

Ю. И. ХОЛЬКИН, Р. А. СТЕПЕНЬ

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ ФУРФУРОЛА
МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ*

Окислительные превращения фурфурола под действием молекулярного кислорода происходят на всех стадиях его получения, очистки, хранения, транспортировки и последующей переработки. В связи с этим изучению протекающих при этом реакций уделялось серьезное внимание.

Однако необходимо отметить, что все предложенные до сих пор схемы окислительных превращений фурфурола под действием кислорода обладают общими недостатками — каждая схема объясняет лишь часть экспериментальных фактов, совершенно не затрагивая данные, которые не вписываются в ту или иную схему.

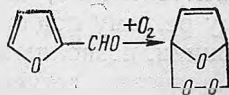
В настоящей работе сделана попытка обсуждения всего комплекса реакций, протекающих при окислении фурфурола молекулярным кислородом. В основу обсуждения положены результаты исследований, проводящихся с 1957 г., а также некоторые литературные данные.

Способность фурфурола осмоляться при хранении на воздухе с образованием темноокрашенных продуктов была отмечена в 1840 г. Стенхаузом [1], который первым выделил некоторое ощутимое количество этого соединения. Позже описано [2], что при хранении образца фурфурола в течение нескольких лет под стеклянным колпаком произошло его затвердевание. При вакуум-разгонке этого вещества был получен фурфурол и черный хрупкий остаток.

Интерес к самопроизвольному окислению фурфурола на воздухе (автоокислению) значительно возрос в конце 20-х—начале 30-х годов в связи с организацией промышленного производства фурфурола, а затем и ряда других соединений на его основе. В этот период появились работы по стабилизации фурфурола [3—5] и исследованию влияния различных факторов на его автоокисление и осмоление [6—7].

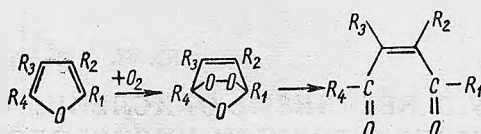
Первые попытки объяснить механизм превращений фурфурола под действием катализаторов кислотного типа были предприняты Маркуссоном [8], Иллари [9] и др. [10].

Механизм окисления кислородом различных соединений фуранового ряда изучался Шенком [11—12], а также Данлопом с сотр. [10, 13, 14]. В основу схем окислительных превращений фурановых соединений эти авторы положили окисление фуранового цикла с образованием озонидоподобных структур типа:



* Сообщение 14-е из серии работ по изучению окисления фурановых соединений молекулярным кислородом.

При последующем отщеплении альдегидной группы образуется муравьиная кислота; при раскрытии цикла — β -формилакриловая кислота. По мнению Шенка, этот тип реакции характерен для всех соединений фуранового ряда:



где $R_1 - R_4 - \text{H}$ или заместители.

Помимо отмеченных выше кислот, в реакционной смеси обнаружена фуранкарбоновая кислота, образующаяся в качестве побочного продукта реакции при окислении альдегидной группы фурфурола.

В приведенных выше схемах не рассматривается химическая кинетика реакций. Все исследования проводились в условиях контакта воздуха или кислорода с поверхностью окисляемых образцов, т. е. в диффузионной области. Кинетика процесса в этом случае определяется в основном скоростью диффузии кислорода из газовой фазы в жидкую, а не скоростью химических превращений. Окисление фурфурола в диффузионной области — медленный процесс, обеспечивающий низкую степень превращения исходного соединения. Исследование реакционных смесей, образующихся на начальной стадии процесса, не позволяет сделать однозначных выводов о том, какие продукты реакции являются промежуточными, побочными и основными. Ни один из авторов указанных работ не обсуждал строение активных центров, участвующих в окислительных превращениях фурфурола.

При постановке настоящих исследований был изучен широкий круг вопросов, связанных с окислительными превращениями фурфурола как в диффузионной, так и в кинетической области. Изучение кинетических параметров реакции и механизма процесса явилось теоретической основой для системы практических мероприятий по стабилизации фурфурола и его производных в условиях производства, хранения и переработки, а также для использования протекающих реакций в целях получения практически важных продуктов.

При решении поставленных задач использован комплекс современных физико-химических методов исследования — инфракрасная спектроскопия [15—18], хроматографические методы [19—21], фотометрия [22—24], полярография [25—26], электронный парамагнитный резонанс и др.

Для проведения исследований в кинетической области создана специальная скислительная установка [27], позволяющая подавать предварительно очищенный и нагретый до необходимой температуры кислород с различной скоростью в термостатируемую окислительную ячейку. Пористая стеклянная мембрана в нижней части ячейки обеспечивала хорошее воздушное распределение; кинетическая область достигнута при близком к пенному режиму подачи кислорода. Установка имела специальные проботборники, позволяющие отбирать пробы жидкого реакционного продукта, конденсата летучих продуктов реакции и неконденсирующихся газов без нарушения условий эксперимента.

Общая схема исследования продуктов, образующихся при окислении фурфурола молекулярным кислородом, приведена на рис. 1.

Изучение кинетики процесса показало, что скорость окисления подчиняется уравнению реакции 1-го порядка.

