

УДК 66.093.6:661.733

Исследование кислотно-каталитической конверсии углеводов в присутствии алифатических спиртов при умеренных температурах

В. Е. ТАРАБАНЬКО, М. А. СМИРНОВА, М. Ю. ЧЕРНЯК

*Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,
ул. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия)**E-mail: veta@icct.ru*

(Поступила 28.07.04; после доработки 14.01.05)

Аннотация

Изучены катализируемые гидросульфатом натрия и серной кислотой процессы конверсии фруктозы и сахарозы в двухфазных системах вода – спирт (от бутанола до октанола), а также в гомогенных спиртовых средах (этанол, бутанол) при 82–102 °С. Методами ГЖХ-МС и ¹³С и ¹Н ЯМР-спектроскопии показано, что основными продуктами конверсии углеводов являются простые и сложные эфиры 5-гидроксиметилфурфура и леулиновой кислоты соответственно. Суммарный выход эфиров достигает 80–90 мол. %. Выход эфиров снижается при увеличении концентрации углеводов. При высоких концентрациях субстрата максимальная селективность кислотно-каталитической конверсии фруктозы падает в ряду двухфазная система (вода – спирт) – гомогенная водная среда – гомогенный раствор в бутаноле. Увеличение молекулярной массы спирта снижает его алкилирующую способность в изученных процессах. Полученные результаты показывают, что сочетание процессов алкилирования и экстракции при удалении продуктов реакции из каталитически активной водной фазы в двухфазных системах спирт – вода позволяет увеличить выход целевых продуктов процесса.

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на большое количество материала, накопленного в области химии углеводов, интерес к ней в последнее время растет, поскольку устойчивое развитие цивилизации предполагает перевод сырьевой базы химической промышленности на возобновляемое растительное сырье. Кислотно-каталитические превращения гексозных углеводов в водной среде дают леулиновую кислоту (LA) и 5-гидроксиметилфурфура (5-НMF), что подробно описано в литературе [1–6].

Основные трудности реализации этих процессов заключаются в их невысокой селективности при больших концентрациях субстрата. Высокие значения выходов LA и 5-НMF (около 90 % в расчете на углевод) хорошо известны и описаны неоднократно, но концентрация субстрата в реакционной массе в этих случаях не превышает

0.1 моль/л [3, 7–10]. Увеличение концентрации фруктозы до 1 М приводит к снижению выхода LA до 65 мол. % [8]. В случае сахарозы выход леулиновой кислоты снижается до 45 мол. % при увеличении концентрации субстрата до 0.6 моль/л [7]. Основной причиной низкой селективности дегидратации углеводов является, возможно, нестабильность 5-НMF в условиях реакции и его конденсация в гуминовые вещества [8].

Низкотемпературные (около 100 °С) процессы получения LA и 5-НMF из фруктозы и глюкозы в целом более селективны, чем высокотемпературные (160–220 °С) [8, 11]. Так, конверсия фруктозы в водной среде при 95 °С дает до 85 мол. % LA [6], а повышение температуры до 140–220 °С способствует уменьшению выхода целевых продуктов [12, 13]. При снижении температуры с 240 до 160 °С выход леулиновой кислоты из глюкозы при

ее конверсии в присутствии H_2SO_4 увеличивается с 29 до 55 мол. % [14].

Возможные пути повышения выходов LA, 5-НМФ и их производных заключаются в использовании двухфазных систем вода – органический экстрагент, а также алкилирующих агентов при температурах около 100 °С. Первое позволяет удалить продукт из каталитически активной водной фазы в органическую и, таким образом, стабилизировать продукт. Применение алкилирующих агентов, с другой стороны, может привести к образованию более устойчивых продуктов процесса. Алифатические спирты сочетают в себе свойства и экстрагентов, и алкилирующих агентов, что позволяет использовать одновременно оба названных подхода для повышения эффективности процессов кислотно-каталитической конверсии углеводов. О возможности алкилирования 5-НМФ спиртами упоминается в [12, 13, 15], но подробно этот вопрос не изучен.

Для дегидратации углеводов при низких температурах требуются растворы концентрированных (1–5 М) минеральных кислот, обеспечивающие достаточную каталитическую активность в реакционной массе [3]. Это осложняет создание двухфазных систем для таких спиртов, как бутанол или пентанол, поскольку они образуют гомогенные системы с концентрированными (5–9 М) растворами H_2SO_4 и HCl [16]. Преодолеть это затруднение можно, используя в качестве катализатора растворы гидросульфата натрия и серной кислоты [17, 18].

