

УДК 547.992.3

DOI: 10.37482/0536-1036-2022-2-193-206

ИССЛЕДОВАНИЕ НИТРОВАНИЯ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА АЦЕТИЛНИТРАТОМ В АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Ю.Г. Хабаров, д-р хим. наук, проф.; *ResearcherID:* [P-1802-2015](https://orcid.org/0000-0001-8392-0985),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8392-0985>

А.Ю. Гаркотин, аспирант; *ResearcherID:* [AАН-6508-2020](https://orcid.org/0000-0002-2652-6188),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2652-6188>

В.А. Вешняков, канд. хим. наук; *ResearcherID:* [E-3882-2017](https://orcid.org/0000-0002-8278-5053),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8278-5053>

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, д. 17, г. Архангельск, Россия, 163000; e-mail: khabarov.yu@mail.ru

Оригинальная статья / Поступила в редакцию 18.10.20 / Принята к печати 14.01.21

Аннотация. Предложен метод нитрования сульфатного лигнина в гомогенных условиях: его обработка ацетилнитратом в 1,4-диоксане, тетрагидрофуране или диметилсульфоксиде. Изучено влияние продолжительности процесса и расхода ацетилнитрата на нитрование сульфатного лигнина. При нитровании сульфатного лигнина с помощью ацетилнитрата происходит изменение спектров ионизации, появляется новая обусловленная ароматическими нитрогруппами полоса поглощения с максимумом при 430 нм, интенсивность которой возрастает с увеличением расхода ацетилнитрата и продолжительности реакции. В то же время уменьшается интенсивность двух полос поглощения фенольных гидроксильных групп в области 230...300 нм. При наибольшем расходе ацетилнитрата 71 ммоль / г сульфатного лигнина фенольные полосы поглощения практически не проявляются на спектре ионизации, что, по-видимому, связано с ацетилированием. Для анализа спектров ионизации проведена их деконволюция. Полученные спектры могут быть описаны 3-5 гауссианами с погрешностью не более 5 %. Предложенный метод позволяет синтезировать нитрованный сульфатный лигнин с содержанием азота до 2,4 %. В зависимости от использованного апротонного растворителя кинетические кривые нитрования имеют различный вид. Особенностью нитрования сульфатного лигнина в среде тетрагидрофурана является наличие индукционного периода, продолжительность которого уменьшается с ростом температуры и который практически исчезает при температуре более 30 °С. Установлено, что уменьшить индукционный период можно, если в реакционную смесь вводить небольшие добавки нитритов. В диметилсульфоксиде нитрование сульфатного лигнина проходит с небольшой скоростью, значительно увеличивающейся в присутствии нитрита натрия.

Для цитирования: Хабаров Ю.Г., Гаркотин А.Ю., Вешняков В.А. Исследование нитрования сульфатного лигнина ацетилнитратом в апротонных растворителях // Изв. вузов. Лесн. журн. 2022. № 2. С. 193–206. DOI: 10.37482/0536-1036-2022-2-193-206

Благодарность: При выполнении исследований было использовано оборудование ЦКП НО «Арктика» САФУ.

Ключевые слова: сульфатный лигнин, нитрование, ацетилнитрат, тетрагидрофуран, диметилсульфоксид, диоксан, электронная спектроскопия, апротонные растворители.

STUDY OF KRAFT LIGNIN NITRATION WITH ACETYL NITRATE IN THE PRESENCE OF APROTIC SOLVENTS

Yuriy G. Khabarov, Doctor of Chemistry, Prof.; ResearcherID: [P-1802-2015](#).

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8392-0985>

Anton Yu. Garkotin, Postgraduate Student; ResearcherID: [AAH-6508-2020](#).

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2652-6188>

Viacheslav A. Veshnyakov, Candidate of Chemistry; ResearcherID: [E-3882-2017](#).

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8278-5053>

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Naberezhnaya Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002, Russian Federation; e-mail: khabarov.yu@mail.ru

Original article / Received on October 18, 2020 / Accepted on January 14, 2021

Abstract. A method for homogeneous nitration of kraft lignin (KL), which consists in its treatment with acetyl nitrate in 1,4-dioxane, tetrahydrofuran, or dimethyl sulfoxide, has been proposed. The effects of reaction time and consumption of acetyl nitrate on KL nitration were studied. A new absorption band with a maximum at 430 nm due to aromatic nitro groups appears in the ionization spectra upon KL nitration. The intensity of this absorption band rises with an increase in consumption of acetyl nitrate and reaction time. At the same time, the intensities of two absorption bands of phenolic hydroxyl groups in the range of 230–300 nm decrease. At the highest acetyl nitrate consumption of 71 mmol / g KL, phenolic absorption bands are practically absent in the ionization spectrum of the products, which, apparently, can be explained by KL acetylation. To analyze the ionization spectra, they were deconvolved. The spectra of reaction products can be described by 3–5 Gaussians with an error of no more than 5 %. The proposed method makes it possible to synthesize the KL nitrated with nitrogen content of up to 2.4 %. Depending on the aprotic solvent used, the kinetic curves of nitration are different. A specific feature of KL nitration in tetrahydrofuran is the presence of an induction period, the duration of which decreases with increasing temperature and which practically disappears at temperatures above 30 °C. The introduction of small additions of nitrites into the reaction mixture makes it possible to reduce the induction period. The KL nitration in dimethyl sulfoxide occurs at a low rate that also increases significantly in the presence of sodium nitrite.

For citation: Khabarov Yu.G., Garkotin A.Yu., Veshnyakov V.A. Study of Kraft Lignin Nitration with Acetyl Nitrate in the Presence of Aprotic Solvents. *Lesnoy Zhurnal* [Russian Forestry Journal], 2022, no. 2, pp. 193–206. DOI: 10.37482/0536-1036-2022-2-193-206

Acknowledgements: The research was carried out with the support of the Shared Use of Equipment Center “Arktika” of the Northern (Arctic) Federal University (Arkhangelsk).