При повышении температуры окисления фурфурола молекулярным кислородом от 50 до 125°C значение константы скорости реакции, найденной по количеству непрореагировавшего фурфурола на определенный момент времени, возрастает от 0,0035 до 0,0682 ч⁻¹. Зависимость

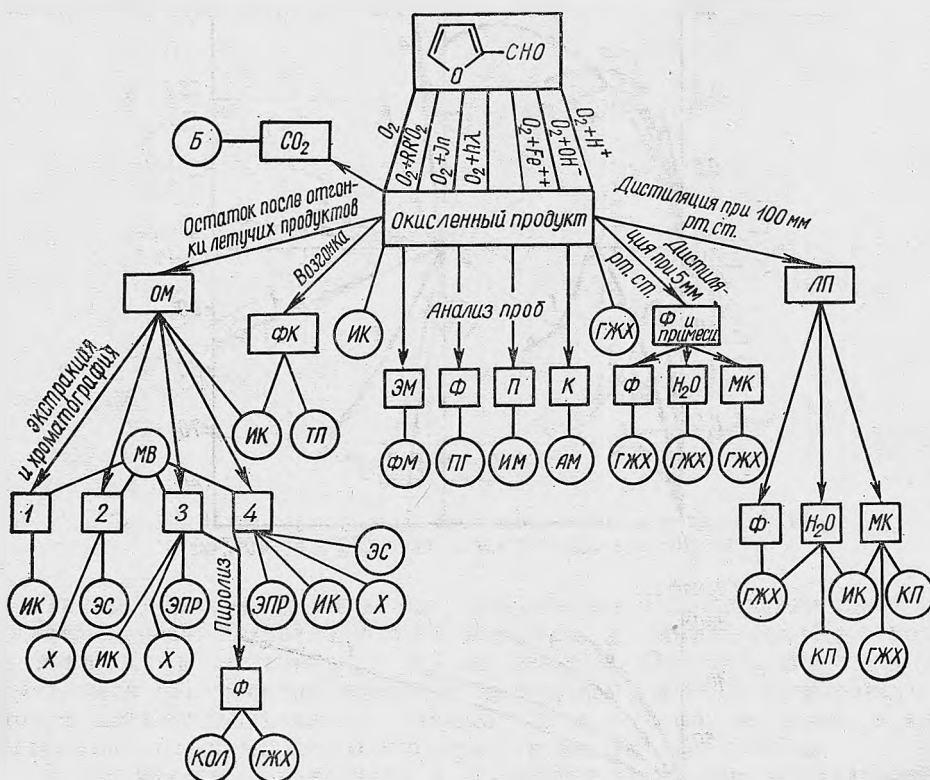


Рис. 1. Общая схема исследования продуктов окисления фурфурола:

Ф — фурфурол; МК — муревная кислота; П — перекиси; К — кислоты; ФК — фуранкарбоновая кислота; ОМ — олигомеры; ЛП — легколетучие продукты; 1, 2, 3, 4 — фракции смолистых веществ, элюируемых CCl_4 , C_6H_6 , C_2H_5OH и CH_3COCH_3 ; X — химические методы; Б — баритовый метод; ИМ — иодометрический метод; АМ — ацидометрический метод; ПГ — полярографический метод; ФМ — фотометрический метод; Кол — колориметрический метод; ИК — ИК-спектроскопия; ГЖХ — газо-жидкостная хроматография; ЭПР — электронный парамагнитный резонанс; ЭС — определение элементного состава; МВ — молекулярный вес

константы скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса, которое в случае окисления фурфурола имеет следующий вид:

$$K = 2,15 \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{11,5}{RT}}$$

где $2,15 \cdot 10^5$ — предэкспоненциальный множитель, см³ · моль⁻¹ · сек⁻¹;
11,5 — энергия активации, ккал/моль.

Проводившиеся до сих пор исследования в диффузионной области не позволяли получить достаточно обоснованных выводов о природе промежуточных и конечных продуктов реакции в связи с низкой степенью превращения фурфурола.

Результаты кинетических исследований (рис. 2) показывают, что в процессе окисления фурфурола молекулярным кислородом в качестве основных промежуточных продуктов образуются перекиси и гидроперекиси, определяемые совместно.

