



УДК 66.095.268+661.7+665.947.4
DOI: 10.37482/0536-1036-2020-5-184-192

НИТРОВАНИЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА В ВОДНО-АПРОТОННЫХ СРЕДАХ

Д.Е. Лахманов, канд. хим. наук, науч. сотр.; ResearcherID: [N-5418-2016](https://orcid.org/0000-0001-9940-4862),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9940-4862>

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>

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

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

М.Р. Ёкубжанов, аспирант

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,
наб. Северной Двины, д. 17, г. Архангельск, Россия, 163002;

e-mail: dmi84339053@ya.ru, khabarov.yu@mail.ru, viacheslav.veshnyakov@mail.ru,
cool.mominjon@mail.ru

Технические лигнины образуются из природных лигнинов при химической или биохимической переработке растительного сырья. С помощью модификации из лигнинов можно получать ценные продукты, в том числе мономеры, полимерные материалы и композиты. Приводятся результаты исследования нитрования гидролизного лигнина в различных условиях. Цель исследования – получение нитрованного гидролизного лигнина с максимальным выходом и максимальным содержанием азота, поэтому нитрование проводили с помощью азотной кислоты в среде «вода – апротонный растворитель» (1,4-диоксан, диметилсульфоксид, тетрагидрофуран, диметилформамид, ацетонитрил). В качестве нитрующего реагента также был использован ацетилнитрат, который является смешанным ангидридом азотной и уксусной кислот. Поэтому расход уксусного ангидрида при синтезе ацетилнитрата был взят с учетом воды, присутствующей в концентрированной азотной кислоте. Ацетилнитрат получали с помощью реакции уксусного ангидрида и концентрированной азотной кислоты при комнатной температуре в течение 30 мин. В отличие от азотной кислоты ацетилнитрат является мягким нитрующим реагентом. Нитрование проводили в установке с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение 2...5 мин (нитрование азотной кислотой) или 1...60 мин (нитрование ацетилнитратом). По завершении реакции нитрования продукты были выделены, промыты дистиллированной водой и высушены до постоянной массы без нагревания. При нитровании азотной кислотой максимальный выход нитрованного гидролизного лигнина (83...101 %) достигается с использованием диоксана, ацетонитрила и тетрагидрофурана, а максимальное содержание азота (4,3...4,5 %) – с использованием 1,4-диоксана, ацетонитрила. Применение диметилсульфоксида и диметилформамида приводит к снижению выхода продукта до 23...35 %, к меньшему содержанию в нем азота 1,3...3,9 % и повышенному содержанию кислорода, что указывает на протекание не только нитрования, но и деполимеризации и окислительных превращений. При нитровании ацетилнитратом реакция проходит в течение 1...3 мин, при этом в продукте содержится до 4,7 % азота. На ИК-спектрах нитрованных гидролизных лигнинов появляются новые полосы поглощения при 1555 и 1710 см⁻¹, обусловленные наличием карбоксильных и нитро-групп.

Для цитирования: Лахманов Д.Е., Хабаров Ю.Г., Вешняков В.А., Ёкубжанов М.Р. Нитрование гидролизного лигнина в водно-апротонных средах // Изв. вузов. Лесной журнал. 2020. № 5. С. 184–192. DOI: 10.37482/0536-1036-2020-5-184-192

Финансирование: Исследования проведены при финансовой поддержке гранта РНФ № 18-73-00250 с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» САФУ.

Ключевые слова: гидролизный лигнин, нитрование, апротонные растворители, азотная кислота, ацетилнитрат.

Введение

Лигнин является вторым наиболее распространенным природным органическим материалом и считается одним из перспективных возобновляемых ресурсов. Технические лигнины получают из природных лигнинов при химической или биохимической переработке растительного сырья. Из нескольких десятков миллионов тонн технических лигнинов (в основном сульфатного) [19], образующихся при химической и биохимической переработке, в качестве товарного продукта используются менее 2 млн т [22]. Лигнин может найти применение в качестве: прекурсора, из которого получают низкомолекулярные продукты [12], в том числе ванилин [25]; связующего, эмульгаторов [23]; поверхностно-активных веществ [7]; сорбентов тяжелых металлов [16]; хелатирующих агентов [5]; суспендирующих пестициды веществ и кондиционеров почвы [15]; регуляторов роста растений [11] и др. Низкий уровень неэнергетического коммерческого использования промышленных лигнинов объясняется современной технологией сульфат-целлюлозного производства и отчасти неопределенностью структуры и непостоянством функционального состава. Вместе с тем в настоящее время интерес к разработке новых методов модификации технических лигнинов, получению новых материалов не снижается [10]. За последние 10 лет опубликовано более 80 обзоров и монографий, посвященных вопросам биохимии, строения, свойств, химии, модификации и использования лигнинов.