Keywords: kraft lignin, sulfate lignin, nitration, acetyl nitrate, tetrahydrofuran, dimethyl sulfoxide, dioxane, electron spectroscopy, aprotic solvents.

Введение

В органической химии нитрование является важной реакцией, с помощью которой в промышленных условиях синтезируют разнообразные соединения: средства защиты древесины [31], красители, лекарственные препараты, ракетное топливо, взрывчатые вещества, нитрованные минеральные масла. Нитросоединения используются в качестве растворителей, при низкотемпературной депарафинизации дизельного топлива, для повышения октанового и це-

танового числа топлив [26]. Несмотря на полуторавековую историю изучения нитрования ароматических соединений, эта реакция привлекает внимание многих исследователей и в настоящее время.

Выбор нитрующих реагентов определяется свойствами нитруемого субстрата. Если нитруемое соединение обладает повышенной реакционной способностью, то нитрование можно проводить разбавленными растворами азотной кислоты. Для нитрования малоактивных соединений используют нитрующие смеси азотной и сильных кислот. Их применение требует больших затрат на утилизацию отработанных растворов, эти смеси обладают высокой коррозионной активностью по отношению к оборудованию и опасны для окружающей среды.

В фенолах гидроксильные группы являются электронодонорными заместителями, повышающими реакционную способность в реакциях электрофильного замещения, которые проходят преимущественно в *орто*- и *пара*-положениях. Получение смеси продуктов часто является нежелательным, поэтому развитие методов нитрования направленно на решение таких вопросов, в том числе и на увеличение его селективности. При нитровании фенолов нитратами металлов реакция проходит региоселективно [24, 36].

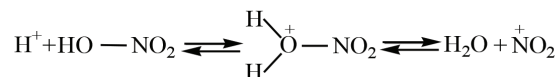
Кроме азотной кислоты в качестве нитрующих реагентов используют оксиды азота. Пентаоксид диазота позволяет проводить нитрование ароматических соединений с выходом, близким к количественному. Как катализатор применяют соединения железа(III). Преимуществом этого метода является отсутствие побочных окислительных процессов [8]. Каталитическим эффектом при нитровании фенола обладают азотистая кислота [6, 13, 14, 34], динитрозильные комплексы железа [33].

Фенол хорошо нитруется азотной кислотой в водно-этанольной среде. При нитровании фенола азотной кислотой в 1,4-диоксане с высоким выходом образуется исключительно 2,4-динитрофенол [3], а при избытке азотной кислоты в диметилсульфоксиде – пикриновая кислота [19].

Нитрование подразделяют на прямое и непрямое. В первом случае происходит замещение атома водорода на нитрогруппу или присоединение нитрогруппы по кратной связи. Во втором случае используют реакцию замещения функциональных групп или атомов (сульфо-, диазо-групп, галогенов) на NO_2 -группу или трансформацию азотсодержащих групп (первичных аминогрупп по Генри [23, 28], нитрозо- или других групп [27, 32]) в нитрогруппу. С помощью палладиевых катализаторов протекает *иссо*-нитрование, при котором трифлатные и наофлатные группы, а также хлор замещаются на нитрогруппу [30]. Синтез пикриновой кислоты из фенол-2,4-дисульфокислоты происходит путем непрямого нитрования [12]. Нитроалканы можно синтезировать с помощью S_N -реакции галогеналканов с нитритом натрия в диметилформамиде [9, 10, 35].

Изучение механизма реакции является научной основой для разработки новых селективных методов нитрования. К настоящему времени установлено, что в электрофильном нитровании участвует изоэлектронный диоксиду углерода катион нитрония (NO_2^+), который имеет плоское строение. Валентный угол O-N-O – 180° , атом азота находится в sp -, а атомы кислорода – в sp^2 -гибридном состоянии [11]. В нитрующих смесях катион нитрония образуется в результате

протолиза азотной кислоты под действием серной кислоты, а в растворах азотной кислоты – в результате автопротолиза [17]:



Лигнины являются растительными ароматическими полимерами, в которых фенилпропановые структурные единицы (в основном гваяцил- и сирингилпропановые) соединены простыми эфирными и углерод-углеродными связями. Электронодонорные фенольные и метоксильные группы способствуют протеканию электрофильного нитрования лигнина. Кроме того, при взаимодействии с азотной кислотой проходят побочные окислительные превращения и образуются хинонные структуры и карбоксильные группы. Содержание азота в нитролигнинах обычно не больше 4 %.

Изучение нитрования лигносульфоновых кислот показало, что нитрованные производные приобретают свойства пептизатора. Это позволяет применять их при синтезе стабильных наноразмерных магнитных коллоидов на водной основе [2]. В водно-диоксановой среде под действием азотной кислоты быстро протекают нитрование и деполимеризация лигнина [18].

В отличие от лигносульфоновых кислот в структуре макромолекул сульфатного лигнина (СЛ) нет сульфогрупп, поэтому он растворяется только в водно-щелочных растворах. Из-за нерастворимости СЛ в воде и водных растворах кислот нитрование сульфатного лигнина не часто становилось предметом внимания ученых [7, 21, 25].

Нитрование технических лигнинов может быть проведено смесью азотной кислоты и этанола в соотношении 1 : 4 [20]. При гетерогенном нитровании щелочных лигнинов классическую нитрующую смесь добавляют маленькими порциями и весь процесс проводят ступенчато при различных температурах [15]. В водно-диоксановой среде СЛ нитруется азотной кислотой в гомогенных условиях [4].

Цель исследования – изучить нитрование СЛ ацетилнитратом в гомогенных условиях за счет применения апротонных растворителей.

Объекты и методы исследования

Реактивы и материалы. При выполнении исследований использованы реактивы квалификации х.ч.: концентрированные азотная (63 %), соляная и серная кислоты, тетрагидрофуран (ТГФ), диметилсульфоксид (ДМСО), 1,4-диоксан (диоксан), NaOH, NaCl и уксусный ангидрид. СЛ был выделен из производственного черного щелока от варки хвойной древесины и освобожден от водо- и эфирорастворимых веществ. Элементный состав СЛ (%): С (66,1), Н (6,1), S (1,3), О (26,4). Готовили растворы СЛ с концентрацией 58 мг/мл в ТГФ, ДМСО и диоксане.

