и 2,5-диметилфурана молекулярным кислородом в присутствии Me_2S и Me_3SiCN описано в работе [19]. Процесс проводили в среде хлористого метилена при -70°C . Авторы также указывают на образование эндопероксидов типа **5**, превращающихся в непредельные дикарбонильные соединения, которые дают продукты типа **17**. При дальнейшем окислении соединения **17** ($\text{R} = \text{H}$) получали 4-циано-2(5H)-фуранон (**18**) [19] (схема 5).

Схема 5

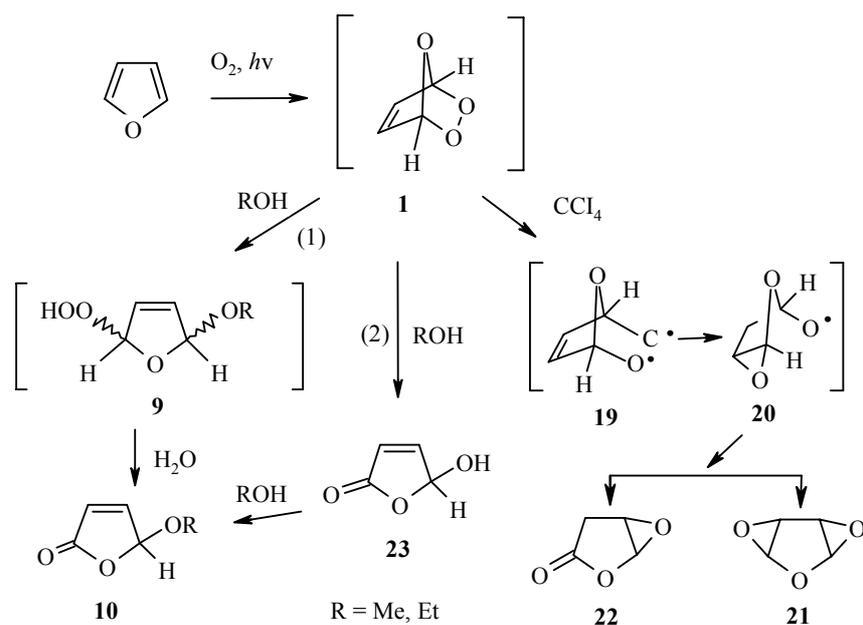


Данные спектроскопии ЯМР ^1H [20, 21] подтвердили структуру эндопероксидов типа **5**. Кроме того, был установлен факт образования из последних более устойчивых димеров.

Промежуточные продукты окисления фуранов **1** и **5** впервые выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы авторами [22] в результате исследования процесса фотосенсибилизированного окисления фурана и его гомологов молекулярным кислородом в присутствии бенгальской розы в различных растворителях.

При этом показано, что фотохимические превращения фурана в присутствии молекулярного кислорода протекают по механизму приведенному на схеме 6 [22].

Схема 6



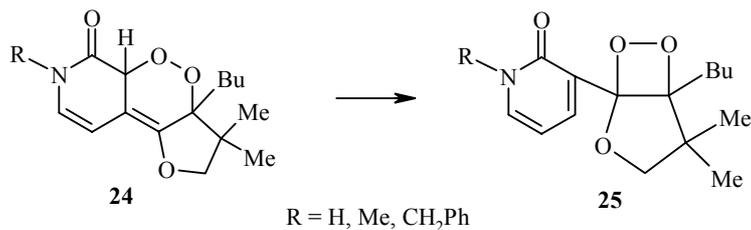
На начальной стадии данного процесса преимущественно образуется озонид **1**, устойчивый только при температуре ниже $-15\text{ }^\circ\text{C}$. При медленном нагревании в среде бензола или петролейного эфира он переходит в более устойчивый при нормальных условиях димер. Установлено, что монозамещенные фурановые озониды менее устойчивы и менее склонны к образованию димеров по сравнению с дизамещенными. Дальнейшие превращения озонида **1** в среде апротонных растворителей (CCl_4 , $CHCl_3$, $CFCI_3$) сопровождаются гомолитическим разрывом связи $O-O$ и приводят к образованию весьма неустойчивых интермедиатов **19** и **20**, которые переходят в ди- и моноэпоксиды **21** и **22**.

В спиртовой среде озонид **1** переходит либо в 5-гидрокси-2(5H)-фуранон **23**, либо в *цис*- и *транс*-изомеры 2-алкокси-5-гидроперокси-2,5-дигидрофуранов **9**, которые превращаются, соответственно, в 5-алкокси-2(5H)-фураноны **10**.

