

УДК 676.16.022.6.034

КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ ПОСЛЕ ЕЕ ОБРАБОТКИ В СИСТЕМЕ «УКСУСНАЯ КИСЛОТА – ПЕРОКСИД ВОДОРОДА – ВОДА – КАТАЛИЗАТОР» ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© *В.И. Маркин**, *Н.Г. Базарнова*, *П.В. Колосов*, *М.Ю. Чепрасова*, *Ю.С. Москва*

*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049
(Россия), e-mail: markin@chem.asu.ru*

Для получения продуктов с наименее деструктурированными компонентами и с целью изучения поведения основных компонентов древесины сосны при ее карбоксиметилировании проведена ее предварительная обработка в смеси «уксусная кислота – пероксид водорода – вода – катализатор». Исследовано влияние природы катализатора (серная кислота или молибдат аммония) и условий микроволнового излучения на состав твердого остатка.

Изучена реакция карбоксиметилирования древесины сосны, подвергнутой предварительной обработке в смеси «уксусная кислота – пероксид водорода – вода – катализатор». Установлено, что при карбоксиметилировании древесины сосны образуются высокозамещенные карбоксиметилированные производные с содержанием карбоксиметильных групп 17–29%. Растворимость карбоксиметилированной древесины сосны зависит от природы катализатора на стадии предварительной обработки. Наиболее растворимые продукты образуются при использовании в качестве катализатора серной кислоты.

Ключевые слова: микроволновое излучение, предварительная обработка, карбоксиметилирование, древесина, надуксусная кислота, пероксид водорода, молибдат аммония.

Введение

К химическому модифицированию растительного сырья без предварительного разделения на отдельные компоненты в последнее время проявляют интерес исследователи во всем мире [1, 2]. Карбоксиметилирование различных видов растительного сырья – одна из наиболее изученных реакций [3, 4].

Как показано ранее [5, 6], при карбоксиметилировании основных структурных компонентов (целлюлоза, лигнин, гемицеллюлозы) в составе растительного сырья скоростью лимитирующей является стадия диффузии реагента к реакционным центрам [3, 4, 7]. Поэтому очень важна для получения продуктов с максимальным содержанием карбоксиметильных групп стадия предварительной обработки. Но на этой стадии происходит не только увеличение доступности реакционноспособных групп, но и значительная деструкция как межкомпонентных связей, так и самих компонентов. В результате получают продукты, содержащие в своем составе компоненты, обладающие достаточно низкой молекулярной массой, что ограничивает сферу их использования.

Одним из способов, позволяющих решить эту проблему, является низкотемпературная предварительная обработка системами, содержащими пероксид водорода и различные катализаторы. Подобные обработки предложены для катализируемого окисле-

Маркин Вадим Иванович – доцент кафедры органической химии, кандидат химических наук, тел.: (3852) 36-95-37, e-mail: markin@chemwood.asu.ru

Базарнова Наталья Григорьевна – заведующая кафедрой органической химии, профессор, доктор химических наук, тел.: (3852) 36-95-37, e-mail: bazarnova@chemwood.asu.ru

Колосов Петр Владимирович – доцент кафедры органической химии, кандидат химических наук, тел.: (3852) 36-95-37, e-mail: petro.kolosov@gmail.com

Чепрасова Марина Юрьевна – ассистент кафедры органической химии, e-mail: marinacheprasova@yandex.ru

Москва Юлия Сергеевна – студентка

* Автор, с которым следует вести переписку.

ния лигнина с целью получения целлюлозы и целлюлозных полуфабрикатов [8–10]. Предложен способ карбоксиметилирования растительного сырья, включающий предварительную обработку в смеси «уксусная кислота – пероксид водорода – вода – серная кислота», позволивший получить продукты, которые наряду с высоким содержанием карбоксиметильных групп содержат в составе карбоксиметилированного растительного сырья высокомолекулярные соединения в наименее деструктурированном виде [11, 12]. Также исследованы системы, в которых в качестве катализатора использован молибдат аммония [13].

В последние годы значительно возрос интерес к использованию микроволнового излучения (МВИ) в различных областях химии [14, 15], в том числе в химии растительного сырья [4, 16]. Предложен способ карбоксиметилирования древесины лиственных и хвойных пород, а также соломы однолетних растений под воздействием микроволнового излучения [17]. Показано, что, по сравнению с суспензионным [7], способ карбоксиметилирования с использованием микроволнового излучения позволяет сократить продолжительность процесса до 200 раз [16].