Методика синтеза ацетилнитрата. При охлаждении готовили смесь в соотношении 1 : 4 (по объему) из концентрированной HNO_3 и уксусного анги-

дрида. Продолжительность реакции при комнатной температуре – 30 мин [22]. Полученный раствор ацетилнитрата использовали в дальнейшей работе без дополнительного выделения и очистки.

Методика нитрования сульфатного лигнина. Реакцию проводили при комнатной температуре в стеклянном микрореакторе при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. К 5 мл раствора СЛ добавляли заданный объем раствора ацетилнитрата и выдерживали реакционную смесь в течение 1...30 мин. Для выделения продуктов нитрования СЛ (нитрование в течение 30 мин) их высаливали насыщенным раствором NaCl из реакционной среды, промывали несколько раз 1 %-м раствором HCl на центрифуге (5000 об./мин, 5 мин) и сушили в вакуум-эксикаторе.

Для изучения кинетики нитрование СЛ в ТГФ проводили в термостате при температуре от 15,3 до 30,6 °С. Через заданные промежутки времени отбирали пробы реакционной смеси и измеряли оптическую плотность при 430 нм.

Методика определения оптической плотности. Оптическую плотность при 430 нм измеряли на фотометре «Эксперт-003» (Россия) относительно дистиллированной воды в кюветах с толщиной рабочего слоя 10 мм. Для этого через заданные промежутки времени в калиброванные пробирки с 2 мл 1 М раствора NaOH вносили 0,1 мл реакционной смеси и объем раствора доводили водой до 25 мл (исходный раствор).

Методика регистрации электронных спектров. Регистрацию электронных спектров проводили относительно дистиллированной воды в кварцевых кюветах с толщиной рабочего слоя 10 мм на спектрометре Shimadzu UV-1650PC (Япония) при 230...500 нм. Перед регистрацией спектров 0,1 мл реакционной смеси разбавляли в 1250 раз.

Методика регистрации электронных спектров ионизации. Регистрацию спектров ионизации продуктов нитрования СЛ осуществляли на спектрофотометре Shimadzu UV-1650PC (Япония) в области длин волн 230...500 нм, используя кварцевые кюветы с толщиной рабочего слоя 10 мм. В 2 калиброванные пробирки вносили по 2 мл исходного раствора. После чего объемы растворов доводили до 25 мл: в одной пробирке – 0,1 М раствором H₂SO₄, во второй – 0,1 М раствором NaOH. Кислый раствор помещали в кювету сравнения, а щелочной – в рабочую кювету и записывали спектр ионизации.

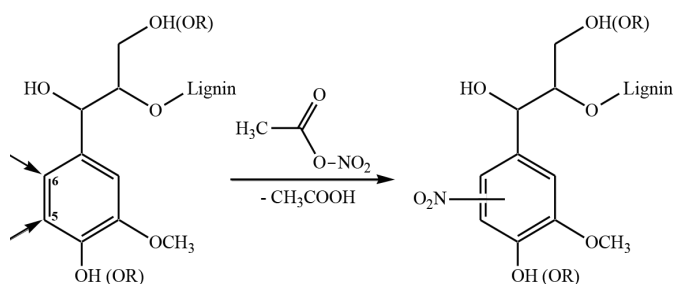
Методика элементного анализа. Элементный анализ исходного СЛ и выделенных образцов нитрованного СЛ проводили на элементном анализаторе EuroEA-3000 (EuroVector, Италия).

Методика регистрации ИК-спектров. ИК-спектры записывали в диапазоне 4000...400 см⁻¹ на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu FTIR-8400S (Япония) с помощью НПВО-приставки с однократным отражением MIRacle (PikeTech, США). Результаты измерения подвергали ATR-коррекции.

Результаты исследования и их обсуждение

Чтобы уменьшить окислительное действие нитрующего реагента на СЛ, был использован ацетилнитрат – смешанный ангидрид уксусной и азотной кислот. Применение апротонных растворителей, таких как диоксан, ДМСО и ТГФ, позволило провести нитрование СЛ в гомогенных условиях.

При нитровании СЛ проходит реакция электрофильного замещения атомов водорода ароматического ядра на нитрогруппу. Основным структурным элементом хвойного СЛ – гваяцильная фенилпропановая единица, в которой при электрофильном замещении могут замещаться три атома водорода. Функциональные группы (-ОН, -ОСН₃) являются электронодонорными и в основном определяют местоположение вводимой нитрогруппы. Известно [5], что в гваяцильных структурах со свободной фенольной ОН-группой нитрование преимущественно происходит в положении 5, а в случае этерифицированных структур – в положении 6:



Для контроля хода реакции использовали электронную спектроскопию. Введение нитрогруппы в ароматическое ядро фенольных соединений, в том числе и лигнинов, приводит к появлению на электронных спектрах полосы поглощения при 430 нм. Более содержательными являются спектры ионизации, также называемые дифференциальными спектрами. Увеличение рН раствора вещества, способного к ионизации, приводит к изменению спектра. Спектр ионизации получают путем вычитания из спектра, записанного в щелочной среде, спектра, записанного в кислой среде [16].

Влияние расхода ацетилнитрата. Одним из важных факторов нитрования СЛ является расход ацетилнитрата. Для определения влияния расхода ацетилнитрата на протекание реакции в диоксане был проведен опыт, в котором изменяли объем ацетилнитрата от 0,25 до 1,5 мл (табл. 1). Запись спектров осуществляли по методике регистрации электронных спектров ионизации. Спектры ионизации в зависимости от расхода ацетилнитрата представлены на рис. 1.