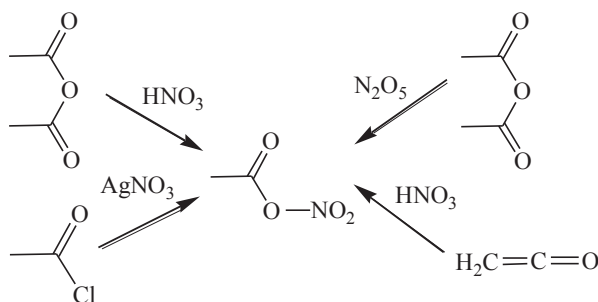
По способности растворяться в водных растворах лигнины можно подразделить на 3 группы: водорастворимые, растворимые в водных растворах с ограниченной областью рН и практически нерастворимые в водных растворах. Первая группа представлена лигносульфоновыми кислотами и сульфометилированными производными натронного и сульфатного лигнинов [8]. Вторая – лигнины растворимые в водно-щелочных растворах (натронный и сульфатный) [13]. Третья – сильно конденсированные лигнины, например гидролизный лигнин (ГЛ) [14, 17].

С помощью различных методов модификации из лигнинов можно получать мономеры, полимерные материалы и композиты [9]. При модификации лигнинов проводят конденсацию с образованием нерастворимых продуктов, изменяют молекулярную массу вплоть до получения мономеров или вводят новые функциональные группы.

Одним из методов модификации лигнинов является реакция нитрования, при которой происходит электрофильное замещение атомов водорода ароматического кольца [6]. Нитрование органических соединений – удобный инструмент, так как нитросоединения используют в качестве прекурсоров при синтезе органических соединений различных классов или как конечные продукты [20]. Для нитрования применяется большое число реагентов: азотная кислота, смесь азотной кислоты с серной или другими кислотами, оксиды азота, нитраты различных металлов (алюминия, меди, железа, циркония, магния, висмута, натрия), органические нитриты, нитромочевина, смешанные ангид-

риды азотной и органических кислот, хлористый нитрил и соли нитрония (тетрафторборат нитрония) [24]. Азотная кислота в реакции с лигнином выступает как нитрующий агент. В то же время она является окислителем и оказывает большое влияние на лигноцеллюлозные материалы [2, 3]. В зависимости от условий азотная кислота может выступать в качестве слабого или сильного окислителя.

Ацетилнитрат – мягкий нитрующий реагент, является смешанным ангидридом азотной кислоты и уксусного ангидрида. Его можно синтезировать из производных уксусной кислоты в соответствии с схемой [18, 21]:



Часто нитрование сопровождается окислительными превращениями и сильной деполимеризацией лигнина. Нитрование лигнина азотной кислотой в водно-этанольной среде вызывает глубокую деполимеризацию и используется в количественном анализе для определения холоцеллюлозы.

Цель исследования – изучение возможности нитрования гидролизованного лигнина (ГЛ) при минимальном разрушении полимерной матрицы для получения продукта с максимальным выходом и максимальным содержанием азота.

Объекты и методы исследования

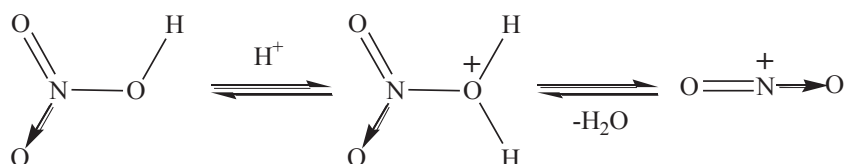
При проведении нитрования в качестве растворителей были использованы (квалификация х.ч.): 1,4-диоксан (диоксан), диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА), тетрагидрофуран (ТГФ), ацетонитрил (АЦН), ГЛ Кировского биохимического завода. Перед выполнением экспериментов лигнин предварительно был освобожден от водо- и эфирорастворимых веществ и фракционирован, использовали фракцию размером 0,5...1 мм. Элементный состав (%) исходного ГЛ: N (0,2), С (62,4), Н (6,8).