Образование и строение эндопероксидов **1** и **5** подтверждено также при изучении методами масс-спектрометрии состава продуктов фотоокисления фурана, 2-метилфурана и 2,5-диметилфурана молекулярным кислородом в широком интервале температур ($20-360\text{ }^\circ\text{C}$) [23].

На образование эндопероксидов указано и в одной из последних работ, посвященных 1,4-присоединению синглетного кислорода [24]. Установлено, что синглетное окисгенирование 4-(4-*трет*-бутил-3,3-диметил-2,3-дигидрофуран-5-ил)-2-пиридона при облучении в среде CH_2Cl_2 , при $-78\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии тетрафенилпорфирина приводит к нестереоспецифическому 1,4-присоединению синглетного кислорода к 1,3-диеновой системе исходного субстрата. При этом наблюдается образование эндопероксидов **24**, которые при нагревании в бензоле в результате изомеризации и термической перегруппировки переходят в стабильные 1,2-диоксетаны **25** [24] (схема 7).

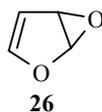
Схема 7



Процессы окисления фурана и его гомологов молекулярным кислородом позволяют получить целый ряд важных и труднодоступных соединений. Вместе с тем они длительны, энергоемки и трудоемки. Этим недостатком в определенной мере лишены реакции пероксидного окисления фурана и его гомологов [25–56], которые рассмотрены ниже.

2. Реакции окисления фурана и его гомологов надкислотами

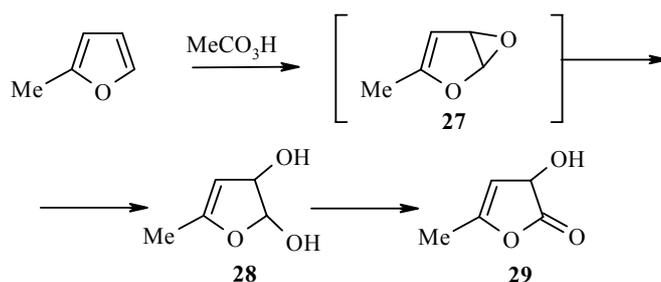
В работе [25] был впервые описан процесс окисления фуранов надуксусной и надбензойной кислотами. Авторы предполагают, что при окислении фурана первоначально образуется моноэпоксид **26**.



При окислении надуксусной кислотой он полностью полимеризуется, а при действии надбензойной кислоты превращается в диэпоксид **21**.

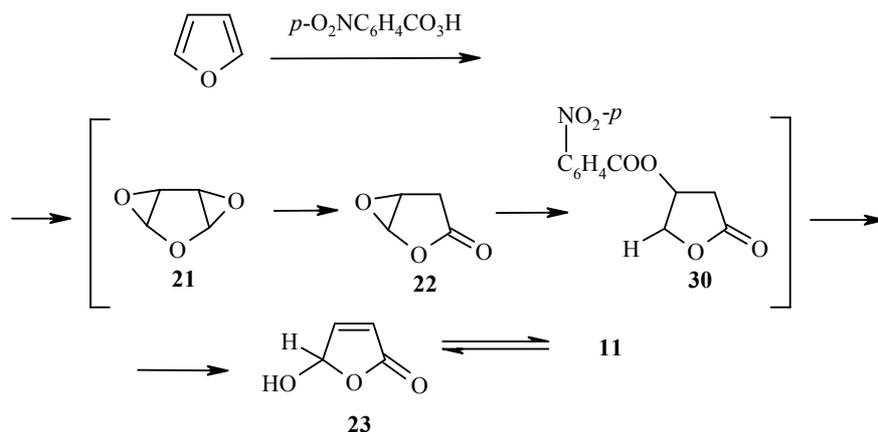
При окислении 2-метилфурана 70% надуксусной кислотой наряду с продуктами осмоления выделены кристаллические вещества с предполагаемыми структурами **28** и **29**. Их образование, по мнению исследователей, проходит в соответствии со схемой 8 [25].

Схема 8



Окисление фурана *n*-нитронадбензойной кислотой в среде безводного эфира изучено авторами [26]. Из смеси продуктов была выделена *цис*- β -формилакриловая кислота **11**. Авторы считают, что образование кислоты **11** в безводной среде также проходит через превращения промежуточных эпоксидов **21**, **22** и эфиrolактона **30** [26] (схема 9).

Схема 9



3. Реакции окисления фуранов пероксидом водорода

Широко исследованы реакции окисления фурана и его гомологов пероксидом водорода [27–56]. Они привлекают внимание исследователей простотой исполнения и возможностью получения на их основе целого ряда труднодоступных соединений, синтез которых другими способами более сложен. Кроме того, применение в качестве окислителя пероксида водорода весьма перспективно вследствие его высокой реакционной способности, доступности, а также экологичности процессов, протекающих с его участием [27].