Таблица 1

Исходные данные для изучения влияния расхода ацетилнитрата

Показатель	Вариант				
	1	2	3	4	5
Раствор ацетилнитрата, мл	0,25	0,50	0,75	1,00	1,50
Количество ацетилнитрата, ммоль	3,5	6,9	10,4	13,8	20,7
Добавка диоксана в раствор ацетилнитрата, мл	1,25	1,00	0,75	0,50	0
Диоксан, необходимый для растворения СЛ, мл	5,00				
Навеска СЛ, мг	290	292	290	291	289
Продолжительность реакции, мин	10				

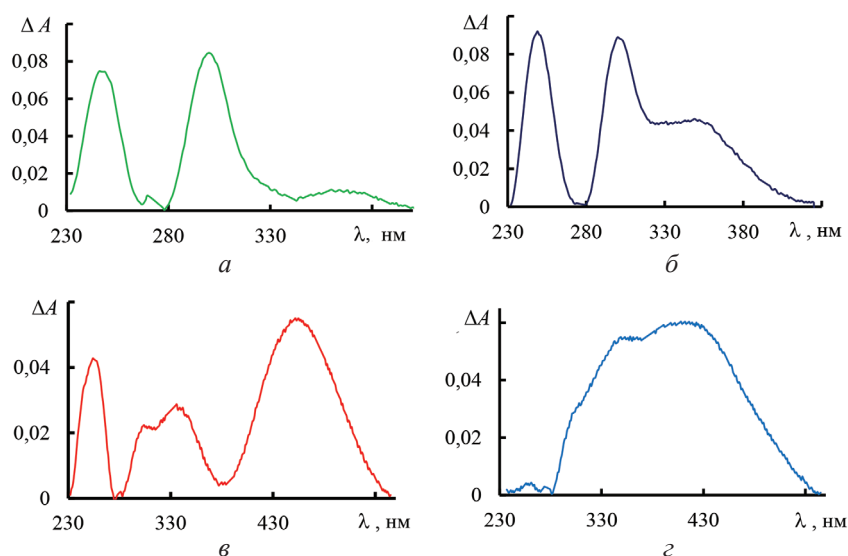


Рис. 1. Спектры ионизации СЛ – исходного (а) и нитрованного с расходом ацетилнитрата 12 (б), 24 (в) и 71 ммоль / г СЛ (з)

Fig. 1. Ionization spectra of the initial KL (a) and KLs nitrated with the consumption of acetyl nitrate 12 (b), 24 (c) and 71 mmol / g KL (z)

Как видно, при расходе ацетилнитрата 12 ммоль / г СЛ на спектре ионизации в отличие от спектра ионизации исходного СЛ образуется новое плечо в области 330...350 нм. Возможно, это связано с появлением сопряженных карбонильных групп. При увеличении расхода ацетилнитрата в диапазоне 24...48 ммоль / г СЛ наблюдается новая полоса поглощения с максимумом при 430 нм. Это свидетельствует о том, что в данных условиях происходит нитрование СЛ. Также можно отметить, поглощение при длинах волн 250 и 300 нм, связанное с поглощением фенольных гидроксильных групп, систематически снижается с увеличением расхода ацетилнитрата. При наибольшем расходе ацетилнитрата (71 ммоль / г СЛ) спектр ионизации сильно изменен, практически отсутствуют полосы поглощения при 250 и 300 нм, спектр ионизации представляет собой контур из сильно перекрытых полос поглощения.

Так как спектры ионизации в области 300...500 нм являются аддитивными из перекрывающихся полос поглощения, то представляло интерес выделить индивидуальные полосы поглощения. Для этого провели деконволюцию спектров ионизации. В качестве модели индивидуальной полосы поглощения использовали кривую Гаусса. Спектр ионизации нитрованного СЛ при расходе ацетилнитрата 71 ммоль / г СЛ хорошо описывается 5 перекрывающимися полосами поглощения с максимумами при 300, 317, 336, 368 и 433 нм, интенсивности полос максимумов составили 0,021; 0,016; 0,025; 0,044; 0,052 соответственно. Наибольшую интенсивность имеет полоса поглощения при 433 нм, обусловленная нитрогруппами. Полосы поглощения при 250 нм на спектре ионизации в этом случае практически не наблюдаются (рис. 1, з).

Влияние продолжительности реакции. Продолжительность реакции является одним из важных факторов, влияющих на нитрование СЛ. Зависимость

спектров ионизации от продолжительности реакции показана на рис. 2. Приведенные данные свидетельствуют о высокой скорости нитрования. Расход ацетилнитрата составил 36 ммоль / г СЛ. Полоса поглощения при 430...450 нм появляется через 30 с. В коротковолновой области наблюдается изменение характера спектральной кривой, по-видимому, это обусловлено появлением новой полосы поглощения при 260 нм и снижением интенсивностей полос поглощения фенольной ОН-группы и при 250 нм, и при 300 нм. Основные процессы, как видно, протекают в течение первых 2...5 мин. После 2 мин изменения спектров ионизации незначительны (спектр 6). Причиной уменьшения интенсивности полос поглощения фенольных гидроксильных групп, возможно, является участие их в реакции ацетилирования.

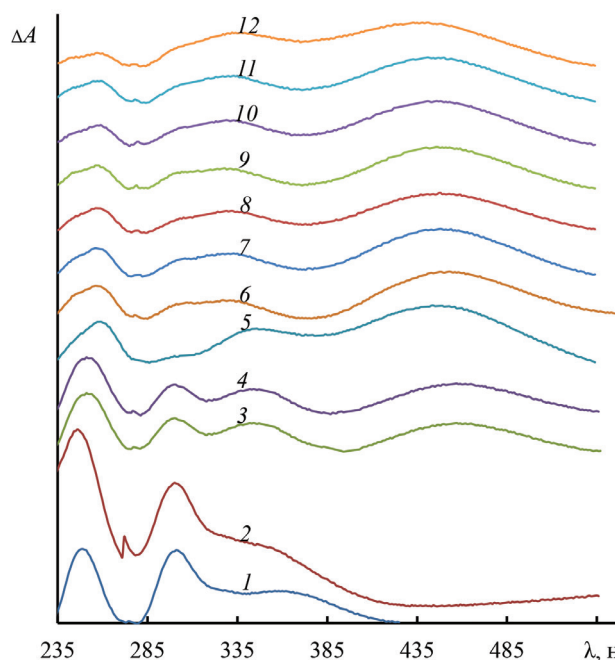


Рис. 2. Спектры ионизации, полученные при различной продолжительности нитрования СЛ ацетилнитратом в диоксане, с: исходный СЛ (1), 15 (2), 30 (3), 70 (4), 90 (5), 120 (6), 150 (7), 180 (8), 210 (9), 240 (10), 300 (11), 600 (12)