Цель настоящей работы – сопоставление состава и выходов продуктов кислотно-каталитической конверсии фруктозы и сахарозы в гомогенных водных, водно-спиртовых и спиртовых средах, а также в двухфазных системах водный раствор – спирт (от бутанола до октанола).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали пищевые сахарозу и фруктозу без дополнительной очистки, сульфат натрия, серную кислоту и этилацетат квалификации “х. ч.”, этиловый спирт ректификации, а также бутиловый, пентиловый, изопентиловый и октиловый спирты (квалификации

“х. ч.” и “ч. д. а.”), подвергнутые перегонке в вакууме.

Эксперименты проводили в термостатированной колбе с перемешиванием. В случае двухфазных систем в качестве катализатора использовали $Na_2SO_4 \cdot H_2O$ (смесь сульфата натрия и серной кислоты). Подогретые растворы катализатора смешивали с необходимыми количествами углевода и спирта и нагревали при температуре 95 °С для этилового и 102 °С для остальных спиртов. Конверсию фруктозы в гомогенных водно-спиртовых средах проводили в присутствии H_2SO_4 при температуре 82.5 °С для этилового и 92 °С для бутилового спиртов. К подогретому до необходимой температуры спиртовому раствору фруктозы небольшими порциями приливали концентрированную H_2SO_4 (1.8 М) и нагревали, периодически отбирая пробы для анализа. Полученные пробы реакционной массы или органической фазы в случае двухфазной системы объемом 1 мл нейтрализовали насыщенным раствором $NaHCO_3$ до pH 7, экстрагировали этилацетатом, который отгоняли в ротационном испарителе.

Для выделения бутилового эфира 5-гидроксиметилфурфурола (5-But-OMF) реакционную массу, полученную в двухфазном процессе и содержащую смесь бутиллевулината (But-LA) и эфира 5-НМФ, обрабатывали водным раствором щелочи и сульфата натрия. But-LA в этих условиях гидролизировался, левулинат натрия переходил в водную фазу, а 5-But-OMF выделяли из раствора в бутаноле вакуумной перегонкой.

Полученные продукты анализировали методом ГЖХ (колонка высотой 2.6 м, массовая доля ПЭГ 3 % и 1 % фосфорной кислоты на носителе INERTON 0.25–0.30 мм, внутренний стандарт – антрацен), а также на хромато-масс-спектрометре Hewlett Packard GCD Plus и на ЯМР-спектрометре Bruker AM-400 (200 МГц) при 25 °С в Центре коллективного пользования КНЦ СО РАН. ЯМР-спектры записаны в $CDCl_3$ после отгонки растворителя. Химический сдвиг вычисляли относительно сигнала $CDCl_3$, используя его как внутренний стандарт.

В зависимости от условий процесса и природы спирта хроматограммы реакционной смеси содержали от одного до четырех ос-

новых пиков. Левулиновая кислота и 5-гидроксиметилфурфурол идентифицированы ранее методами ЯМР- и хромато-масс-спектрометрии [17, 19]. Алкиллевулинаты и диэтилсульфат идентифицировали по базе данных Finigan MAT NIST Library for GCQ/ICIS. Экспериментальные масс-спектры алкиллевулинатов: этиллевулинат – 144(2), 117(12), 103(1), 99(82), 98(8), 81(5), 74(30), 71(12), 56(7); бутиллевулинат – 172(1), 157(3), 130(4), 117(11), 99(100), 98(5), 81(1), 74(20), 71(12), 56(23); пентиллевулинат – 186(2), 157(1), 144(5), 117(16), 99(100), 74(45), 71(15), 56(12); октиллевулинат – 228(2), 157(1), 185(2), 117(29), 99(100), 98(8), 81(2), 74(10), 71(26), 56(10).

^{13}C ЯМР 5-But-OMF: δ 14.25 м. д. (CH_3 бутильной группы), 19.62, 32.04 и 65.41 м. д. (CH_2 -группы бутильного радикала), 71.50 м. д. (CH_2 метоксильной группы), 111.37 м. д. и 122.42 м. д. (звенья CH фуранового кольца), 159.37 и 152.94 м. д. (атомы углерода фуранового кольца, не содержащие протонов), 178.17 м. д. (альдегидная группа $\text{HC}=\text{O}$).