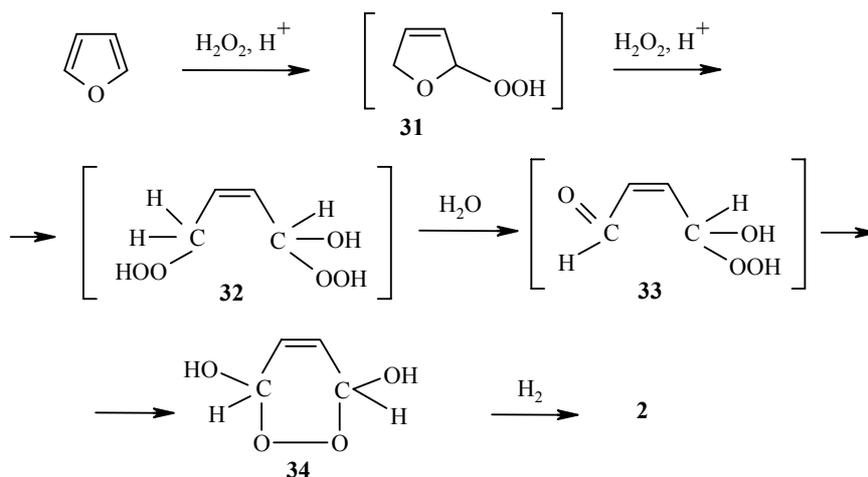
В работе [28] исследовано фотосенсибилизированное окисление 2,5-диметилфурана пероксидом водорода в среде метанола. Авторы предполагают, что пероксидное фотоокисление 2,5-диметилфурана протекает по реакции, сходной с процессом его фотосенсибилизированного окисления молекулярным кислородом [9], с образованием озонида **5**, который в присутствии метанола превращается в гидропероксид **7** [28] (см. схему 2).

Изучена реакция фурана с пероксидом водорода в присутствии серной кислоты [29, 30]. Сделано предположение, что в ходе этой реакции образуется неустойчивый промежуточный гидропероксид **31**, который под действием пероксида водорода превращается в гидроксидигидропероксид **32**. Последний в свою очередь переходит в гидроксигидропероксид **33**, перегруппировывающийся в более стабильный озонид **34**. Этот озонид выделен авторами [29, 30] в индивидуальном виде. При каталитическом гидрировании соединение **34** превращается в диальдегид малеиновой кислоты **2** (схема 10), выделенный в виде 2,4-динитрофенилгидразона [29, 30].

Установлено [29, 30], что 2-метилфуран в этих условиях окисляется до соответствующего кетоальдегида.

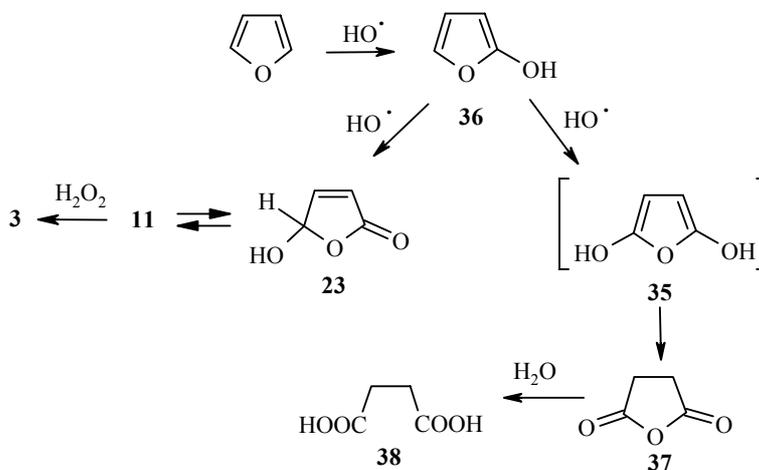
Окисление фурана пероксидом водорода в газовой фазе при 160–170 °С исследовано в работе [31] (схема 12). В этих условиях получена смесь кислот – щавелевой, малеиновой и фумаровой. По мнению автора в качестве окислителя в данном процессе выступает кислород, образующийся из H_2O_2 , и реакция протекает через промежуточное образование 2,5-дигидроксифурана.

Схема 10



Сделано предположение [32], что пероксидное окисление фурана в условиях работы [31] осуществляется по типу радикального гидроксильирования за счет радикалов OH^\bullet , образующихся из пероксида водорода. При этом на промежуточной стадии образуется 2-гидроксифуран (**36**), который в ходе окислительно-гидролитических реакций дает малеиновый моноальдегид **11** и янтарный ангидрид **37**, далее превращающиеся в соответствующие кислоты **3** и **38** [32] (схема 11). Образование продуктов **3**, **23** и **38** доказано экспериментально, других аргументов в пользу механизма в работе [32] не приведено.