Fig. 2. Ionization spectra of the KL nitrated with acetyl nitrate in dioxane at different reaction times, s: the initial KL (1), 15(2), 30(3), 70(4), 90(5), 120(6), 150(7), 180(8), 210(9), 240(10), 300(11), and 600(12)

Для изучения влияния вида апротонного растворителя на протекание нитрования СЛ ацетилнитратом проведены эксперименты с использованием ТГФ, ДМСО и диоксана. Условия нитрования были одинаковыми. Результаты представлены в виде кинетических кривых (рис. 3), отражающих изменения оптической плотности при длине волны 430 нм. Как видно из кинетических кривых, реакция нитрования СЛ в различных апротонных растворителях протекает по-разному, что, скорее всего, обусловлено их строением и сольватационными эффектами. Наиболее быстро реакция проходит в диоксане, а в ДМСО

оптическая плотность с течением времени не меняется. В ТГФ кинетическая кривая нитрования имеет сигмоидный характер: оптическая плотность при 430 нм начинает быстро увеличиваться после 2 мин и через 3...4 мин выходит на плато. Максимальные значения оптической плотности при 430 нм в случае нитрования в диоксане и ТГФ практически одинаковые.

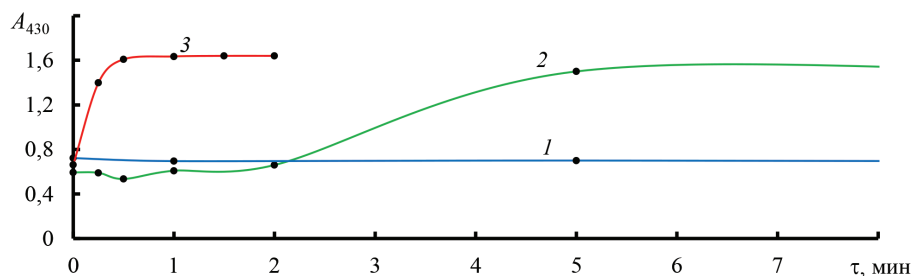


Рис. 3. Зависимость оптической плотности при 430 нм от продолжительности реакции в ДМСО (1), ТГФ (2), диоксане (3)

Fig. 3. Dependence of absorbance at 430 nm on the duration of KL nitration in DMSO (1), THF (2) and dioxane (3)

Выделение продуктов нитрования сульфатного лигнина. СЛ хорошо растворяется в щелочных водных растворах и выделяется в осадок при их подкислении. Изучение нитрования СЛ ацетилнитратом проводили в безводной среде с использованием апротонных растворителей (диоксан, ДМСО, ТГФ). Известно, что СЛ растворяется также в смесях этих растворителей с водой. Поэтому для достижения максимальной степени осаждения использовали растворы хлорида натрия различных концентраций.

Чтобы оценить влияние водного раствора NaCl на выделение нитрованного СЛ из реакционной смеси, были проведены опыты, в которых использовали растворы NaCl различной концентрации, приготовленные из насыщенного раствора NaCl и дистиллированной воды.

Все спектры надосадочных жидкостей, полученных при выделении продуктов нитрования СЛ растворами NaCl, представляют собой ниспадающие линии с плечом около 325 нм. На рис. 4 приведена зависимость оптической плотности при 280 нм надосадочной жидкости от концентрации раствора NaCl. Представленную на рисунке кривую можно условно разделить на три участка: на первом оптическая плотность снижается с 3,2 до 1,8; на втором (концентрация хлорида натрия 7...17 %) слабо зависит от концентрации; на третьем снижается до 0,65. Поэтому для выделения нитрованного СЛ использовали насыщенный раствор NaCl.

Рис. 4. Зависимость оптической плотности при 280 нм надосадочной жидкости от концентрации раствора NaCl, использованного для выделения нитрованного СЛ

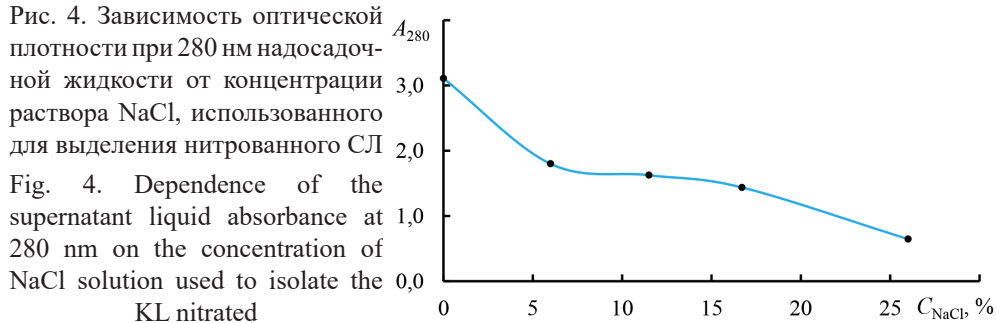


Fig. 4. Dependence of the supernatant liquid absorbance at 280 nm on the concentration of NaCl solution used to isolate the

KL nitrated

Изучение кинетики нитрования в тетрагидрофуране. Для изучения кинетики нитрования СЛ в ТГФ реакцию проводили в термостате, нагретом от 15,3 до 30,6 °С. Через заданные промежутки времени отбирали пробы реакционной смеси и определяли оптическую плотность при 430 нм. Полученные кинетические кривые представлены на рис. 5.