^1H ЯМР 5-But-OMF: δ 0.94 м. д. (триплет) – CH_3 бутильной группы, 1.424 м. д. (7 линий), 1.624 (5 линий) и 3.552 м. д. (триплет) – CH_2 -группы бутильного радикала, 4.557 м. д. (синглет) – CH_2 метоксильной группы, 6.530 и 7.240 м. д. (дублеты) – звенья CH фуранового кольца, 9.641 м. д. (синглет) – альдегидная группа $\text{HC}=\text{O}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Состав продуктов кислотно-каталитической конверсии углеводов в присутствии спиртов

Основные продукты кислотно-каталитической конверсии фруктозы и сахарозы в при-

сутствии спиртов, как в однофазных, так и в двухфазных системах, представляют собой хорошо известные эфиры левулиновой кислоты и простые эфиры 5-гидроксиметилфурфуrolа. Ранее такие эфиры (метилловый, этиловый, бутиловый, изопентилловый) синтезированы алкилированием 5-хлорметилфурфуrolа и описаны в единственной работе [20]. Масс- и ЯМР-спектры полученных в настоящей работе 5-алкоксиметилфурфуrolов (табл. 1) в литературе не описаны.

Спектры эфиров 5-НМФ аналогичны известному спектру 5-гидроксиметилфурфуrolа и имеют пики молекулярных ионов, соответствующие их молекулярной массе. Характер расщепления молекул под действием электронного удара мало зависит от наличия и природы алкильной группы и соответствует классическим закономерностям масс-спектрометрии [21].

Кислотно-каталитическая конверсия углеводов в этаноле

Конверсия фруктозы в системе этанол – серная кислота (1.8 М) с концентрацией воды от 0.4 до 1.0 М дает – 5-этоксиметилфурфуrol (5-Et-OMF) и этиллевулинат (Et-LA). Хроматограмма реакционной массы представлена на рис. 1. Помимо продуктов превращения фруктозы, в растворе присутствует диэтилсульфат, концентрация которого сопоставима с концентрацией целевых продуктов. В рассматриваемой реакционной системе диэтилсульфат, очевидно, является наиболее активным алкилирующим агентом.

Максимальная концентрация этиловых эфиров LA и 5-НМФ достигается в течение

ТАБЛИЦА 1

Характеристики масс-спектров эфиров 5-НМФ

Вещество	Интенсивность пика (m/z)									
5-Et-OMF	154 (30)	–	125 (85)	125 (85)	109 (100)	97 (95)	81 (40)	69 (28)	–	53 (40)
5-But-OMF	182 (8)	183(0.7)	153(10)	125 (4)	109 (100)	97 (75)	81 (30)	69 (7)	57 (8)	53 (20)
5-Pent-OMF	196 (6)	197 (0.5)	167 (5)	125 (3)	109 (100)	97 (68)	81 (25)	69 (11)	–	53 (16)
5-iPent-OMF	196 (8)	–	167 (8)	125 (3)	109 (100)	97 (50)	81 (31)	69 (10)	57 (5)	53 (34)
5-НМФ*	126 (50)	127 (4.2)	97 (100)	125 (9)	109 (7)	–	81 (8)	69 (30)	–	53 (17)

*База данных Finigan MAT NIST Library for GCQ/ICIS.

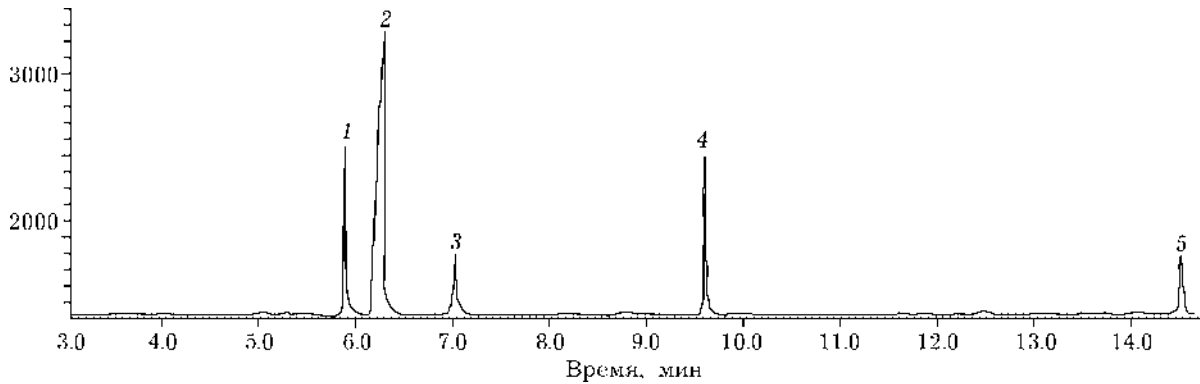


Рис. 1. Хроматограмма продуктов конверсии фруктозы в этаноле при 82.5 °C: 1 – этиллевулинат, 2 – 5-этоксиметилфурфурол, 3 – леулиновая кислота, 4 – диэтилсульфат, 5 – внутренний стандарт.