Схема 11



В сообщениях [33, 34] указано на образование в реакции фурана с H_2O_2 в условиях кислотного катализа ди- и моноальдегидов малеиновой кислоты **2** и **11**.

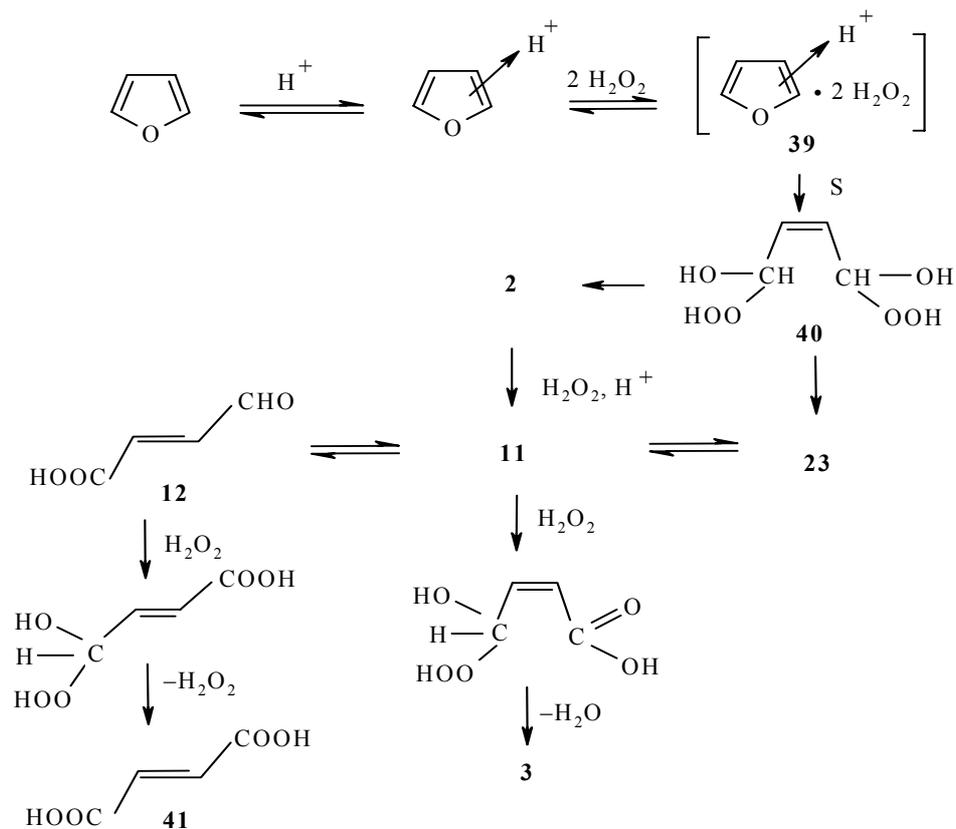
Окисление фурана пероксидом водорода в присутствии добавок минеральных кислот исследовано [35]. Показано, что на первой стадии реакции образуются органические пероксиды. Для их образования не требуется нагревания и добавления кислот. В то же время, для получения карбонильных соединений (малеинового диальдегида **2** и моноальдегидов

11 и **12**) и органических кислот (малеиновой, фумаровой, шавелевой) необходимы кислотный катализ и нагревание реакционной массы до 40–100 °С. Установлено, что увеличение концентрации кислоты в реакционной смеси приводит к окислению карбонильных соединений и способствует накоплению двухосновных кислот. Выявлено, что природа добавляемой кислоты влияет на скорость расходования фурана и на качественный состав образующихся двухосновных кислот.

В работе [35] изучено также влияние природы растворителя (воды, этанола, диоксана, тетрагидрофурана, N,N-диметилформамида, муравьиной кислоты) на направленность реакции в системе фуран–H₂O₂. Показано, что наибольший выход органических кислот наблюдается в присутствии протонных растворителей, в частности, диоксана. Выход карбонильных соединений зависит также от типа растворителя: их максимальное накопление наблюдается при окислении фурана в муравьиной кислоте, а минимальное – в воде.

Автором [35] предполагается, что в кислой среде фуран протонируется с образованием комплекса **39**, далее подвергающегося окислительному расщеплению. При этом образуется гидропероксид **40**, превращающийся затем в малеиновый диальдегид **2**, последний окисляется до *цис*- и *транс*-изомеров β-формилакриловой кислоты **11**, **12**, которые далее доокисляются в малеиновую и фумаровую кислоты **3** и **41** [35] (схема 12).