Цель настоящей работы – изучить процесс карбоксиметилирования древесины сосны в смеси «уксусная кислота – пероксид водорода – вода – катализатор» под воздействием микроволнового излучения.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования нами была использована древесина сосны (*Pinus Sylvestris L.*) (фракция 0,315–0,635), компонентный состав которой анализировался по стандартным методикам [18]. Содержание целлюлозы – 52%; лигнина – 25%.

К навеске (5 г) опилок древесины сосны, приливали 25 мл водного раствора, содержащего 24,5% уксусной кислоты, 6,4% пероксида водорода и 2% серной кислоты (или молебдата аммония), и подвергали МВИ мощностью 210–700 Вт в течение 1–3 мин. Твердый продукт промывали дистиллированной водой до нейтральной среды и сушили при 105 °С до постоянной массы.

Компонентный состав сухого остатка анализировали по стандартным методикам [18].

Карбоксиметилирование проводили суспензионным способом в среде пропанола-2 в две стадии.

К навеске (5 г) древесины сосны, предварительно обработанной смесью «уксусная кислота – пероксид водорода – вода – катализатор», прибавляли 2,9 г гидроксида натрия, предварительно измельченного, и энергично растирали в ступке пестиком. Затем добавляли 35 мл пропанола-2, хорошо перемешивали и помещали в реакционную колбу, которую подвергали МВИ в специализированной установке на основе бытовой микроволновой печи [4] в течение 20 сек при 700 Вт. Затем в реакционную колбу небольшими порциями добавляли натриевую соль монохлоруксусной кислоты (4,24 г), тщательно перемешивали и подвергали воздействию МВИ в течение 20 сек при 700 Вт.

Полученный продукт отмывали 70% этиловым спиртом, добавляя для нейтрализации 90% уксусную кислоту, до отрицательной реакции на щелочь по фенолфталеину, затем промывали 70% этиловым спиртом до отрицательной реакции на хлорид-ионы с раствором нитрата серебра и сушили на воздухе.

Карбоксиметилированные продукты анализировали на содержание карбоксиметильных групп, вводимых при реакции, методом кондуктометрического титрования [19]. Растворимость полученных образцов определяли в соответствии с методикой, основанной на растворении продукта в воде и последующей фильтрации этого раствора через пористый стеклянный фильтр [19].

Карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) выделяли из карбоксиметилированной древесины 15% надуксусной кислотой в соответствии с ранее разработанной методикой [20].

Степень полимеризации (СП) КМЦ, выделенной из карбоксиметилированной древесины, оценивали по изменению вязкости раствора в кадоксене в соответствии с методикой [21].

Обсуждение результатов

С целью повышения доступности ОН-групп основных компонентов древесины сосны проведена ее предварительная обработка в смеси «уксусная кислота – пероксид водорода – вода» с использованием в качестве катализаторов молибдата аммония или серной кислоты под воздействием микроволнового излучения. Соотношение компонентов делигнифицирующей смеси: 6,4% H_2O_2 , 24,5% CH_3COOH ; 2% $(NH_4)_2MoO_4$ или H_2SO_4 , жидкостный модуль – 5. Как показано ранее [22], такое соотношение реагентов и жидкостный модуль являются оптимальными с точки зрения состава образующихся продуктов и их молекулярно-массовых характеристик.

Изучено влияние вида катализатора, продолжительности и мощности обработки МВИ на стадии предварительной обработки древесины сосны на выход сухого остатка и содержание основных компонентов (целлюлоза, лигнин), а также на свойства продуктов ее карбоксиметилирования. Результаты представлены в таблицах 1–4.

Как следует из данных, представленных в таблице 1, продолжительность обработки в присутствии серной кислоты незначительно влияет на выход продукта. Содержание лигнина остается практически неизменным. Однако полисахаридная часть подвергается деструкции, и содержание целлюлозы снижается. При использовании в качестве катализатора молибдата аммония происходит снижение в продукте как целлюлозы, так и лигнина. Гемичеселлюлозы, содержание которых можно оценить косвенно (как разность между 100% и содержанием лигнина и целлюлозы), практически не изменяются при всех условиях предварительной обработки.

Увеличение мощности МВИ (табл. 2) способствует снижению выхода твердого остатка (особенно интенсивно при использовании молибдата аммония). При применении в качестве катализатора серной кислоты в основном деструкции подвергается полисахаридная часть, а содержание лигнина практически остается неизменным. Однако при использовании в качестве катализатора молибдата аммония содержание лигнина значительно уменьшается.