30–50 мин, их суммарный выход возрастает с 27 до 82 мол. % при снижении концентрации субстрата от 0.45 до 0.08 М (рис. 2).

Реализовать двухфазную систему этанол – вода не удалось: для реакционной массы вода – этанол – сахароза – гидросульфат натрия устойчивой оказывается система, состоящая из водно-спиртового раствора H_2SO_4 , углевода и твердых фаз Na_2SO_4 и $Na_2SO_4 \cdot H_2O$. Конверсия сахарозы в такой системе при 95 °C дает четыре основных продукта – 5-HMF, LA и их этиловые эфиры. Суммарный выход этих продуктов достигает 0.6 моль/моль сахарозы, а доля эфиров среди них составляет около 70 мол. % (рис. 3). Максимальные выходы продуктов достигаются при продолжительности эксперимента 2–3 ч.

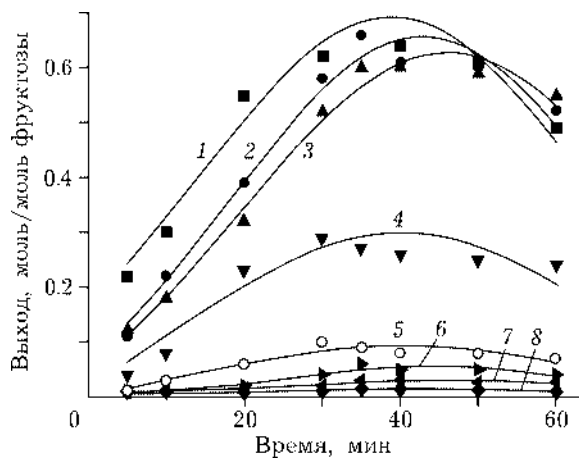


Рис. 2. Зависимость выхода 5-этоксиметилфурфуола (1–4) и этиллевулината (5–8) из фруктозы от времени (82.5 °C, 1.8 М H_2SO_4). $C_{фр}$, М: 0.08 (1, 5), 0.11 (2, 6), 0.15 (3, 7), 0.28 (4, 8).

Соотношение концентраций эфиров и соответствующих спирта и кислоты в определенной степени характеризуют кинетику и термодинамику алкилирования 5-HMF и LA в системе этанол – вода – серная кислота. Отношение Et-LA/LA составляет около 4–5 и практически не зависит от времени. Это означает, что в рассматриваемом временном масштабе алкилирование LA протекает достаточно быстро и полученное соотношение соответствует равновесному для раствора данного состава. Полученные данные позволяют грубо оценить константу равновесия алкилирования LA этанолом:

$$K = \frac{[Et-LA] \cdot [H_2O]}{[LA] \cdot [Et-OH]} = \frac{6 \cdot 5.9}{17} \approx 2$$

Отношение 5-Et-OMF/5-HMF увеличивается во времени и достигает значения 15

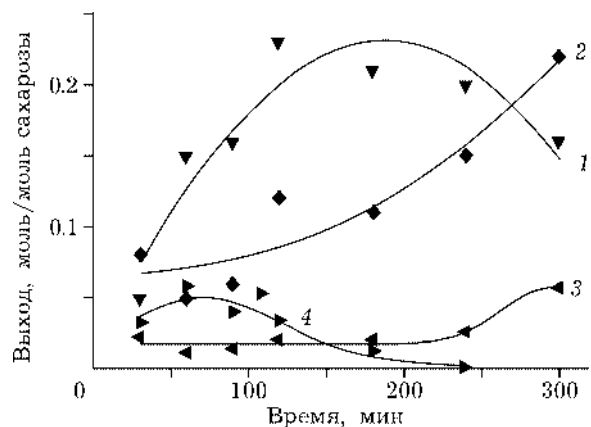


Рис. 3. Зависимость выхода продуктов дегидратации сахарозы от времени (95 °C, $C_{сах} = 0.44$ М, 4.6 М $NaHSO_4 + 0.2$ М H_2SO_4 , 59 М H_2O): 1 – 5-этоксиметилфурфурол, 2 – этиллевулинат, 3 – леулиновая кислота, 4 – 5-гидроксиметилфурфурол.