Схема 12



Таким образом, автором работы [35] впервые предложен подход к

управлению направленностью реакции фурана с H_2O_2 путем изменения таких факторов, как температура, природа растворителя, тип и количество добавляемой кислоты. Это позволило разработать новые методы синтеза β -формилакриловой, малеиновой и фумаровой кислот **11**, **3** и **41**, основанные на окислении фурана пероксидом водорода в присутствии HCl и сорастворителя (диоксана, этанола) при температуре 70–75 °С. Малеиновый диальдегид в этих условиях [35] выделить не удалось.

4. Реакции окисления фуранов пероксидом водорода в присутствии соединений переходных металлов

В работе [36] осуществлено окисление фурана пероксидом водорода в присутствии OsO_4 в среде этанола. В качестве конечного продукта получен малеиновый диальдегид.

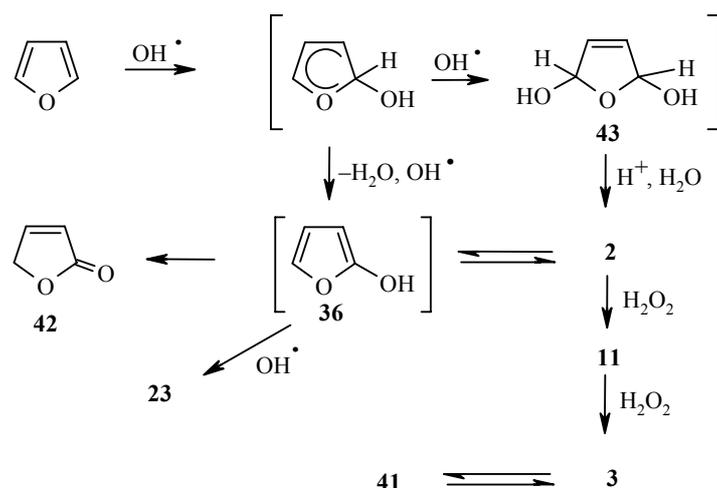
В дальнейшем была развита идея использования соединений металлов с переменной валентностью в реакциях фуранов с H_2O_2 и проведены всесторонние исследования этих процессов [37–56]. В работах [38–40] показано, что применение соединений ванадия(IV, V) в качестве катализаторов позволяет существенно интенсифицировать процесс окисления фурана пероксидом водорода и осуществлять его при более низких температурах (60–70 °С).

Установлено [38, 40], что при окислении фурана водным пероксидом водорода образуются β -формилакриловая кислота в виде циклического таутомера – 5-гидрокси-2(5Н)-фуранона (**23**), 2-(5Н)-фуранон (**42**), малеиновая и фумаровая кислоты **3** и **41**. По мнению авторов [38, 40], каталитическое окисление фурана пероксидом водорода осуществляется через стадии радикального гидроксирования по положениям 2 и 5 фуранового цикла радикалами OH^\bullet , образующимися в системе соединения ванадия(IV, V)– H_2O_2 [41, 42]. Это согласуется с результатами исследований методами ЭПР начальных стадий взаимодействия фуранов с гидроксильными радикалами, генерированными из реактива Фентона ($\text{FeSO}_4\text{--H}_2\text{O}_2$) [43, 44]. Авторы [38, 40] предполагают, что образование основных продуктов реакции проходит через гипотетический 2,5-дигидрокси-2,5-дигидрофуран (**43**) и продукт его раскрытия – диальдегид **2** (схема 13). Выделить последний не удалось вследствие его малой устойчивости [38].

В наших работах [45–56] изучено окисление фурана и 2-метилфурана пероксидом водорода в водно-органических средах в присутствии соединений ванадия(IV, V) при более низких температурах (20–25 °С).

При этом выявлены особенности окисления фурана в гомогенных водно-органических средах в присутствии смешивающихся с водой растворителей [45–52] и в гетерогенных водно-органических средах в условиях межфазного катализа [46, 53]. В последнем случае одновременно использовались межфазный и ванадиевый катализаторы. Установлено, что

Схема 13



состав и выходы продуктов пероксидного окисления фурана [45, 55] и 2-метилфурана [56] существенно зависят от природы органического растворителя, типов ванадиевого и межфазного катализаторов и молярного соотношения реагентов [45–56].

При окислении фурана и 2-метилфурана в гомогенных водно-органических средах наибольшие выходы основных продуктов **6**, **11**, **23** и **44** достигаются в водно-спиртовых средах в присутствии катализаторов VOSO_4 или VOCl_2 при молярном соотношении фурана (2-метилфурана), H_2O_2 , алифатического спирта и ванадиевого катализатора 1:2:12:0.02.