Нитрование ГЛ проводили в установке с обратным холодильником на водяной бане в течение заданного времени. В случае нитрования азотной кислотой в реакционную колбу помещали 0,5 г ГЛ и реагент, который готовили путем смешения 2,5 мл азотной кислоты концентрацией 65,8 % с 10 мл растворителя. При нитровании ГЛ ацетилнитратом в реакционную колбу помещали 0,7 г ГЛ и реагент, который готовили из 5 мл диоксана и 2,4 мл раствора ацетилнитрата. Ацетилнитрат синтезировали из концентрированной азотной кислоты и уксусного ангидрида, взятых в объемном соотношении 1:3,5 соответственно [18]. По завершении реакции осадок нитрованного ГЛ отделяли вакуум-фильтрованием, промывали водой, сушили до постоянной массы в вакуум-эксикаторе и определяли выход относительно массы исходного ГЛ.

ИК-спектры исходного и нитрованного ГЛ записывали на ИК-Фурье спектрофотометре FTIR-8400S (Shimadzu, Япония) в диапазоне волновых чисел $600 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$ с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения MIRacle™ с призмой из селенида цинка (Pike Technologies, США). Элементный состав был определен на CHNS-анализаторе EuroEA-3000 (EuroVector, Италия).

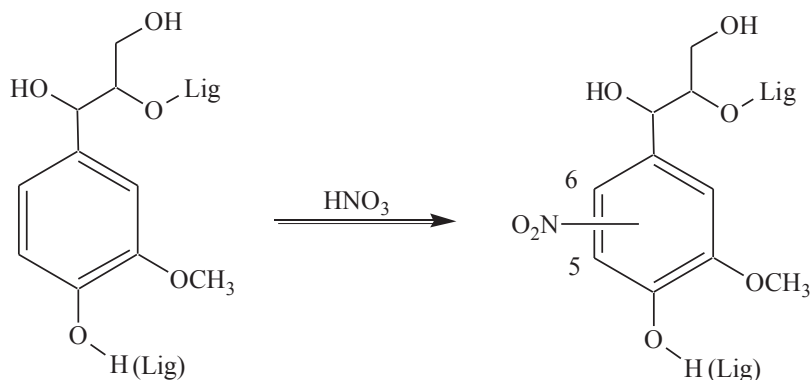
Результаты исследования и их обсуждение

Нитрование ароматических соединений в основном представляет собой реакцию электрофильного замещения, в которой активной частицей является катион нитрония, образующийся в результате протолитических превращений:



Концентрация катиона нитрония в реакционной среде зависит от многих факторов. В растворах азотной кислоты с концентрацией менее 95 % катион нитрония не определяется. Разбавленными растворами можно нитровать активированные электронодонорными группами ароматические соединения. Равновесие сдвигается вправо в смешанных растворах азотной и сильных кислот (серная, фосфорная).

При нитровании гваяцильных звеньев лигнина в зависимости от наличия свободной или этерифицированной фенольной гидроксильной группы реакция происходит в положении 5 или 6 соответственно:



В выполненных ранее исследованиях [4] было установлено, что при нитровании ГЛ азотной кислотой в водно-диоксановой среде при $100 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит практически полная деполимеризация ГЛ в течение $15 \dots 30$ мин. В продуктах накапливаются не только нитропроизводные ГЛ, но и сильно окисленные. Поэтому для достижения поставленной цели были осуществлены эксперименты, в которых нитрование проводили в течение $2 \dots 5$ мин. Кроме того, было оценено влияние вида апротонного растворителя. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние условий нитрования ГЛ азотной кислотой на состав и выход продуктов

Растворитель		τ , мин	W^{**}	Элементный состав, %				Вклад кислорода NO ₂ -групп, %	ΔO^{***}
Название	ϵ^*			N	C	H	O		
Диоксан	2,21	2	92	4,3	46,0	5,3	44,4	14,1	13,8
		5	83	4,5	45,7	5,5	44,3	14,8	13,7
ДМСО	47,00	2	46	3,2	47,2	6,0	43,6	10,5	13,0
		5	23	1,3	42,0	6,9	49,8	4,3	19,2
ДМФА	37,60	2	68	4,0	47,2	5,5	43,3	13,1	12,7
		5	35	2,8	45,8	6,3	45,1	9,2	14,5
ТГФ	7,39	2	100	2,7	50,9	6,2	40,2	8,9	9,6
		5	97	3,6	48,8	5,8	41,8	11,8	11,2
АЦН	37,40	2	101	4,5	45,6	5,3	44,6	14,8	14,0
		5	99	4,5	44,6	5,2	45,7	14,8	15,1