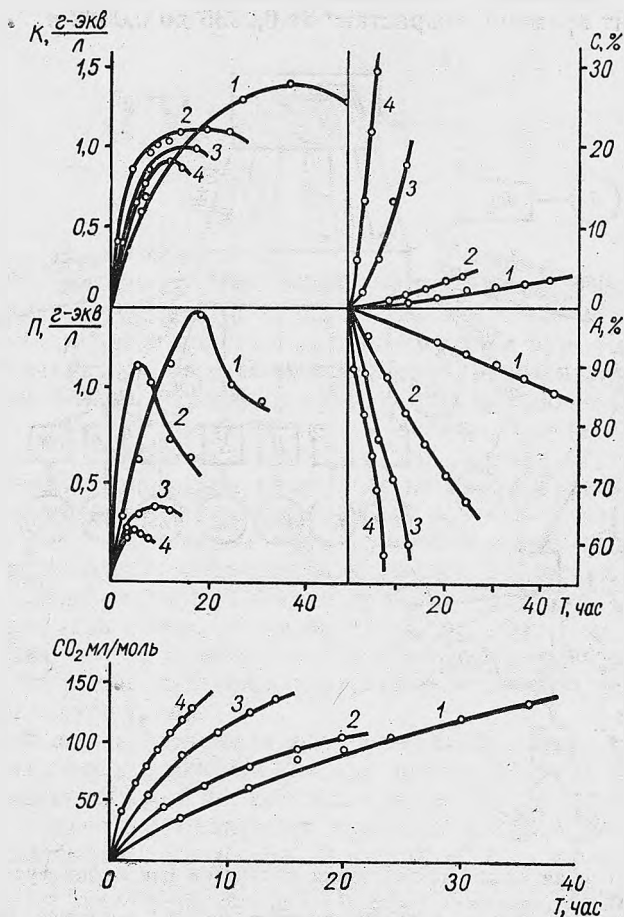


Рис. 2. Кинетические кривые окисления фурфурола молекулярным кислородом:

K — органические кислоты; $П$ — перекиси и гидроперекиси; C — олигомерные соединения; A — содержание неокисленного фурфурола. Температура реакции: 1 — 50°C, 2 — 75°C, 3 — 100°C, 4 — 125°C

Кинетические кривые образования перекисных соединений имеют ясно выраженный максимум, что свидетельствует об их распаде во второй стадии процесса. Абсолютные значения содержания перекисей в системе зависят от температуры реакции, что связано с низкой термической стабильностью этих соединений.

Содержание органических кислот в ходе реакции возрастает до сравнительно невысокого предела, после которого отмечено некоторое снижение концентрации кислот. Распад кислот проходит главным образом путем декарбоксилирования, которое более интенсивно протекает при повышенной температуре и сопровождается образованием заметного количества CO_2 (см. рис. 2). Снижение концентрации органических кислот при окислении фурфурола наблюдалось также при проведении

исследований в диффузионной области [28]. И только содержание полимерных продуктов непрерывно возрастает в ходе процесса, причем при достаточно глубоком распаде фурфурола наблюдается полное соответствие между количеством прореагировавшего фурфурола и количеством образовавшихся полимерных соединений. Так, например, при окислении фурфурола молекулярным кислородом в кинетической области при температуре 125°C за 7,0 ч вступает в реакцию 31,0% фурфурола и образуется 30,0% полимерных веществ.

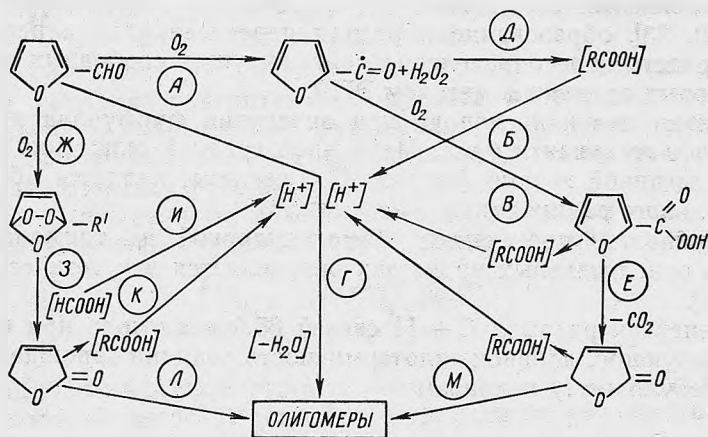


Рис. 3. Последовательность протекания основных реакций при окислении фурфурола молекулярным кислородом

Таким образом, проведенные кинетические исследования впервые достаточно ясно показали, что ни перекиси, ни органические кислоты не являются конечными продуктами реакции. Органические кислоты появляются при распаде перекисей и гидроперекисей и катализируют вторую поликонденсационную стадию процесса с образованием в качестве конечных продуктов олигомерных и полимерных веществ.

Эксперименты с введением в фурфурол различных органических и неорганических кислот подтвердили правильность этих выводов. Установлено, что каталитическая активность кислот при поликонденсации фурфурола прямо пропорциональна их степени диссоциации [29].

На основании полученных данных по окислению фурфурола молекулярным кислородом в диффузионной и кинетической области, а также по данным ингибированного, иницированного и фотохимического окисления сделаны выводы о механизме основных протекающих процессов.

На рис. 3 приведена общая схема, характеризующая последовательность протекания отдельных стадий этого комплексного процесса.

Основными стадиями процесса являются:

а) свободно-радикальный окислительный процесс с вырожденным разветвлением кинетической цепи, приводящий к образованию органических кислот (реакции А, Б, В);

б) кислотно-каталитическая поликонденсация исходного фурфурола с образованием олигомерных соединений при участии в качестве катализаторов кислот, образующихся на первой стадии процесса (реакция Г).

Механизм свободно-радикального окисления фурфурола молекулярным кислородом предложен в 1961 г. Ю. И. Холькиным [30, 31].