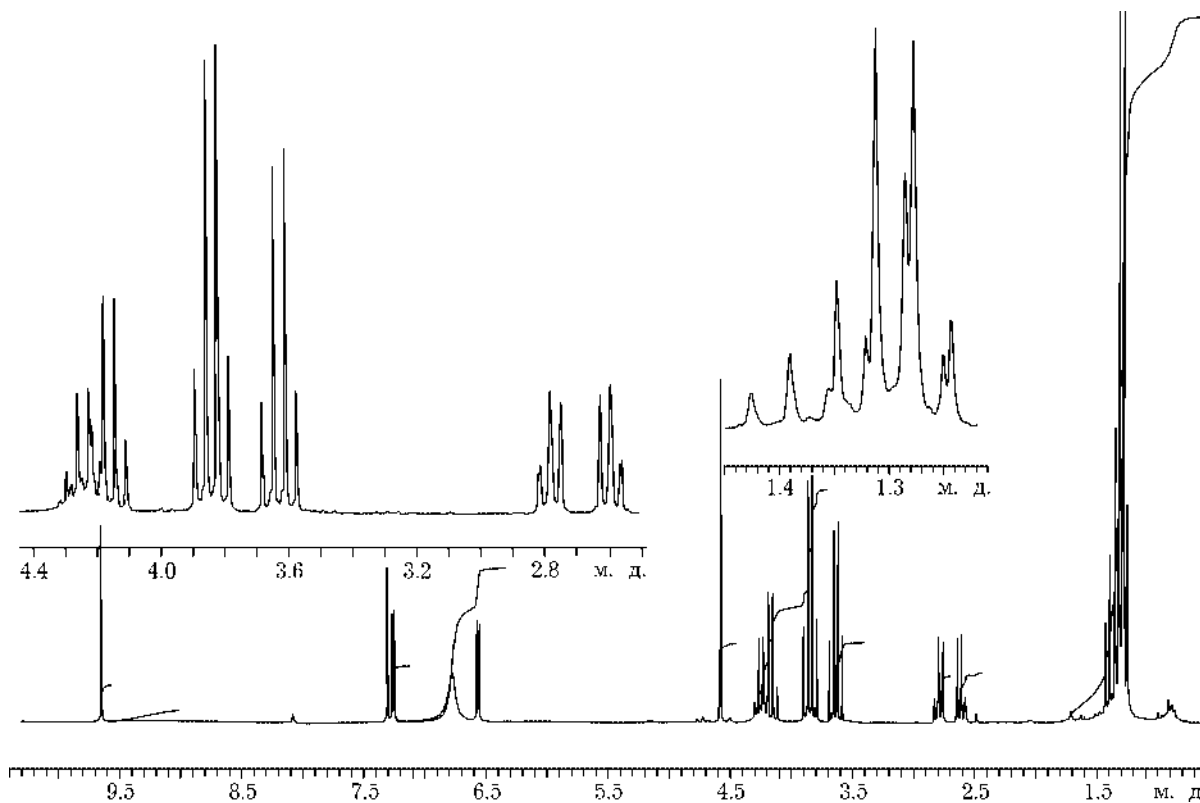


Рис. 4. ПМР-спектр продуктов конверсии фруктозы в этаноле в CDCl_3 (1.8 М H_2SO_4 , 82.5 °С).

и выше. Следовательно, процесс алкилирования 5-HMF протекает медленнее, чем в случае с LA, но образующийся 5-Et-OMF термодинамически более устойчив, чем этиллевулинат.

ПМР-спектр водно-спиртовой реакционной массы после нейтрализации и удаления растворителей и основной части осадка моноэтилсульфата натрия представлен на рис. 4. Идентифицированному методом хромато-масс-спектрометрии 5-этоксиметилфурфуролю, очевидно, соответствуют сигналы 9.64 (протон альдегидной группы), дублеты 6.53 и 7.24 (протоны фуранового кольца) и синглет 4.56 (метоксильная группа). Два квартета в области значений 2.6–2.8 принадлежат, очевидно, метиленовым группам кислотной части молекулы этиллевулината, а синглет 2.25 – ее метильному радикалу. В спектре присутствуют четыре квартета в диапазоне значений 3.57–4.27, относящиеся, очевидно, к метиленовым группам этильных заместителей 5-этоксиметилфурфурола и этиллевулината (квартеты 4.1–4.3), а также диэтилсульфата и моноэтилсульфата (3.5–3.9). Об-

ласть поглощения протонов метильных групп лежит в интервале 1.23–1.44.

Моноэтилсульфат натрия выделен из реакционной массы в кристаллической форме после отгонки растворителей. Спектр раствора моноэтилсульфата натрия в D_2O имеет два сигнала (квартет 3.94 и триплет 1.22) и не совпадает со спектром этанола в этих условиях (сигналы 3.68 и 1.12).