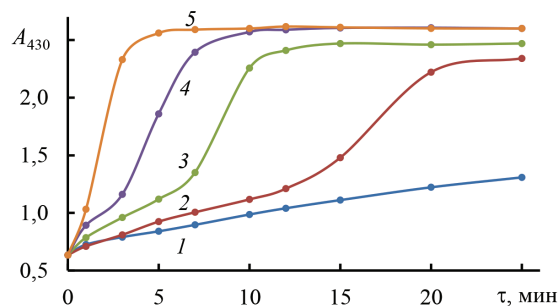


Рис. 5. Зависимость оптической плотности при 430 нм от продолжительности реакции нитрования СЛ ацетилнитратом в ТГФ при 15,3 (1); 19,3 (2); 22,5 (3); 25,8 (4); 30,6 °С (5)
Fig. 5. Dependence of the absorbance at 430 nm on the duration of KL nitration with acetyl nitrate in THF at 15.3 (1); 19.3 (2); 22.5 (3); 25.8 (4); and 30.6 °С (5)

Как видно из рис. 5, нитрование СЛ в зависимости от температуры проходит по-разному. В ТГФ нитрование начинается не сразу. Нитрование СЛ при 15,3 °С идет с небольшой скоростью. При температурах 19,3; 22,5 и 25,8 °С на кинетических кривых наблюдается индукционный период, после которого реакция проходит быстро, в течение 2...5 мин. На рис. 6 видно, что при увеличении температуры реакции уменьшается продолжительность индукционного периода. При температуре 30,6 °С индукционный период на кинетической кривой отсутствует.

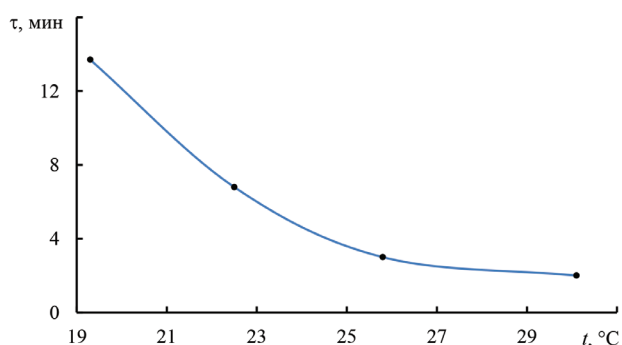


Рис. 6. Зависимость продолжительности индукционного периода от температуры нитрования СЛ ацетилнитратом в ТГФ
Fig. 6. Dependence of the induction period duration (min) on the temperature of KL nitration with acetyl nitrate in THF

Зависимость логарифма константы скорости реакции нитрования СЛ ацетилнитратом в ТГФ на активном участке от обратной термодинамической температуры описывается полиномом 1-го порядка ($\ln V = -8385,50/T + 27,175$; $R^2 = 0,94$).

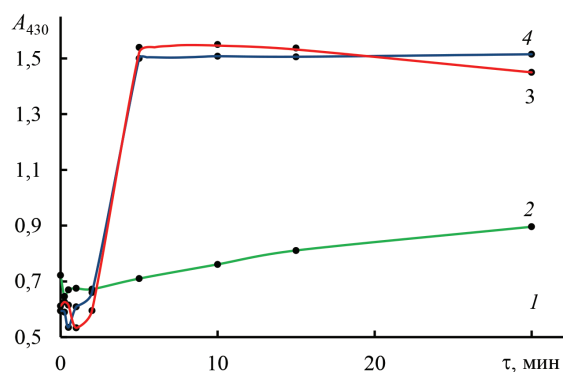
Сигмоидный характер кинетической кривой нитрования СЛ в ТГФ может быть объяснен автокатализом, при котором в качестве катализатора выступает один из продуктов реакции или исходное вещество. Например, из литературы известно [6, 29, 34], что ускоряющее действие на нитрование ароматических соединений оказывает азотистая кислота, поэтому в дальнейшем было изучено влияние добавки нитрита натрия на нитрование СЛ.

Влияние добавки NaNO_2 на нитрование в диметилсульфоксиде и тетрагидрофуране. Кинетические кривые нитрования СЛ в ТГФ и ДМСО с добавкой нитрита натрия и без нее представлены на рис. 7. Как видно из кинетических

кривых, нитрование СЛ в ДМСО проходит медленнее, чем в ТГФ. Добавка NaNO_2 в ДМСО увеличивает скорость нитрования СЛ. На нитрование в ТГФ добавка нитрита натрия не оказывает сильного воздействия.

Рис. 7. Кинетические кривые нитрования СЛ ацетилнитратом без NaNO_2 в ДМСО (1) и ТГФ (3), а также с добавкой NaNO_2 (10 % от СЛ) в ДМСО (2) и ТГФ (4)

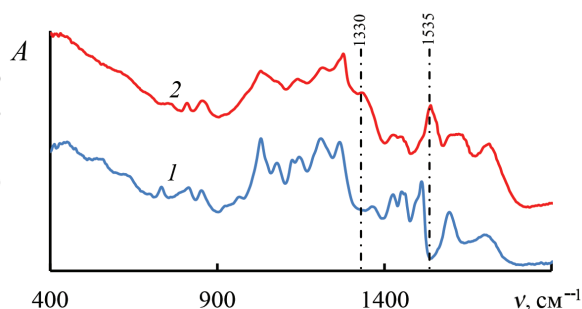
Fig. 7. Kinetic curves of KL nitration with acetyl nitrate without NaNO_2 in DMSO (1) and THF (3), as well as with the addition of NaNO_2 (10 % of KL) in DMSO (2) and THF (4)



ИК-спектры продуктов нитрования сульфатного лигнина. При электрофильном нитровании СЛ в макромолекулах нитрованного СЛ появляются нитрогруппы, связанные с ароматическим ядром фенилпропановых единиц. На это указывают ИК-спектры, приведенные на рис. 8. Как видно, после нитрования на спектре нитрованного СЛ появляются новые полосы поглощения при 1330 и 1535 cm^{-1} , характерные для ароматических нитросоединений [1].