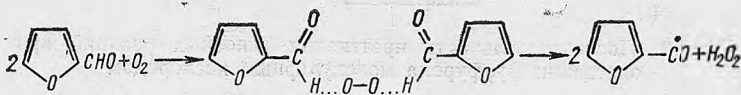
В последующих работах Г. Н. Черняевой [27], В. Г. Кульневича [32], Р. А. Степень [33] и других эти представления получили дополнительное подтверждение.

Реакция окисления фурфурола молекулярным кислородом обладает всеми признаками, характерными для реакций свободно-радикального типа, — ингибирование реакции ароматическими аминами и фенольными антиоксидантами [29, 34], иницирование процесса при действии ультрафиолетового света [31] (квантовый выход 1,9 [27]), с помощью перекисных соединений [27] и металлов с переменной валентностью [29, 33], образование и распад перекисей в ходе реакции [31, 33], непосредственное определение долгоживущих свободных радикалов в олигомерных продуктах методом ЭПР.

Объектом атаки кислорода при окислении фурфурола является в основном альдегидная группа. Начальной стадией окисления фурфурола по альдегидной группе (стадия А), очевидно, является образование фурфууроильного радикала.

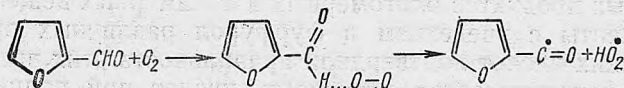
Возможность протекания бимолекулярной и тримолекулярной реакции в окислительных процессах определяется энергетическими расчетами [35].

При энергии разрыва С—Н связей 85,6 ккал/моль при окислении без иницирующих добавок эндотермичность реакции зарождения цепей по тримолекулярному механизму



составляет $q = 2 \cdot 85,6 - 138,0 = 33,2$ ккал/моль, где 138,0 ккал/моль — энергия образования H_2O_2 .

Зарождение цепей возможно также по бимолекулярному механизму

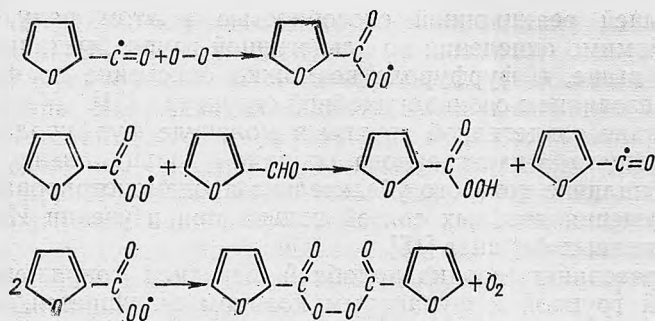


$g = 85,6 - 47,0 = 38,6$ ккал/моль, где 47,0 ккал/моль — прочность связи ОН в радикале HO_2 [35].

Сравнение полученных данных показывает, что зарождение указанных радикалов энергетически более выгодно по тримолекулярному механизму, хотя возможен также бимолекулярный механизм их образования, так как эндотермичность обеих реакций отличается незначительно.

Образование свободного радикала фурфууроила в начале реакции также может иницироваться воздействием света, свободными валентностями стенки реакционного сосуда, наличием в системе положительных катализаторов и другими факторами [31].

Фурфууроильные радикалы взаимодействуют с кислородом (стадия В) с образованием перекисных радикалов (перекись фурфууроила), которые реагируют с молекулами исходного вещества с образованием гидроперекиси фууроила (надфуранкарбоновой кислоты) или подвергаются рекомбинации с образованием перекиси фууроила.

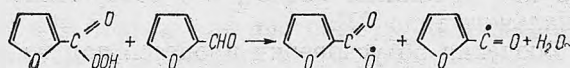


Таким образом, окислительный процесс протекает через стадии зарождения цепи (образование фурфуроила), передачи цепи (образование перекиси фурфуроила и гидроперекиси фууроила) и обрыва цепи (образование перекиси фууроила).

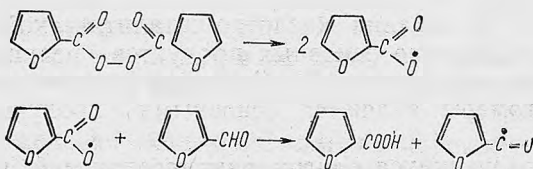
Точкой вырожденного разветвления кинетической цепи является распад гидроперекиси фууроила с образованием фуоат-радикала.



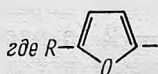
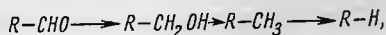
Распад гидроперекиси фууроила возможен по бимолекулярному механизму, который энергетически более выгоден по сравнению с разрывом O — O связи [35].



При распаде перекиси фууроила также образуются фуоат-радикалы, участвующие в реакции передачи цепи с образованием фуранкарбонной кислоты (стадия В), являющейся катализатором кислотно-каталитической стадии процесса (стадия Г).