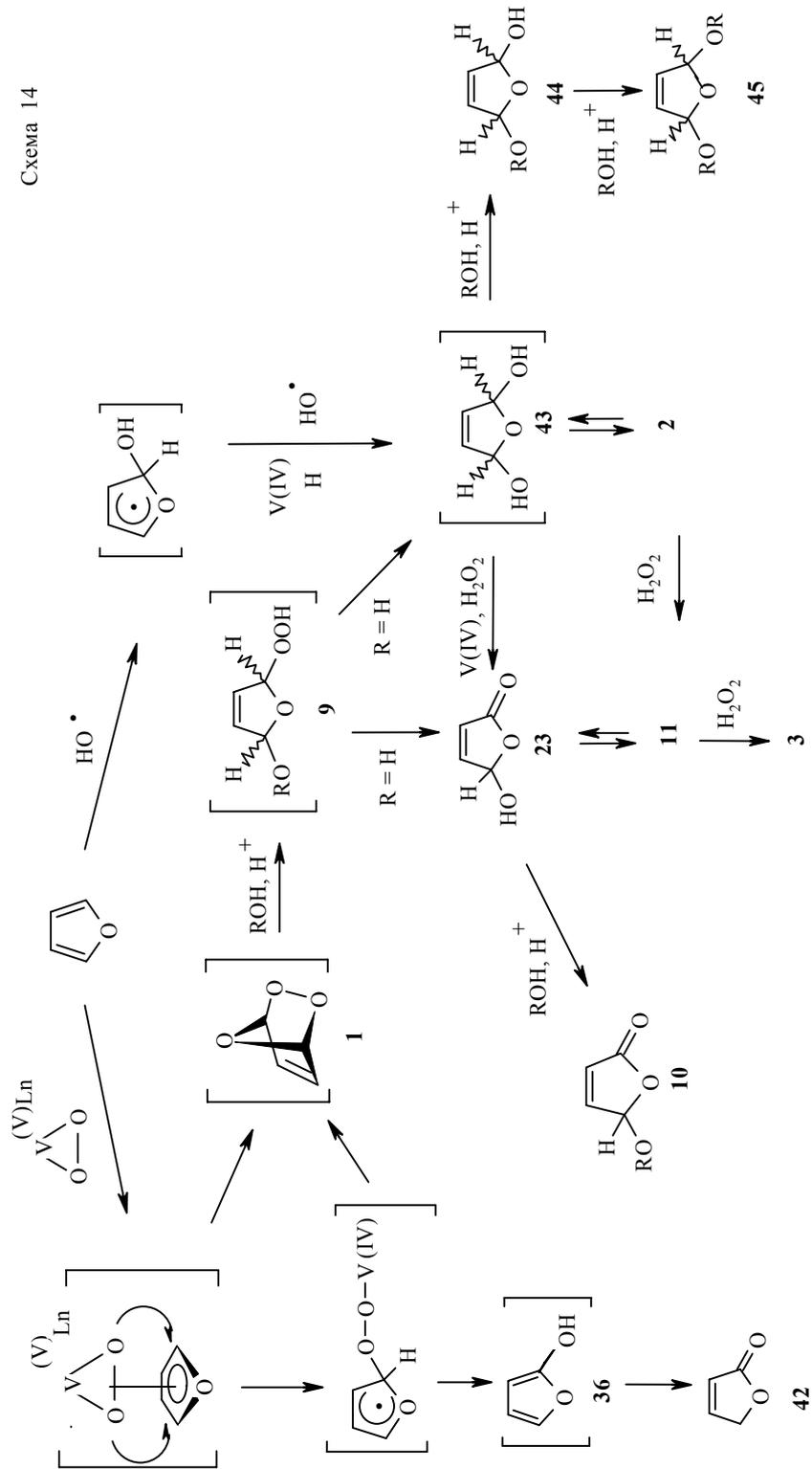
При окислении фурана в гетерогенных водно-органических средах наибольшие выходы основных продуктов **2**, **11**, **23** и **42** достигаются в присутствии мезофазного катализатора тридецилметиламмонийхлорида (ТДМАХ) и ванадиевого катализатора VOCl_2 , при молярном соотношении фуран : H_2O_2 : ванадиевый катализатор : ТДМАХ = 1:2:0.02:0.04.

Разработан новый способ получения 2,5-диалкокси-2,5-дигидрофуранов, основанный на окислении фурана пероксидом водорода в присутствии соединений ванадия в водно-спиртовых средах при 20 °С [47, 50, 51]. Этот способ позволяет использовать широкодоступное малотоксичное химическое сырье, отличается экономичностью и простотой исполнения по сравнению с существующими методами электрохимического алкоксилирования и сенсibilизированного фотохимического оксигенирования фуранов [15–17].