Гомогенная кислотно-каталитическая конверсия фруктозы в бутаноле

При проведении процесса в бутаноле в гомогенных условиях аналогично экспериментам в этиловом спирте фруктоза дает два основных продукта – 5-But-OMF и But-LA – с суммарным выходом вплоть до 90 мол. % при малых концентрациях субстрата (рис. 5). При одинаковых концентрациях катализатора и субстрата процесс в бутаноле протекает значительно медленнее, чем в этаноле: в последнем случае даже при меньшей температуре максимум концентрации продуктов достигается втрое быстрее, чем в бутиловом спирте (см. рис. 2, 5).

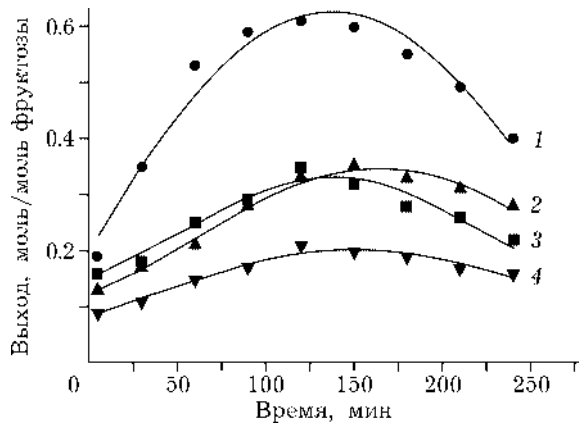


Рис. 5. Зависимость выхода 5-бутоксиметилфурфуrolа и бутиллевулината из фруктозы в бутаноле от времени (92 °С, 1,8 М H_2SO_4): 1, 2 – 5-But-OMF, 3, 4 – But-LA; 1, 3 – 0,15 М фруктозы; $C_{\text{фр}}$, М: 0,15 (1, 3), 0,28 (2, 4).

Кислотно-каталитическая конверсия сахарозы в двухфазной системе бутанол – вода

Конверсия сахарозы и фруктозы в двухфазной системе бутанол – вода в течение 200–300 мин дает те же основные продукты: бутиловые эфиры 5-НМФ и LA с суммарным выходом вплоть до 80–90 мол. % (табл. 2). Выходы неалкилированных 5-НМФ и LA находятся на уровне 1 % от соответствующих эфиров, несмотря на наличие водной фазы в

реакционной системе. Столь высокая степень алкилирования обусловлена, очевидно, сочетанием двух факторов – высоких коэффициентов распределения бутиловых эфиров [22] и достаточно больших констант равновесия алкилирования (см. выше). Снижение концентрации сахарозы с 0,6 до 0,15 М повышает выход продуктов от 14 до 91 мол. %.

Отношение концентраций основных продуктов в гомогенной системе 5-But-OMF – But-LA составляет 2 : 1, в отличие от двухфазной системы бутанол – вода (1,3 : 1 и меньше). Относительно большая доля простого эфира в продуктах гомогенного процесса обусловлена, по-видимому, более низкой активностью воды в ней по сравнению с двухфазной системой. 5-НМФ, образующийся при дегидратации фруктозы, расходуется по двум конкурирующим маршрутам, взаимодействуя с водой или спиртом (схема 1).

В результате соотношение 5-алкоксиметилфурфуrol – алкиллевулинат оказывается тем больше, чем ниже активность воды в реакционной массе.

Очевидно, по аналогичной причине сильно различается и состав продуктов, образующихся в бутаноле и этаноле. В этаноле в качестве алкилирующего реагента выступа-

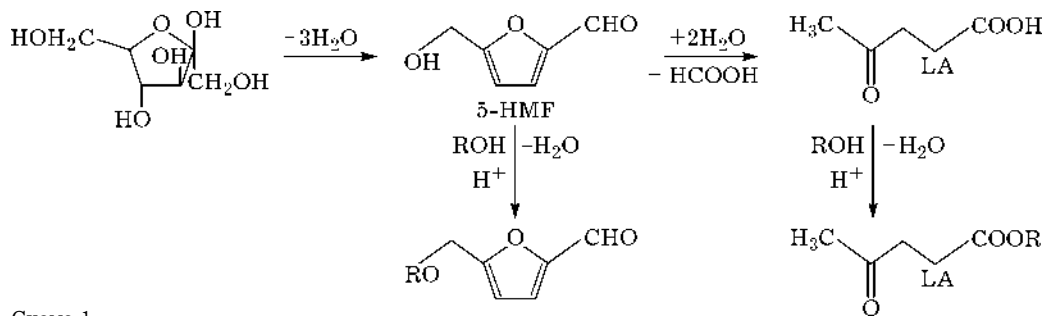


Схема 1.