Рис. 8. ИК-спектры исходного СЛ (1) и продуктов его нитрования в диоксане (2)

Fig. 8. IR spectra of the initial KL (1) and the KL nitrated in dioxane (2)



Элементный анализ. Результаты определения элементного состава исходного СЛ и продуктов его нитрования ацетилнитратом представлены в табл. 2.

Таблица 2

Элементный анализ исходного сульфата лигнина и продуктов его нитрования

СЛ	Содержание элемента, %		
	С	Н	Н
Исходный	65,8	0	6,2
Нитрованный в растворителях:			
Диоксан	51,9	2,4	4,3
ДМСО	62,0	1,1	5,4
ДМСО с добавкой NaNO_2	59,8	1,8	5,1
ТГФ	50,9	1,7	5,4

Из табл. 2 видно, что в одинаковых условиях нитрование лучше проходит в диоксане. При нитровании СЛ в ДМСО добавка нитрита натрия приводит к увеличению содержания N от 1,1 до 1,8 %. Такая степень нитрования СЛ в ТГФ достигается без добавки нитрита натрия.

Заключение

Предложен новый метод нитрования сульфатного лигнина в гомогенных условиях. Изучено влияние продолжительности процесса и расхода ацетилнитрата на нитрование сульфатного лигнина в диоксане. Показано, что с увеличением расхода ацетилнитрата наблюдается систематическое изменение спектров ионизации, появляется новая полоса поглощения с максимумом при 430 нм, обусловленная нитрогруппами. Интенсивность этой полосы возрастает с увеличением расхода ацетилнитрата и продолжительности реакции нитрования. В то же время уменьшается интенсивность двух полос поглощения фенольных гидроксильных групп в области 230...300 нм. При наибольшем расходе ацетилнитрата 71 ммоль / г сульфатного лигнина эти полосы практически не проявляются на спектре ионизации, что, по-видимому, может быть связано с ацелированием фенольных ОН-групп. Особенностью нитрования сульфатного лигнина в среде тетрагидрофурана является наличие индукционного периода, продолжительность которого уменьшается с увеличением температуры нитрования. В диметилсульфоксиде нитрование сульфатного лигнина проходит с небольшой скоростью, которая значительно возрастает в присутствии добавки нитрита натрия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. М.: Иностран. лит., 1957. 444 с. Bellamy L.J. *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*. Moscow, Inostrannaya literature Publ., 1957. 444 p.
2. Хабаров Ю.Г., Бабкин И.М., Вешняков В.А. Синтез магнитоактивного соединения на основе сульфата железа(II) // Журн. приклад. химии. 2012. Т. 85, вып. 6. С. 900–905. Khabarov Yu.G., Babkin I.M., Veshnyakov V.A. The Influence of the Nitrosation Conditions of Lignosulfonates on the Synthesis of Magnetoactive Compound. *Zhurnal Prikladnoy Khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2012, vol. 85, iss. 6, pp. 900–905.
3. Хабаров Ю.Г., Лахманов Д.Е., Косяков Д.С., Ульяновский Н.В. Синтез 2,4-динитрофенола // Журн. приклад. химии. 2012. Т. 85, № 10. С. 1644–1647. Khabarov Yu.G., Lakhmanov D.E., Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V. Synthesis of 2,4-Dinitrophenol. *Zhurnal Prikladnoy Khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2012, vol. 85, no. 10, pp. 1644–1647.
4. Хабаров Ю.Г., Кузяков Н.Ю., Вешняков В.А., Комарова Г.В., Гаркотин А.Ю. Исследование нитрования сульфатного лигнина в гомогенных условиях с помощью электронной спектроскопии // Изв. АН. Сер.: Химическая. 2016. № 12. С. 2925–2931. Khabarov Yu.G., Kuzyakov N.Yu., Veshnyakov V.A., Komarova G.V., Garkotin A.Y. Nitration of Sulfate Lignin under Homogeneous Conditions Studied by Electron Spectroscopy. *Izvestiya Akademii Nauk, Seriya Khimicheskaya* [Russian Chemical Bulletin], 2016, no. 12, pp. 2925–2931.