* ϵ – диэлектрическая проницаемость; ** W – выход нитрованного ГЛ, %; *** ΔO – разница в содержании O в нитрованном и исходном ГЛ, %

Как видно из табл. 1, при использовании диоксана и АЦН нитрование ГЛ азотной кислотой происходит очень быстро и после 2 мин реакции содержание азота в продуктах достигает 4,3...4,5 %, увеличение продолжительности реакции до 5 мин практически не влияет на этот показатель. При этом выход продуктов составляет 83...101 %. Выход продуктов нитрования при использовании АЦН не зависит от продолжительности, в то время как в случае диоксана выход снижается примерно на 10 %. Доля кислорода в элементном составе продуктов нитрования значительно больше, чем в исходном ГЛ. Эта величина складывается из кислорода исходного ГЛ, кислорода нитрогрупп и кислорода, обусловленного группами, образующимися за счет окислительных процессов.

Оказалось, что при нитровании в водно-диоксановой и водно-ацетонитрильной средах прирост содержания кислорода в продуктах реакции практически полностью обусловлен кислородом нитрогрупп. В то время как нитрование в ДМСО и ДМФА сопровождается окислительными превращениями. Применение ТГФ оказалось менее эффективно для получения высоконитрованного продукта, окислительные процессы практически не происходят. По-видимому, различия в результатах нитрования можно объяснить влиянием диэлектрической проницаемости растворителей, за исключением АЦН. Для оценки окислительных процессов был вычислена разница между содержанием в продуктах реакции кислорода, входящего в состав нитрогрупп. Применение ДМСО и ДМФА при нитровании приводит к сильной деполимеризации в первые минуты реакции, при этом содержание азота достигает 1,3...4,0 %.

В дальнейшем нитрование ГЛ проводили ацетилнитратом. Известно, что ацетилнитрат является мягким нитрующим реагентом, который используется при синтезе различных нитросоединений, в том числе нитрофенолов. Нитрование проводили в течение 1...60 мин (табл. 2).

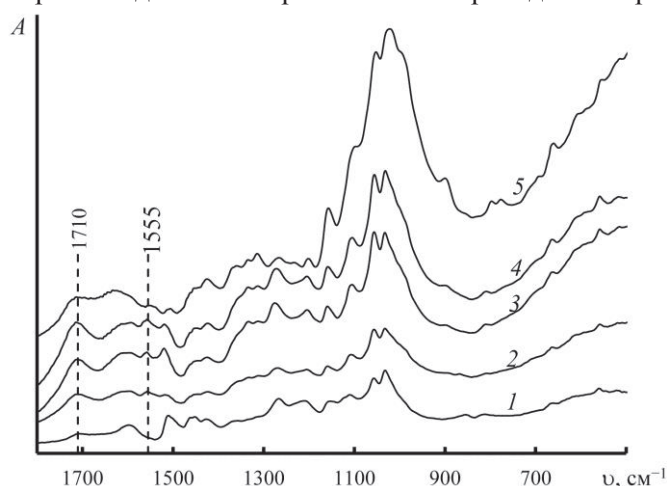
Таблица 2

Элементный состав и выход нитрованного ГЛ при нитровании ацетилнитратом

№	Продолжительность нитрования, мин	Выход нитрованного ГЛ, %	Элементный состав, %			
			N	C	H	O
1	0	100	0,2	62,4	6,8	30,6
2	1	103	4,7	50,5	5,1	39,7
3	3	101	4,6	49,0	5,3	41,1
4	15	99	4,5	48,9	5,2	41,4
5	60	97	4,4	49,4	5,1	41,1

Как видно из табл. 2, ацетилнитрат практически не оказывает деполитизирующего влияния на ГЛ, так как выход нитрованного ГЛ близок к массе исходного ГЛ. Нитрование проходит быстро и уже через 1 мин содержание азота достигает максимальной величины 4,7 %. Увеличение содержания кислорода обусловлено кислородом, входящим в состав нитрогрупп, окислительных превращений не наблюдается.

ИК-спектры исходного и нитрованных ГЛ приведены на рисунке.