Кроме фуранкарбонной кислоты, в реакционной смеси идентифицирован целый комплекс низкомолекулярных кислот, которые могут образовываться на стадиях И, К при окислении фуранового кольца (стадии Ж, З). Окисление фуранового кольца свойственно всем соединениям фуранового ряда, а также их тетрагидропроизводным. При сравнительном изучении окисления молекулярным кислородом различных соединений фуранового ряда было показано [36], что замещение водородных атомов в фурановом кольце повышает реакционную способность производных фурана. Возрастание реакционной способности происходит в следующем ряду:



Наибольшей реакционной способностью в этом ряду обладает фурфурол. Помимо окисления по альдегидной группе, механизм которого разобран выше, в фурфуроле возможно окисление по фурановому кольцу с образованием озонидоподобной структуры [31].

Присутствие альдегидной группы в молекуле фурфурола вызывает нарушение общего π -электронного облака кольца ввиду эффекта сопряжения, наличие которого убедительно продемонстрировано по смещению поглощения двойных связей кольца при изучении ИК-спектров ряда α -замещенных фуранов [15].

При образовании озонидоподобной перекиси сопряжение между карбонильной группой и фурановым кольцом нарушается, что приводит к ослаблению С—С-связи в боковом звене. В связи с этим при взаимодействии подобного соединения со свободными радикалами возможно отщепление формильной группы (стадия З). Очевидно, по этому механизму происходит образование найденных в реакционной смеси формальдегида и муравьиной кислоты.

Образование органических кислот возможно также по побочной реакции с H_2O_2 (стадия Д), которая образуется на начальной стадии зарождения кинетической цепи. Однако эта стадия не имеет существенного значения, так как при протекании основных этапов реакции H_2O_2 не образуется.

Как отмечалось выше, окислению фурфурола молекулярным кислородом присущи все характерные признаки гомолитических радикальных реакций: инициирование реакции под действием света и перекисей, ингибирование под действием антиокислителей. В то же время этот процесс ускоряется под действием кислот, что совершенно не присуще реакциям радикального типа [37].

Именно наблюдения об ускорении процесса под действием кислотных катализаторов [28] и замедлении окислительных превращений фурфурола под действием щелочных агентов [29] привели нас к выводу о наличии второй основной стадии комплексного процесса — кислотно-каталитической поликонденсации исходного фурфурола под влиянием органических кислот, образующихся на первой радикальной окислительной стадии.

В результате протекания кислотно-каталитической поликонденсации фурфурола в качестве основных продуктов реакции образуются олигомерные вещества (стадия Г). Согласно данным кинетических исследований, олигомеры являются основными продуктами окисления фурфурола.

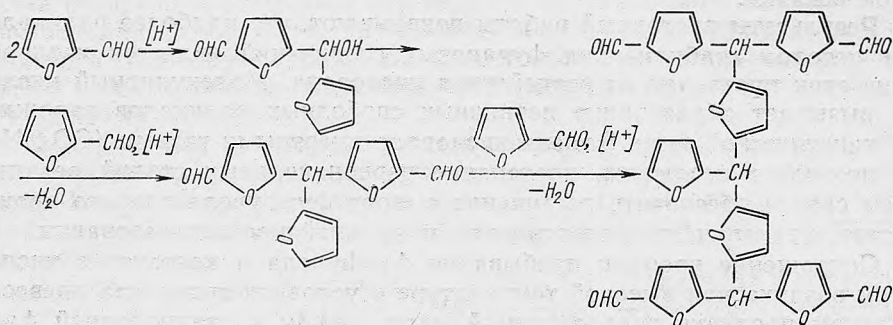
Строение образующихся олигомерных соединений, которые обычно называют «смолистыми веществами», до сих пор практически не исследовалось. В связи с тем, что эти соединения являются основными конечными продуктами реакции, нами предпринято более детальное изучение их свойств и строения.

Важное свойство этих веществ — их растворимость в фурфуроле и некоторых органических растворителях, что свидетельствует об отсутствии сетчатой структуры в полимерах. Из окисленного фурфурола эти продукты выделяются на активной окиси алюминия [38, 39] и на других адсорбентах [40, 41]. С помощью метода дробного растворения и элюэнтно-вытеснительной хроматографии [19] полимерные вещества разделены на ряд фракций, отличающихся по значениям молекулярных весов и другим показателям. Абсолютные значения молекулярных весов фракций свидетельствуют, что в ходе окисления образуются олигомерные продукты со степенью полимеризации 3—12 (в расчете на фурфурольное элементарное звено).

Изучение ИК-спектров олигомеров и их ацелированных, нейтрализованных и омыленных продуктов показывает, что в их составе содержатся фурановые и лактоновые циклы, карбоксильные и гидроксильные группы, определяемые также химическими методами.

Свидетельством наличия фурановых колец в олигомерах служит четкое определение в их спектре характеристических полос фуранового кольца [15] при 3135, 1563, 1462, 1395, 1224, 1158, 1080, 1010, 928, 883 и 753 см^{-1} и идентификация в продуктах их пиролитического разложения фурфурола. Спиртовые гидроксильные группы проявляются в виде широкой интенсивной полосы около 3400 см^{-1} , которая отсутствует в спектре ацелированных продуктов.

Механизм образования олигомерных продуктов можно представить следующей схемой:



Необходимым условием для протекания указанной реакции является наличие в системе водородных ионов, образующихся при диссоциации кислот — основных продуктов окислительной стадии комплексного процесса.