5. Шорыгина Н.Н., Резников В.М., Елкин В.В. Реакционная способность лигнина. М.: Наука, 1976. 368 с. Shorygina N.N., Reznikov V.M., Elkin V.V. *The Reactivity of Lignin*. Moscow, Nauka Publ., 1976. 368 p.
6. Al-Obaidi U., Moodie R.B. The Nitrous Acid-Catalysed Nitration of Phenol. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1985, iss. 3, pp. 467–472. DOI: <https://doi.org/10.1039/p29850000467>
7. Andersson L., Samuelson O. Demethylation and Nitration of Lignin. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 1985, vol. 5, iss. 3, pp. 363–378. DOI: <https://doi.org/10.1080/02773818508085199>
8. Bak R.R., Smallridge A.J. A Fast and Mild Method for the Nitration of Aromatic Rings. *Tetrahedron Letters*, 2001, vol. 42, iss. 38, pp. 6767–6769. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)01378-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)01378-8)
9. Ballini R., Barboni L., Giarlo G. The First Conversion of Primary Alkyl Halides to Nitroalkanes under Aqueous Medium. *The Journal of Organic Chemistry*, 2004, vol. 69, iss. 20, pp. 6907–6908. DOI: <https://doi.org/10.1021/jo049048b>
10. Ballini R., Barboni L., Palmieria A. Improved Chemoselective, Ecofriendly Conditions for the Conversion of Primary Alkyl Halides into Nitroalkanes under PEG400. *Green Chemistry*, 2008, vol. 10, iss. 9, pp. 1004–1006. DOI: <https://doi.org/10.1039/b805985c>
11. Cotton F.A., Wilkinson G., Murillo C.A., Bochmann M. *Advanced Inorganic Chemistry*. New York, Wiley, 1999. 1376 p.
12. Dimiev A.M., Kargin Yu.M. Sulfonation and ipso Substitution in the Course of Nitration of Aromatic Compounds in the System N_2O_5 - SO_3 - H_2O . *Russian Journal of General Chemistry*, 1996, vol. 66, no. 11, pp. 1831–1836.
13. Dix L.R., Moodie R.B. Nitrosation and Nitrous Acid-Catalysed Nitration of Anisole and 2,6-Dimethylanisole. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1986, no. 7, pp. 1097–1101. DOI: <https://doi.org/10.1039/p29860001097>
14. Dugar A., Kumar A., Ameta R., Ameta S.C. A Green Chemical Approach for Nitration of Aromatic Compounds. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 2009, vol. 28, no. 2, pp. 163–168. DOI: <https://doi.org/10.20450/mjcc.2009.206>
15. Fuchs W. *Die Chemie des Lignins*. Berlin, Verlag von Julius Springer, 1926. 327 S. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-91583-3>
16. Goldschmid O. The Effect of Alkali and Strong Acid on the Ultraviolet Absorption Spectrum of Lignin and Related Compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 1953, vol. 75, no. 15, pp. 3780–3783. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01111a052>
17. Kent J.A. *Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*. New York, Springer, 2012. 1562 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-4259-2>
18. Khabarov Yu.G., Lakhmanov D.E. Depolymerization of Condensed Lignins under the Influence of Nitric Acid. *Proceedings of the 13th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*. Seville, Spain, 2014, pp. 459–462.
19. Khabarov Yu.G., Patrakeevev A.A., Veshnyakov V.A., Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V., Garkotin A.Yu. One-Step Synthesis of Picric Acid from Phenol. *Organic Preparations and Procedures International*, 2017, vol. 49, no. 2, pp. 178–181. DOI: <https://doi.org/10.1080/00304948.2017.1291008>
20. Kurschner K. From Nitrolignin to Lignin. *Zellstoff-Faser*, 1935, vol. 32, pp. 87–93.
21. Lindberg O., Walding J. Reactions of Nitrated Kraft Lignin in an Alkaline Oxygen Bleaching Stage. *Tappi Journal*, 1987, vol. 70, no. 10, pp. 119–123.
22. Louw R. Acetyl Nitrate. *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*. Wiley, 2001. 2 p. DOI: <https://doi.org/10.1002/047084289X.ra032>
23. Luzzio F.A. The Henry Reaction: Recent Examples. *Tetrahedron*, 2001, vol. 57, iss. 6, pp. 915–945. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(00\)00965-0](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(00)00965-0)

24. Nowrouzi N., Mehranpour A.M., Bashiri E., Shayan Z. Aromatic Nitration under Neutral Conditions Using N-Bromosuccinimide/Silver(I) Nitrate. *Tetrahedron Letters*, 2012, vol. 53, iss. 36, pp. 4841–4842. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.06.126>
25. Ohi H., Kishino M. Cleavage of C α -C β Bonds of Lignin Model Compounds by Nitrite and Nitric Acid. *Holzforschung*, 1997, vol. 51, iss. 4, pp. 343–348. DOI: <https://doi.org/10.1515/hfsg.1997.51.4.343>
26. Olah G.A., Malhotra R., Narang S.C. *Nitration. Methods and Mechanisms*. Weinheim, VCH Publishers, 1989. 330 p.
27. Ono N. *The Nitro Group in Organic Synthesis*. New York, Wiley-VCH, 2001. 372 p.
28. Palomo C., Oiarbide M., Mielgo A. Unveiling Reliable Catalysts for the Asymmetric Nitroaldol (Henry) Reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, vol. 43, iss. 41, pp. 5442–5444. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200460506>
29. Patnaik P., Khoury J.N. Reaction of Phenol with Nitrite Ion: Pathways of Formation of Nitrophenols in Environmental Waters. *Water Research*, 2004, vol. 38, iss. 1, pp. 206–210. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.08.022>
30. Prakash G.K.S., Mathew T. *ipso*-Nitration of Arenes. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, vol. 49, iss. 10, pp. 1726–1728. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200906940>
31. Richardson B.A. *Wood Preservation*. New York, E. & F.N. Spon, 1993. 226 p.
32. Sakaue S., Sakata Y., Nishiyama Y., Ishii Y. Oxidation of Aliphatic and Aromatic Amines with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Peroxoheteropoly Oxometalates. *Chemistry Letters*, 1992, vol. 21, no. 2, pp. 289–292. DOI: <https://doi.org/10.1246/cl.1992.289>
33. Tran N., Kalyvas H., Skodje K., Hayashi T., Moenne-Loccoz P., Callan P., Shearer J., Kirschenbaum L., Kim E. Phenol Nitration Induced by an {Fe(NO) $_2$ } 10 Dinitrosyl Iron Complex. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, vol. 133, no. 5, pp. 1184–1187. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja108313u>
34. Vione D., Belmonto S., Carnino L. A Kinetic Study of Phenol Nitration and Nitrosation with Nitrous Acid in the Dark. *Environmental Chemistry Letters*, 2004, vol. 2, no. 3, pp. 135–139. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10311-004-0088-1>
35. Zarchi M.A.K., Zarei A. Synthesis of Nitroalkanes from Alkylhalides under Mild and Nonaqueous Conditions by Using Polymer Supported Nitrites. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2005, vol. 52, iss. 2, pp. 309–311. DOI: <https://doi.org/10.1002/jccs.200500047>
36. Zhang W., Zhang J., Ren S., Liu Y. Palladium-Catalyzed Aromatic C-H Bond Nitration Using Removable Directing Groups: Regiospecific Synthesis of Substituted *o*-Nitrophenols from Related Phenols. *The Journal of Organic Chemistry*, 2014, vol. 79, no. 23, pp. 11508–11516. DOI: <https://doi.org/10.1021/jo502145v>