В целом применение микроволнового излучения при предварительной обработке приводит к более высокому выходу твердого остатка, содержание целлюлозы и лигнина изменяется незначительно по сравнению с результатами, полученными без использования микроволнового излучения [12, 13].

После обработки в смеси «уксусная кислота – пероксид водорода – вода – катализатор» предварительно высушенный продукт подвергали реакции карбоксиметилирования в среде пропанола-2. Карбоксиметилирование проводили в две стадии: 1) предварительная обработка гидроксидом натрия (мощность МВИ 700 Вт, продолжительность 20 сек); 2) реакция с натриевой солью монохлоруксусной кислоты (Na-MХУК) (мощность МВИ 700 Вт, продолжительность 20 сек).

В таблице 3 представлены свойства продуктов карбоксиметилирования древесины сосны после предварительной обработки в смеси «уксусная кислота – пероксид водорода – вода – серная кислота». Установлено, что с увеличением мощности и продолжительности МВИ выход продукта изменяется в пределах 94–98%. Снижение выхода по сравнению с количеством вводимых карбоксиметильных групп свидетельствует о процессе деструкции (вероятно, лигнина), который сопровождается вымыванием из продукта реакции растворимых фрагментов.

Таблица 1. Влияние продолжительности обработки в системе «уксусная кислота – пероксид водорода – вода» под воздействием микроволнового излучения (мощность 210 Вт) на состав древесины сосны

Катализатор	Продолжительность, мин	Выход от а.с.с., %	Целлюлоза, %	Лигнин, %
–*	–	–	52	25
H ₂ SO ₄	1	96	46	26
	2	95	47	27
	3	94	49	27
(NH ₄) ₂ MoO ₄	1	72	43	24
	2	68	44	23
	3	61	45	22

* Исходная древесина сосны.

Таблица 2. Влияние мощности микроволнового излучения на стадии обработки древесины сосны в системе «уксусная кислота – пероксид водорода – вода» (продолжительность 2 мин)

Катализатор	Мощность, Вт	Выход от а.с.с., %	Целлюлоза, %	Лигнин, %
H ₂ SO ₄	210	95	46	27
	560	87	47	27
	700	82	51	25
(NH ₄) ₂ MoO ₄	210	68	44	23
	560	58	47	12
	700	56	47	10

Таблица 3. Влияние условий предварительной обработки древесины сосны в системе «уксусная кислота – пероксид водорода – вода – серная кислота» на выход и состав продукта карбоксиметилирования

Предварительная обработка		Выход, %	Р, %	КМГ в КМД, %	Содержание КМЦ, %	КМГ в КМЦ, %	СП КМЦ
Мощность МВИ, Вт	Продолжительность, мин						
210	1	98	92	17	39	12	740
210	2	96	92	24	39	13	640
210	3	96	93	25	40	15	600
560	2	95	94	27	39	16	620
700	2	94	94	29	35	19	580

Примечание. Р – растворимость в воде продуктов карбоксиметилирования, КМД – карбоксиметилированная древесина.

Таблица 4. Влияние условий предварительной обработки древесины сосны в системе «уксусная кислота – пероксид водорода – вода – молибдат аммония» на выход и состав продукта карбоксиметилирования

Предварительная обработка		Выход, %	Р, %	КМГ в КМД, %	Содержание КМЦ, %	КМГ в КМЦ, %	СП КМЦ
Мощность МВИ, Вт	Продолжительность, мин						
210	1	98	19	18	44	16	810
210	2	96	22	20	44	19	880
210	3	95	23	24	42	21	640
560	2	94	29	25	40	22	690
700	2	90	32	29	50	28	700

Примечание. Р – растворимость в воде продуктов карбоксиметилирования, КМД – карбоксиметилированная древесина.

Содержание карбоксиметильных групп в карбоксиметилированной древесине сосны с увеличением продолжительности и мощности МВИ возрастает в пределах от 17 до 29%, что значительно превышает результаты, полученные при карбоксиметилировании суспензионным способом (11–15%) [12], это свидетельствует об интенсификации процесса карбоксиметилирования.