Протеканию диссоциации органических кислот способствует образование воды, которая идентифицирована среди продуктов реакции.

В связи с тем, что поликонденсация протекает в присутствии кислорода, часть альдегидных групп образующегося продукта окисляется до карбоксильных групп.

В ходе дальнейшего развития реакции, особенно при повышенной температуре, возможно образование пространственных разветвленных структур.

Изучение окисления молекулярным кислородом фурфурилового спирта [33, 42] и других соединений фуранового ряда [36] позволило установить много общего в кинетике и механизме окисления этих соединений. В частности, при действии молекулярного кислорода на фурфуриловый спирт также протекают окислительная и радикальная стадии с образованием фурфурола и кислот; олигомерные и полимерные продукты образуются по механизму кислотно-каталитической поликонденсации. Вопросу механизма окислительных превращений фурфурилового спирта будет посвящено следующее сообщение из настоящей серии работ.

Полученные данные позволяют высказать предположение, что рассмотренные выше две стадии окислительных и кислотно-каталитических превращений под действием молекулярного кислорода свойственны всем соединениям фуранового ряда.

Таким образом, на основании всего комплекса экспериментальных данных предложена схема механизма окисления фурфурола молекулярным кислородом, которая показывает пути образования как низкомо-

лекулярных, так и высокомолекулярных продуктов реакции. Основные принципы, положенные в основу этой схемы, применимы при изучении окислительных превращений любых фурановых соединений.

Изучение основных кинетических характеристик окислительных превращений фурфурола и его производных молекулярным кислородом и выяснение механизма протекающих при этом процессов позволяет создать теоретическую основу для разработки общей системы мероприятий по ингибированию и иницированию окисления фурфурола и других соединений фуранового ряда.

При выработке системы стабилизации фурфурола, помимо кинетических исследований, проведены широкие работы в диффузионной области реакции [43, 44] с целью приближения к реальным условиям медленного окисления технического фурфурола молекулярным кислородом воздуха.

Результаты настоящей работы показывают, что наиболее радикальным методом стабилизации фурановых соединений является изолирование этих продуктов от воздействия кислорода. Молекулярный кислород вызывает образование первичных свободных радикалов зарождения кинетической цепи. Замена кислорода инертными газами (CO_2 , N_2) [44] позволяет исключить протекание первоначальных стадий реакции и тем самым обеспечить повышение выхода фурфурола при его производстве, хранении, транспортировке и дальнейшем использовании.

Сокращение времени пребывания фурфурола в контакте с кислородом воздуха при высокой температуре в условиях гидролиза древесины путем продувки гидролизуемой массы паром в стационарной фазе гидролиза [45, 46] также способствует повышению выхода фурфурола.

Вторым методом стабилизации фурановых соединений является применение ингибиторов свободно-радикальных реакций [47]. Использование ингибиторов подобного типа позволяет обрывать кинетические цепи до их развития, т. е. на стадии первичных свободных радикалов.

Ингибитор (например, гидрохинон) необходимо вводить в систему до начала окисления, иначе его действие будет малоэффективным [16, 48]. Помимо стабилизации фурфурола в условиях его хранения, применение ингибиторов повышает также его стабильность в условиях вакуум-разгонки [49].

В ходе окислительных превращений фурфурола происходит постепенное связывание ингибиторов свободно-радикальными продуктами реакций [31], в связи с чем через определенный промежуток времени действие ингибиторов прекращается и начинается обычный окислительный процесс. Таким образом, ингибиторы этого типа создают определенный индукционный период, продолжительность которого зависит от строения, концентрации и времени введения ингибитора в окисляемый продукт.

Возможен третий метод стабилизации соединений фуранового ряда — использование веществ с основными свойствами [29]. Соединения этого типа предотвращают протекание лишь второй стадии процесса — кислотно-каталитической конденсации фурановых соединений путем нейтрализации кислотных катализаторов, образующихся в окислительной стадии. Последний метод не обеспечивает достаточно эффективной стабилизации фурановых соединений, так как в этих условиях возможно протекание окислительных реакций с образованием низкомолекулярных продуктов.

Свободно-радикальные процессы могут иницироваться металлами с переменной валентностью [33], что необходимо учитывать при выборе

материалов производственной аппаратуры и емкостей для хранения фурфурола и его производных.

В практических условиях часто возникает задача очистки технического фурфурола, подвергнувшегося частичному окислению молекулярным кислородом воздуха. На основе полученных данных о строении и свойствах продуктов окисления разработан метод адсорбционной очистки фурфурола от олигомерных продуктов реакции, органических кислот и воды, т. е. от всех основных примесей, снижающих качество технического фурфурола. В качестве адсорбента рекомендуется применение активной окиси алюминия [50] и других сорбционных материалов [51]. Разработана также техника препаративной очистки фурфурола на Al_2O_3 [52].

Проведенное изучение кинетики и химизма окислительных превращений фурфурола открывает перспективы практического использования этой реакции. В частности, при проведении окисления фурфурола и его производных в кинетической области процесс протекает достаточно быстро с образованием комплекса продуктов реакции, представляющих практический интерес.