ТАБЛИЦА 2

Влияние концентрации сахарозы в водной фазе на максимальный выход и концентрацию в органической фазе эфиров LA и 5-НМФ (102 °С, 4,0 М NaHSO_4 , объемное отношение органической фазы к водной 2 : 1)

Концентрация сахарозы, М	Содержание продуктов, г/л		Суммарный выход эфиров, моль/моль сахарозы
	Бутиллевулинат	5-бутоксиметилфурфуrol	
0,146	5,2	6,6	0,91
0,292	6,3	7,6	0,53
0,438	7,4	8,7	0,42
0,584	3,1	4,1	0,14

ТАБЛИЦА 3

Выход продуктов конверсии сахарозы в присутствии алифатических спиртов (102 °С, 4,2 М NaHSO₄, 0,44 М сахарозы; объемное отношение органической фазы к водной 2 : 1)

Органическая фаза	Выход, моль/моль сахарозы	
	Алкиллевулинат	5-Алжксиметилфурфурол
Бутанол	0.20	0.22
Изобутанол	0.24	0.25
Пентанол	0.11	0.16
Изопентанол	0.10	0.14
Октанол	0.06	–

ет диэтилсульфат. В результате в среде этилового спирта скорость алкилирования 5-НМФ столь велика, что конверсия последнего в левулиновую кислоту практически не происходит и 5-Et-ОМФ оказывается доминирующим продуктом.

Влияние природы спирта на состав и выход продуктов конверсии сахарозы в двухфазных системах

Выходы продуктов алкилирования уменьшаются с ростом молекулярной массы спирта, максимальные выходы эфиров снижаются в ряду бутанол – октанол, и при использовании последнего простой эфир 5-НМФ практически не образуется (табл. 3). Полученные результаты хорошо согласуются с данными работы [20], где при алкилировании 5-хлорметилфурфурола выход целевого продукта падает с 72 до 31 мол. % при переходе от метанола к изоамиловому спирту. Падение алкилирующей способности спиртов прослеживается, как уже отмечалось выше, и при переходе от этанола к бутанолу.

Сравнение эффективности конверсии углеводов в гомогенных и двухфазных системах

Важнейшей стороной проблемы повышения эффективности кислотно-каталитической конверсии углеводов является увеличение абсолютных концентраций продуктов в реакционной массе, т. е. сохранение высоких значений селективности при повышении концентрации субстрата в реакторе. Выше отмечалось, что

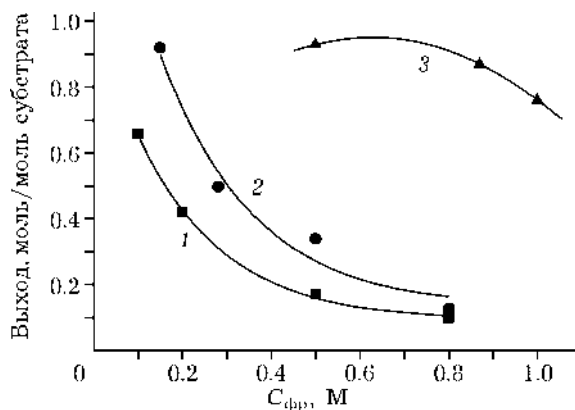


Рис. 6. Зависимость выхода продуктов конверсии от концентрации фруктозы в различных средах: 1 – водная, 1,7 М H₂SO₄, 2 М NaHSO₄, T = 108 °С; 2 – бутанол, 1,8 М H₂SO₄, T = 92 °С; 3 – двухфазная бутанол – вода, 4,2 М NaHSO₄, объемное отношение органической фазы к водной 2 : 1.

при концентрациях углевода около 0,1 М выходы левулиновой кислоты и 5-гидроксиметилфурфуола на уровне 90 мол. % получены во многих случаях, однако с увеличением концентрации субстрата в реакционной массе выход этих продуктов в расчете на карбогидрат неизбежно снижается.

На рис. 6 представлены зависимости максимального выхода суммы продуктов конверсии фруктозы (LA, 5-НМФ и их эфиры) от концентрации субстрата при проведении процесса в различных средах. Эти результаты получены в весьма близких условиях (температура, активность и природа катализатора), поэтому позволяют максимально отчетливо выделить влияние фазового состава реакционной системы на выход продуктов каталитической конверсии.

В гомогенных водном и бутанольном растворах высокий выход продуктов (60–90 % в расчете на субстрат) наблюдается при концентрациях фруктозы менее 0,2 М. Однако при увеличении C_{фр} до 0,8 М они снижаются в 4–5 раз. В двухфазной системе уменьшение выхода продуктов ниже 80 % наблюдается при C_{фр} > 1 М. При концентрации фруктозы 0,8 М кислотнo-каталитическая конверсия в двухфазной системе дает в 6–8 раз больший выход продуктов по сравнению с однофазными гомогенными растворами.