Растворимость продуктов карбоксиметилирования изменяется в пределах от 92 до 94%, что значительно выше растворимости продуктов карбоксиметилирования, полученных после обработки в присутствии катализатора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (табл. 4), и продуктов карбоксиметилирования, полученных суспензионным способом (56–80%) [12]. Степень полимеризации КМЦ, выделенной из карбоксиметилированной древесины сосны, находится в пределах 580–740.

Использование в качестве катализатора молибдата аммония на стадии предварительной обработки приводит к получению продуктов карбоксиметилирования практически с тем же выходом и содержанием КМГ (табл. 4). Однако растворимость в воде карбоксиметилированной древесины сосны в 3–4 раза ниже, чем у образцов, полученных с использованием на стадии предварительной обработки в качестве катализатора серной кислоты. Содержание КМЦ и КМГ в ней, наоборот, больше. СП КМЦ, выделенной из карбоксиметилированной древесины сосны, также несколько выше (640–880). Эти данные, а также результаты таблиц 1 и 2 свидетельствуют о более интенсивных процессах окисления лигнина при использовании в качестве катализатора молибдата аммония и о меньших деструкционных процессах полисахаридов.

Выводы

1. Исследовано влияние природы катализатора, продолжительности и мощности микроволнового излучения на состав древесины сосны после ее обработки в смеси «уксусная кислота – пероксид водорода – вода – катализатор». Установлено, что продолжительность и мощность микроволнового излучения незначительно влияют на выход и состав древесины сосны при использовании в качестве катализатора серной кислоты. Применение молибдата аммония приводит к снижению выхода твердого остатка (до 56–72%) и более интенсивному окислению лигнина.

2. В результате карбоксиметилирования древесины сосны после ее предварительной обработки в смеси «уксусная кислота – пероксид водорода – вода – катализатор» под воздействием микроволнового излучения получены высокозамещенные продукты с содержанием КМГ 17–29%. Использование на стадии предварительной обработки в качестве катализатора молибдата аммония приводит к получению карбоксиметилированной древесины сосны с низкой растворимостью в воде (19–32%). При использовании серной кислоты растворимость в воде карбоксиметилированной древесины сосны составляет 92–94%.

3. Степень полимеризации карбоксиметилцеллюлозы, выделенной из карбоксиметилированной древесины сосны, остается на достаточно высоком уровне и изменяется в пределах от 580 до 880 в зависимости от условий предварительной обработки в смеси «уксусная кислота – пероксид водорода – вода – катализатор».