Еще большее практическое значение имеет вторая стадия превращения фурановых соединений — кислотнo-каталитическая поликонденсация. Искусственное повышение кислотности среды приводит к преобладанию этой стадии с образованием ценных полимерных продуктов фуранового типа.

В частности, изучена кинетика и механизм кислотной поликонденсации монофурфурилиденацетона [53], важного технического продукта, вырабатываемого на основе фурфурола в виде фурфурольно-ацетонового мономера «ФА». Разработана технология практического применения полимеров этого типа для получения новых древесно-пластических материалов на базе мономера «ФА» [54], совмещенной фурфурольной смолы [55] и других полимеров фуранового типа [56]. Получаемые древесно-пластические материалы имеют большое народнохозяйственное значение [57].

Таким образом, развитые в настоящей работе теоретические предположения позволяют сознательно регулировать скорость и направление окислительных и полимеризационных превращений фурановых веществ.

Выводы

1. Изучение окисления фурфурола молекулярным кислородом, впервые проведенное в кинетической области, позволило определить кинетические параметры процесса и установить природу его промежуточных и конечных продуктов.

2. Изучение строения продуктов реакции, а также результаты исследования ингибированного фотохимического и каталитического инициирования окисления фурфурола позволили выдвинуть представления о протекании комплекса реакций, входящих в гомолитический радикальный процесс с вырожденным разветвлением кинетической цепи и кислотнo-каталитическую поликонденсационную стадию. Предложен механизм последовательных стадий комплексного процесса.

3. Изучено окисление молекулярным кислородом фурфуролового спирта, а также некоторых других соединений фуранового ряда. Показана возможность применения высказанных представлений о двухстадийности процесса ко всем соединениям фуранового ряда.

4. Создана теоретическая основа для регулирования направления и скорости окислительных и полимеризационных превращений фурановых соединений.

5. Разработана система мероприятий по ингибированию окислительных превращений технического фурфурола и его производных в условиях их производства, хранения, транспортировки и дальнейшего использования с целью снижения потерь и повышения выхода продукции.

6. Разработаны методы практического использования кислотно-каталитических поликонденсационных превращений производных фурфурола для получения древесно-пластических материалов, имеющих большое промышленное значение.