Столь значительные различия эффективности процессов обусловлены, очевидно, от-

Выход продуктов до 83–90 мол. %		Органическая фаза (бутанол) Продукты: But-LA 5-But-OMF	Коэффициент распределения алкилированных продуктов $k = 70–100$
Коэффициент распределения катализатора $k = 0.03–0.05$	↑	Водный раствор фруктозы и катализатора NaHSO_4 Продукты: 5-HMF, LA	Коэффициент распределения продуктов $k = 2–4$

Схема 2.

делением продуктов (органической фазы) от катализатора и субстрата (водной фазы) в ходе реакции (схема 2).

В отличие от H_2SO_4 гидросульфат натрия дает устойчивую двухфазную систему, причем коэффициент распределения катализатора не превышает 0.03–0.05 даже для его концентрированных растворов в водной фазе. Коэффициент распределения левоулиновой кислоты и 5-гидроксиметилфурфурола, получаемых в гомогенной однофазной системе, составляет 2–4, но в результате их алкилирования коэффициенты распределения получаемых продуктов возрастают до 70–100. Такое соотношение коэффициентов распределения катализатора и продуктов процесса обеспечивает их эффективное разделение.

Таким образом, удаление продуктов реакции из активной водной фазы сочетанием процессов алкилирования и экстракции позволяет увеличить их выход при высоких концентрациях фруктозы, и такой подход наиболее эффективен по сравнению с описанными в литературе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Красноярского краевого фонда науки (грант № 12F085) и Лаврентьевского гранта СО РАН для молодых ученых (№ 40, 2003–2004 гг).

Авторы признательны к. х. н. В. А. Соколенко и к. б. н. Г. С. Калачевой за проведение ЯМР- и ГЖХ-МС-исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 F. Lichtenthaler, *Acc. Chem. Res.*, 35 (2002) 728.
- 2 F. Lichtenthaler, *Carb. Res.*, 313 (1998) 69.
- 3 M. S. Feather, J. M. Harris, *Carb. Chem. Biochem.*, 28 (1973) 161.
- 4 E. F. Anet, *Adv. Carb. Chem.*, 19 (1964) 181.
- 5 J. Lewkowsky, URL: <http://www.arkat.org/arkat/journal/part12/Lewkowsky/>.
- 6 Б. В. Тимохин, В. А. Баранский, Г. Д. Елисева, *Успехи химии*, 1 (1999) 80.
- 7 Б. М. Левитин, Левоулиновая кислота, ее свойства, получение и применение, Москва, 1978, 35с.
- 8 В. Ф. М. Kuster, S. B. Hessel, *Carb. Res.*, 54 (1977) 165.
- 9 S. Kei-ichi, I. Yoshihisa, I. Hitoshi, *Chem. Lett.*, 73 (2000) 22.
- 10 S. Kei-ichi, I. Yoshihisa, I. Hitoshi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 74 (2001) 1145.
- 11 M. J. Antal, S. L. Willam, G. M. Richard, *Carb. Res.*, 67 (1990) 91.
- 12 В. Ф. М. Kuster, J. L. Laurens, *Starke*, 29 (1977) 172.
- 13 В. Ф. М. Kuster, H. J. C. van der Steen, *Ibid.*, 29 (1977) 99.
- 14 S. W. McKibbins, J. F. Harris, J. F. Saeman, *For. Prod. J.*, 66 (1962) 17.
- 15 В. Ф. М. Kuster, *Carb. Res.*, 54 (1977) 177.
- 16 З. И. Никологова, Н. А. Карташова, Экстракция нейтральными органическими соединениями, Москва, 1989, 102 с.
- 17 М. Ю. Черняк, Исследование кислотно-каталитической конверсии углеводов в присутствии спиртов при умеренных температурах: Дис. ...канд. хим. наук, Красноярск, 2003, 121 с.
- 18 V. E. Tarabanko, M. Yu. Chernyak, S. V. Aralova, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 75 (2002) 117.
- 19 В. Е. Тарабанько, М. Ю. Черняк, Б. Н. Кузнецов, О. В. Захарова, *Химия растит. сырья*, 2 (2002) 5.
- 20 G. Drechler, G. Kopperschlager, *J. praktische Chemie*, 27 (1965) 258.
- 21 Г. Будзикевич, К. Джерасси, Д. Уильямс, Интерпретация масс-спектров органических соединений, Москва, 1966, 324 с.
- 22 Я. И. Коренман, Коэффициенты распределения органических соединений: Справочник, Воронеж, 1992, 336 с.