Усовершенствованы способы получения 5-этокси-2(5Н)-фуранона, 2,4-динитрофенилгидразона β -формилакриловой кислоты и бис(2,4-динитрофенил)гидразона малеинового диальдегида [46, 50–53].

С помощью хромато-масс-спектрометрии доказано образование в ходе окисления фурана пероксидом водорода в присутствии ванадиевых катализаторов промежуточных соединений – 2,5-дигидрокси-2,5-дигидрофурана (**43**), 2-гидрокси-5-этокси-2,5-дигидрофурана (**44**) и 2-гидроксифурана (**36**). Эти вещества выделены в виде стабильных производных **10**, **23**, **42**, **45** [50–53].

Cxema 14



Предложена схема механизма реакции перекисного окисления фурана, подтвержденная данными физико-химических методов анализа состава продуктов реакции, которая предусматривает образование в качестве ключевых промежуточных соединений эндопероксидов фурана **1**, 2-гидроксифурана (**36**), органических пероксидов **9** и 2,5-дигидрокси-2,5-дигидрофурана (**43**) [46, 51] (схема 14).

По мнению авторов [51], главную роль в окислительных превращениях фурана в принятых условиях играют пероксокомплексы ванадия и гидроксильные радикалы, образующиеся при взаимодействии пероксида водорода с соединениями ванадия и обладающие значительно большей окислительной способностью, чем H_2O_2 [41, 42]. Образование основных продуктов реакции проходит через эндопероксиды фурана **1**, органические пероксиды **9**, 2-гидроксифуран (**36**) и 2,5-дигидрокси-2,5-дигидрофуран (**43**). Исследования процессов каталитического пероксидного окисления фуранов продолжаются [56].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. N. A. Milas, W. L. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1389 (1935).
2. *Успехи химии фурана*, под ред. Э. Я. Лукевица, Зинатне, Рига, 1978, с. 100.
3. М. В. Шиманская, С. А. Гиллер, И. И. Иоффе, *Парофазное контактное окисление фурановых соединений*, Зинатне, Рига, 1971.
4. С. А. Гиллер, М. В. Шиманская, *К механизму контактных реакций окисления фурановых соединений и пиридиновых соединений*, Наука, Москва, 1973, с. 47.
5. М. В. Шиманская, *Контактные реакции фурановых соединений*, Зинатне, Рига, 1985.
6. А. А. Авот, Д. Р. Крейле, В. А. Славинская, *Изв. АН ЛатвССР, Сер. хим.*, 428 (1968).
7. М. В. Шиманская, *Ванадиевые катализаторы окисления гетероциклических соединений*, Зинатне, Рига, 1990, с. 48.
8. T. Mensah, *J. Agric. Food Chem.*, **34**, 336 (1986).
9. G. Schenk, *Ann. Chem.*, **584**, 156 (1953).
10. S. Schroeter, R. Appel, R. Brammer, G. Schenk, *Liebigs Ann. Chem.*, **697**, 42 (1966).
11. B. L. Feringa, R. I. Butselaar, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 1941 (1982).
12. Н. А. Эльминг, в кн. *Успехи органической химии*, Мир, Москва, 1964, т. 2, с. 62.
13. А. А. Пономарев, *Синтезы и реакции фурановых веществ*, Изд-во СГУ, Саратов, 1960, 243.
14. N. Clausson-Kaas, F. Limborg, I. Farstrop, *Acta Chem. Scand.*, **2**, 109 (1948).
15. Z. Ogumi, S. Ohhashi, Z. Tarehara, *J. Chem. Soc. Jpn., Chem and Ind. Chem.*, **11**, 1788 (1984).
16. J. Nielsen, N. Elming, N. Clausson-Kaas, *Acta Chem. Scand.*, **9**, 9 (1955).
17. M. Mederiou, M. Montenegro, *Port. Electrochim. Acta*, **7**, 47 (1989).
18. K. Yoshida, I. Fueno, *J. Org. Chem.*, **36**, 1523 (1971).
19. I. Saito, J. Kuo, I. Matsuura, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 2757 (1986).
20. W. Adam, K. Tarayama, *J. Org. Chem.*, **44**, 1727 (1979).
21. W. Adamand, A. Rodrigner, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 406 (1980).
22. K. Golnick, A. Griesbeck, *Tetrahedron*, **41**, 2057 (1985).
23. E. Fiedler, W. Haer, *Oxidation Commun.*, **9**, 199 (1986).
24. M. Masakatsu, N. Shigeru, T. Manabu, M. Hiroyuki, W. Nobuko, *Chem. Commun.*, **10**, 821 (2000).
25. J. Boeseren, C. Vermy, H. Bunge, *Rec. Trav. Chim.*, **50**, 1023 (1931).