Л и т е р а т у р а

- [1] J. Stenhouse. *Ann.*, **35**, 301 (1840). [2] Berthelot, *Rivalls. Compt. rend.*, **120**, 1089 (1895). [3] Ch. Moureu, Ch. Duf raisee, M. Badoche. *Compt. rend.*, **186**, 1673 (1928); **187**, 157; **187**, 917; **187**, 1092 (1928). [4] Ch. Dufraise, R. Hordois. *Compt. rend.*, **191**, 1126 (1930). [5] Ch. Dufraise, D. Nakae. *Compt. rend.*, **194**, 880 (1932). [6] N. O. Calloway. *J. of. Sci.*, **60**, 141, (1934). [7] N. A. Milas, A. Mc. Alevy. *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1219 (1934) [8] J. Marcussou. *Ber.*, **58**, 869 (1925). [9] G. Hillari. *Gar. Chim. Italiana*, **77**, 389 (1947). [10] A. P. Dunlop, F. N. Peters. The Furans. Reinhold Publ. Corp., N. = J., 1953. [11] G.-O. Schenck. *Naturwiss.*, **387**, 31 (1943); *Chem. Ber.*, **80**, 289 (1947); *Ann. Chem.*, **584**, 87, 156, (1953). [12] S. H. Schroeter, R. Appel, R. Brammer, G.-O. Schenck. *Lieb. Ann.*, **B697**, 42 (1966). [13] A. P. Dunlop, P. R. Stout, S. Swadesh. *Ind Eng. Chem.*, **38** 705 (1946). [14] A. P. Dunlop. *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 204 (1948). [15] Ю. И. Холькин Л. С. Соловьев, А. В. Фикельштейн, Ю. С. Пилипчук. В сб.: Спектроскопия. Методы и применение. М., 1964, 120. [16] Р. А. Степень, Ю. И. Холькин, Г. Н. Черняева. В сб.: Применение молекулярной спектроскопии в химии. М., 1966, 242. [17] Р. А. Степень, Ю. И. Холькин. В сб.: Применение молекулярной спектроскопии в химии. М., 1966, 177. [18] Ю. И. Холькин, Л. С. Соловьев, Р. А. Степень. *Изв. СО АН СССР*, **11**, 3, 105. [19] Ю. И. Холькин, В. М. Резников, А. И. Чащина. *Мат. I науч. конф. комплексной проблемной лаб. Сиб. технол. ин-та. Красноярск*, 1961, 43; В. М. Резников, Ю. И. Холькин, В. И. Морозова. *Гидролизная и лесохим. пром-сть*, **6**, 19 (1962). [20] Ю. И. Холькин, Г. Н. Черняева, Н. П. Смирнова. В сб.: Исследования в области химии и хим. технологии древесины. М., 1963, 55. [21] Ю. И. Холькин. *Хроматография в химии древесины*. М., 1968. [22] Ю. И. Холькин. *Тр. Сиб. технол. ин-та*, **23**, 33 (1959). [23] Ю. И. Холькин. *Тр. Сиб. технол. ин-та*, **24**, 46 (1959). [24] Г. Н. Черняева, Ю. И. Холькин. *ЖАХ*, **20**, 3, 375 (1965). [25] Р. А. Степень, Ю. И. Холькин. В сб.: Исследования в области химии и хим. технол. древесины. М., 1963, 107. [26] Р. А. Степень, Ю. И. Холькин, Н. П. Почапская. *Гидролизная и лесохим. пром-сть*, **5**, 23 (1963). [27] Г. Н. Черняева. *Канд. дисс. Красноярск*, 1967. [28] Ю. И. Холькин, Г. Н. Черняева. В сб.: Исследования в области химии и хим. технологии древесины. М., 1963, 32. [29] Г. Н. Черняева, Ю. И. Холькин. В сб.: Исследования в области химии и хим. технологии древесины. М., 1961, 38. [30] Ю. И. Холькин. *Канд. дисс.*, Красноярск, 1961. [31] Ю. И. Холькин. В сб.: Исследования в области химии и хим. технологии древесины. М., 1963, 64. [32] В. Г. Кульневич. *Тез. докл. на науч. конф. КПИ по работам 1967 г.* Краснодар, 1968, 10. [33] Р. А. Степень. *Канд. дисс.*, Красноярск, 1969. [34] Ю. И. Холькин, Г. Н. Черняева. *Тез. докл. II Всесоюзн. конф. по химии фурановых соед.*, Саратов, 1962, 4. [35] Н. М. Эмануэль, В. Т. Денисов, Э. К. Майзус. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., 1965. [36] Г. Н. Черняева, Ю. И. Холькин, Р. А. Степень. *Общая и прикладная химия*, **1**, 232 (1969). [37] Ч. Уоллинг. Свободные радикалы в растворе. М., 1960, 35. [38] Ю. И. Холькин. *Изв. вузов. Лесной ж.*, **4**, 131 (1966) [39] Ю. И. Холькин, А. И. Карпушева. *Drevársky vyusku (CSSR)* **1**, 1 (1965). [40] А. И. Карпушева, Ю. И. Холькин. В сб.: Природные сорбенты Сибири и Дальнего Востока. *Тр. ДБФ АН СССР, сер. хим.*, **7**, 81 (1965). [41] Ю. И. Холькин, А. И. Карпушева, О. А. Антонова. В сб.: *Иssl. в обл. химии и хим. технол. дрв.* М., 1963, 77. [42] Г. Н. Черняева, Ю. И. Холькин. *ЖПХ*, **39**, 9, 2088 (1966). [43] Ю. И. Холькин. *ЖПХ*, **33**, 4, 914 (1960). [44] Ю. И. Холькин, Г. Н. Черняева. *Гидролизная и лесохимическая пром.*, **7**, 6 (1963). [45] Ю. И. Холькин. *Способ выделения фурфурола*. *Авт. св. СССР № 119182*, 6/6 1958—20/2 1959. [46] М. А. Иванова, Е. Ф. Морозов, Ю. И. Холькин. *Хим. перераб. дрв.*, **1**, 6 (1964). [47] Ю. И. Холькин, Г. Н. Черняева, Г. И. Перишкина. *Хим. переработка древесины*, **4**, 7 (1964). [48] Г. Н. Черняева, Р. А. Степень, А. И. Карпушева, Г. И. Перишкина. *Мат. науч. конф. по изучению ле-*

сов Сибири и Дальнего Востока. Красноярск, 1965, 80. [49] Г. Н. Черняева, Ю. И. Холькин, Г. И. Перышкина, Н. Ф. Агапова. В сб.: Исследования в области химии и хим. технологии древесины. М., 1963, 73. [50] Ю. И. Холькин и др. Авт. свид. СССР № 128457, 21/6 1959—15/5 1960. [51] Ю. И. Холькин, А. И. Карпушева, О. А. Антонова. Авт. свид. СССР, № 161781, 3/1 1963—1/4 1964. [52] Г. И. Перышкина, Ю. И. Холькин. В сб.: Иссл. в области химии и хим. технологии древесины. М., 1963, 101. [53] М. Э. Эрдман, Ю. И. Холькин, А. И. Соломаха, М. Д. Мочалина. Мат. науч.-техн. конф. по итогам науч. работ 1968 г. Минск, 1969, 218. [54] Г. М. Шутов, М. Э. Эрдман, В. Е. Вихров, Ю. И. Холькин. Общая и прикладная химия, 1, 243 (1969). [55] В. Е. Вихров, Ю. И. Холькин, Г. М. Шутов, М. Э. Эрдман. Авт. свид. СССР № 321366 19/9 1966—XII — 1971. [56] М. Э. Эрдман, Ю. И. Холькин, А. И. Соломаха. Общая и прикладная химия, 1, 237 (1969). [57] В. Е. Вихров, Ю. И. Холькин и др. Древесина, модифицированная синтетическими полимерами. Минск, 1969.