Список литературы

1. Базарнова Н.Г., Катраков И.Б., Маркин В.И. Химическое модифицирование древесины // Российский химический журнал. 2004. Т. XLVIII, №3. С. 108–115.
2. Базарнова Н.Г., Маркин В.И., Колосов П.В., Катраков И.Б., Калюта Е.В., Чепрасова М.Ю. Методы получения лигноуглеводных композиций из химически модифицированного растительного сырья // Российский химический журнал. 2011. Т. 55, №1. С. 4–9.
3. Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Галочкин А.И. О взаимодействии лигноуглеводных материалов с монохлоруксусной кислотой // Химия растительного сырья. 1997. №1. С. 26–28.
4. Маркин В.И. Карбоксиметилирование растительного сырья. Теория и практика. Барнаул, 2010. 167 с.
5. Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Скворцов Е.В. Карбоксиметилирование лигнина древесины осины суспензионным способом // Химия растительного сырья. 2000. №4. С. 39–47.
6. Базарнова Н.Г., Маркин В.И., Калюта Е.В., Микушина И.В., Катраков И.Б. Химические превращения целлюлозы в составе растительного сырья // Химия растительного сырья. 2005. №3. С. 75–84.
7. Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Галочкин А.И., Захарова В.В. Исследование реакции карбоксиметилирования древесины осины методом полного факторного эксперимента // Известия вузов. Химия и химическая технология. 1998. Вып. 5. С. 108–112.
8. Яценкова О.В. Каталитическая окислительная делигнификация хвойной и лиственной древесины в уксусной кислоте: дис. ... канд. хим. наук. Красноярск, 2005. 165 с.
9. Kuznetsov V.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Kozlov I.A., Taraban'ko V.E., Ivanchenko N.M., Alexandrova N.B. New catalytic processes for a sustainable chemistry of cellulose production from wood biomass // Catalysis Today. 2002. V. 75. Pp. 211–217.
10. Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Kuznetsov V.N., Yatsenkova O.V., Alexandrova N.B., Shambasov V.K., Pavlenko N.I. Environmentally friendly catalytic production of cellulose by abies wood delignification in «acetic acid – hydrogen peroxide – water» media // Chemistry for Sustainable Development. 2003. Vol. 11. Pp. 141–147.
11. Патент №2442794 (РФ). Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов / В.И. Маркин, П.В. Колосов, Н.Г. Базарнова, Л.Ю. Заздравных. 2012.
12. Колосов П.В., Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Калюта Е.В., Заздравных Л.Ю. Влияние условий предварительной обработки древесины осины в системе $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ на свойства продуктов карбоксиметилирования // Химия растительного сырья. 2008. №2. С. 25–30.
13. Колосов П.В., Базарнова Н.Г., Маркин В.И., Дорогайкина Д.А., Заздравных Л.Ю. Свойства продуктов карбоксиметилирования, полученных из древесины сосны, предобработанной смесью «уксусная кислота – перекись водорода – молибдат аммония» // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : материалы V Всерос. конф. с междунар. участием. Барнаул, 2012. С. 111–113.
14. Kappe C.O., Dallinger D., Murphree S.S. Practical microwave synthesis for organic chemists. Wiley-VCH, 2009. 307 p.
15. Nüchter M., Ondruschka B., Bonrath W., Gum A. Microwave assisted synthesis – A critical technology overview // Green Chemistry. 2004. Vol. 6, N3. Pp. 128–141.
16. Чепрасова М.Ю., Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Коталевский И.В. Карбоксиметилирование древесины под воздействием микроволнового излучения в среде различных растворителей // Химия растительного сырья. 2011. №1. С. 77–80.
17. Патент №2393169 (РФ). Способ получения карбоксиметилированного лигноуглеводного материала под воздействием микроволнового излучения / В.И. Маркин, А.М. Михаилиди, Н.Г. Базарнова. 2010.
18. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.
19. Базарнова Н.Г., Катраков И.Б., Лагуткина Е.В., Маркин В.И., Панченко О.А. Лабораторные работы по химии древесины. Барнаул, 2003. 26 с.
20. Калюта Е.В., Базарнова Н.Г., Маркин В.И. Влияние продолжительности обработки надуксусной кислотой карбоксиметилированной древесины на свойства выделяемой карбоксиметилцеллюлозы // Химия растительного сырья. 2006. №2. С. 29–31.
21. Окатова О.В., Лавренко П.Н., Horst Dautzenberg. Гидродинамические свойства и конформационные характеристики молекул низкозамещенной карбоксиметилцеллюлозы в растворе // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2000. Т. 42, №7. С. 1130–1137.
22. Колосов П.В. Модифицирование продуктов карбоксиметилирования, полученных из исходной древесины и обработанной реагентами: дис. ... канд. хим. наук. Красноярск, 2009. 157 с.

Поступило в редакцию 12 декабря 2011 г.

После переработки 15 августа 2012 г.

Markin V.I., Bazarnova N.G., Kolosov P.V., Cheprasova M.Iu. Moskova Iu.S. CARBOXYMETHYLATION OF PINE WOOD AFTER ITS PROCESSING IN SYSTEM "ACETIC ACID – HYDROGEN PEROXIDE – WATER – CATALYST" UNDER THE INFLUENCE OF MICROWAVE RADIATION

Altai State University, pr. Lenina, 61, Barnaul, 656049 (Russia), e-mail: markin@chem.asu.ru

Pretreatment in the mixture "acetic acid - hydrogen peroxide - water - catalyst" held for products from the least degraded components, and to study the behavior of the main components of pine wood in its carboxymethylation. Effect of the catalyst nature (sulfuric acid or ammonium molybdate) and the conditions of microwave radiation on the solid residue composition was investigated.

Carboxymethylation reaction of pine wood, which is pretreated in the mixture "acetic acid - hydrogen peroxide - water - catalyst", studied. Highly substituted carboxymethylated derivatives with the content of carboxymethyl groups 17-29% are formed at pine wood carboxymethylation. Solubility carboxymethylated pine wood depends on the nature of the catalyst in the pretreatment step. Most soluble form using sulfuric acid as a catalyst.

Keywords: microwave, pretreatment, carboxymethylation, wood, peracetic acid, hydrogen peroxide, ammonium molybdate.