26. F. Catala, J. Defaye, *Acad. Sci.*, **258**, 4094 (1964).
27. Т. М. Нагиев, *Успехи химии*, **44**, 1654 (1985).
28. S. Foot, S. Wevler, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3879 (1964).
29. N. Milas, *J. Am. Chem. Soc.*, **28**, 2005 (1927).
30. N. Milas, R. Reeief, O. Magely, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2322 (1954).
31. А. П. Салчинкин, *Журн. прикл. химии*, **32**, 1605 (1959).
32. Л. Б. Лапкова, Автореф. дис. канд. хим. наук, Ростов-на-Дону, 1963.
33. В. П. Гвоздецкая, В. Г. Кульневич, Л. Б. Лапкова, *Журн. прикл. химии*, **45**, 354 (1972).
34. В. П. Гвоздецкая, В. Г. Кульневич, в кн. *Химия и технология фурановых соединений. Межвуз. сб. науч. тр. Краснодар. политех. ин-та*, Краснодар, 1975, с. 34.
35. В. П. Гвоздецкая, Дис. канд. хим. наук, Краснодар, 1974.
36. N. Claussou-Kaas, N. Facstorp, *Acta. Chem. Scand.*, **1**, 415, (1974).
37. Л. А. Бадовская, Дис. докт. хим. наук, Краснодар, 1982.
38. В. В. Посконин, Дис. канд. хим. наук, Краснодар, 1990.
39. В. В. Посконин, Л. А. Бадовская, С. П. Гаврилова, В. Г. Кульневич, *ЖОрХ*, **25**, 1701 (1989).
40. В. В. Посконин, Л. А. Бадовская, *ХГС*, 1462 (1991). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **27**, 1177 (1991)].
41. А. П. Макаров, А. Е. Гехман, В. М. Некипелов, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1914 (1985).
42. H. Brooks, F. Sicilio, *Inorg. Chem.*, **10**, 2530 (1971).
43. T. Shiga, A. Isomoto, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1139 (1969).
44. P. Maruthamuthu, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **81**, 1979 (1985).
45. В. В. Посконин, Л. А. Бадовская, Л. В. Поварова, в кн. *Химия и технология фурановых соединений. Межвуз. сб. науч. тр. КубГТУ*, Краснодар, 1995, с. 89.
46. Л. В. Поварова, Дис. канд. хим. наук, Краснодар, 1998.
47. В. В. Посконин, Л. А. Бадовская, Л. В. Поварова, Пат. РФ 2124508; *Б. И.*, № 1, 341 (1999).
48. В. В. Посконин, Л. А. Бадовская, Л. В. Поварова, Е. П. Грунская, А. В. Саркисян, в кн. *Химия и технология фурановых соединений. Межвуз. сб. науч. тр. КубГТУ*, Краснодар, 1996, с. 56.
49. В. В. Посконин, Л. В. Поварова, Л. А. Бадовская, *ХГС*, 633 (1996). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **32**, 543 (1996)].
50. В. В. Посконин, Л. А. Бадовская, Л. В. Поварова, *ХГС*, 893 (1998). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **34**, 771 (1998)].
51. В. В. Посконин, Л. А. Бадовская, Л. В. Поварова, *ХГС*, 1047 (1998). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **34**, 900 (1998)].
52. В. В. Посконин, Л. А. Бадовская, Л. В. Поварова, *Катализ в биотехнологии, химии и химических технологиях, Тез. докл.*, Тверь, 1999, с. 77.
53. В. В. Посконин, Л. А. Бадовская, Л. В. Поварова, Р. И. Пономаренко, *ХГС*, 1322 (1999). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **35**, 1143 (1999)].
54. В. В. Белоруцкий, Л. В. Поварова, в кн. *Химия и химическая технология нефтегазопереработки. Межвуз. сб. науч. тр. КубГТУ*, Краснодар, 2002, с. 65.
55. В. В. Посконин, Дис. докт. хим. наук, Краснодар, 2001.
56. Л. В. Поварова, А. Г. Черкас, А. А. Тимошенко, в кн. *Актуальные проблемы современной науки. Тез. докл.*, Самара, 2004, с. 33.

Кубанский государственный
технологический университет,
Краснодар 350072, Россия
e-mail: k-obh@kubstu.ru.

Поступило 21.03.2006
После доработки 10.09.2007