References

1. Bazarnova N.G., Katrakov I.B., Markin V.I. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal*, 2004, vol. XLVIII, no. 3, pp. 108–115 (in Russ.).
2. Bazarnova N.G., Markin V.I., Kolosov P.V., Katrakov I.B., Kaliuta E.V., Cheprasova M.Iu. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal*, 2011, vol. 55, no. 1, pp. 4–9 (in Russ.).
3. Markin V.I., Bazarnova N.G., Galochkin A.I. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 1997, no. 1, pp. 26–28 (in Russ.).
4. Markin V.I. *Karboksimetilirovanie rastitel'nogo syr'ia. Teoriia i praktika*. [Carboxymethylation plant material. Theory and practice]. Barnaul, 2010, 167 p. (in Russ.).
5. Markin V.I., Bazarnova N.G., Karpova E.V., Skvortsov E.V. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2000, no. 4, pp. 39–47 (in Russ.).
6. Bazarnova N.G., Markin V.I., Kaliuta E.V., Mikushina I.V., Katrakov I.B. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2005, no. 3, pp. 75–84 (in Russ.).
7. Markin V.I., Bazarnova N.G., Galochkin A.I., Zakharova V.V. *Izvestiia vuzov. Khimiia i khimicheskaiia tekhnologiia*, 1998, no. 5, pp. 108–112 (in Russ.).
8. Iatsenkova O.V. *Kataliticheskaiia okislitel'naia delignifikatsiia khvoinoi i listvennoi drevesiny v uksusnoi kislyote: dis. ... kand. khim. nauk*. [Catalytic oxidative delignification of coniferous and deciduous wood in acetic acid: Ph.D. thesis]. Krasnoyarsk, 2005, 165 p. (in Russ.).
9. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Kozlov I.A., Taraban'ko V.E., Ivanchenko N.M., Alexandrova N.B. *Catalysis Today*, 2002, vol. 75, pp. 211–217.
10. Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Kuznetsov B.N., Yatsenkova O.V., Alexandrova N.B., Shambasov V.K., Pavlenko N.I. *Chemistry for Sustainable Development*, 2003, vol. 11, pp. 141–147.
11. Patent №2442794 (RU). 2012 (in Russ.).
12. Kolosov P.V., Markin V.I., Bazarnova N.G., Kaliuta E.V., Zazdravnykh L.Iu. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2008, no. 2, pp. 25–30 (in Russ.).
13. Kolosov P.V., Bazarnova N.G., Markin V.I., Dorogaikina D.A., Zazdravnykh L.Iu. *Novye dostizheniia v khimii i khimicheskoi tekhnologii rastitel'nogo syr'ia: materialy V Vseros. konf. s mezhdunar. Uchastiem*. [New advances in chemistry and chemical engineering plant materials: the V All-Russian conference with international participation]. Barnaul, 2012, pp. 111–113 (in Russ.).
14. Kappe C.O., Dallinger D., Murphree S.S. *Practical microwave synthesis for organic chemists*. Wiley-VCH, 2009. 307 p.
15. Nüchter M., Ondruschka B., Bonrath W., Gum A. *Green Chemistry*, 2004, vol. 6, no.3, pp. 128–141.
16. Cheprasova M.Iu., Markin V.I., Bazarnova N.G., Kotalevskii I.V. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2011, no. 1, pp. 77–80. (in Russ.)
17. Patent №2393169 (RU). 2010.
18. Obolenskaia A.V., El'nitskaia Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornye raboty po khimii drevesiny i tselliulozy*. [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose]. Moscow, 1991, 320 p. (in Russ.).
19. Bazarnova N.G., Katrakov I.B., Lagutkina E.V., Markin V.I., Panchenko O.A. *Laboratornye raboty po khimii drevesiny*. [Laboratory work on the chemistry of wood]. Barnaul, 2003, 26 p. (in Russ.).
20. Kaliuta E.V., Bazarnova N.G., Markin V.I. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2006, no. 2, pp. 29–31 (in Russ.).
21. Okatova O.V., Lavrenko P.N., Horst Dautzenberg. *Vysokomolekuliarnye soedineniia. Ser. A*, 2000, vol. 42, no.7, pp. 1130–1137 (in Russ.).
22. Kolosov P.V. *Modifitsirovanie produktov karboksimetilirovaniia, poluchennykh iz iskhodnoi drevesiny i obrabotannoi reagentami: dis. ... kand. khim. nauk*. [Modifying the carboxymethylation products derived from the original timber and processed reagents: Ph.D. thesis]. Krasnoyarsk, 2009. 157 p. (in Russ.).

Received December 12, 2011

Revised August 15, 2012