ИК-спектры ГЛ: исходного (1) и нитрованных с использованием ацетилнитрата (2) или азотной кислоты с АЦН (3), диоксаном (4) и ДМСО (5)

IR spectra of the initial (1) and nitrated hydrolysis lignin using acetyl nitrate (2) or nitric acid with acetonitrile (3), dioxane (4), and dimethyl sulfoxide (5)

На спектрах нитрованных ГЛ появилась новая полоса поглощения при 1555 см^{-1} и значительно увеличилась полоса поглощения при 1710 см^{-1} . Это может быть объяснено наличием соответственно карбоксильных и ароматических нитрогрупп [1].

Заключение

Таким образом, установлено, что для нитрования ГЛ можно использовать ацетилнитрат или проводить реакцию с азотной кислотой в течение 2...5 мин в присутствии диоксана или ацетонитрила. В этих условиях дости-

гаются максимальное содержание азота в продуктах и минимальная степень деполимеризации. Предполагается, что такие продукты могут найти применение в качестве сорбентов и прекурсоров для последующей функционализации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул / пер. с англ. М.: Мир, 1971. 318 с. [Bellamy L.J. *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*. Translated from English. Moscow, Mir Publ., 1971. 318 p.]. DOI: [10.1007/978-94-011-6017-9](https://doi.org/10.1007/978-94-011-6017-9)
2. Гоготов А.Ф., Панасенков Ю.В., Панчуков И.Л., Шилкин Е.В., Бабкин В.А. Повышение экологической безопасности технологии нитрования лигнина // Химия в интересах устойчивого развития. 1996. № 4. С. 245–257. [Gogotov A.F., Panasenkov Yu.V., Panchukov I.L., Shilkin E.V., Babkin V.A. Improving the Environmental Safety of Lignin Nitration Technology. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya* [Chemistry for Sustainable Development], 1996, no. 4, pp. 245–257].
3. Топчев А.В. Нитрование углеводородов и других органических соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 488 с. [Topchiev A.V. *Nitration of Hydrocarbons and Other Organic Compounds*. Moscow, AN SSSR Publ., 1956. 488 p.]. DOI: [10.1016/c2013-0-05254-1](https://doi.org/10.1016/c2013-0-05254-1)
4. Хабаров Ю.Г., Лахманов Д.Е. Деполимеризация конденсированных лигнинов под действием азотной кислоты // Изв. вузов. Лесн. журн. 2014. № 5. С. 176–182. [Habarov U.G., Lakhmanov D.E. Depolymerization of Condensed Lignins with Hydrogen Nitrate. *Lesnoy Zhurnal* [Russian Forestry Journal], 2014, no. 5, pp. 176–182]. URL: http://lesnoizhurnal.ru/upload/iblock/99a/2-_-depolimerizatsiya-kondensirovannykh-ligninov-pod-deystviem-azotnoy-kisloty_-pdf
5. Хабаров Ю.Г., Вешняков В.А., Кузяков Н.Ю. Получение и применение комплексов лигносульфоновых кислот с катионами железа // Изв. вузов. Лесн. журн. 2019. № 5. С. 167–187. [Khabarov Yu.G., Veshnyakov V.A., Kuzyakov N.Yu. Preparation and Application of Complexes of Lignosulfonic Acids with Iron Cations. *Lesnoy Zhurnal* [Russian Forestry Journal], 2019, no. 5, pp. 167–187]. DOI: [10.17238/issn0536-1036.2019.5.167](https://doi.org/10.17238/issn0536-1036.2019.5.167), URL: http://lesnoizhurnal.ru/upload/iblock/73e/167_187.pdf
6. Adams J.P. Nitro and Related Groups. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 2002, iss. 23, pp. 2586–2597. DOI: [10.1039/b009711j](https://doi.org/10.1039/b009711j)
7. Al-Sarairah F.M., Svinoroev Y. Assessment of Casting Binding Materials Based on Modified Technical Lignosulfonates. *International Journal of Mechanical and Production Engineering Research and Development (IJMPERD)*, 2020, vol. 10, iss. 2, pp. 335–346.
8. Aro T., Fatehi P. Production and Application of Lignosulfonates and Sulfonated Lignin. *ChemSusChem*, 2017, vol. 10, iss. 9, pp. 1861–1877. DOI: [10.1002/cssc.201700082](https://doi.org/10.1002/cssc.201700082)
9. Belgacem M.N., Gandini A. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Amsterdam, Elsevier, 2008. 552 p.
10. Cazacu G., Capraru M., Popa V.I. Advances Concerning Lignin Utilization in New Materials. *Advances in Natural Polymers*. Ed. by S. Thomas, P. Visakh, A. Mathew. Berlin, Springer, 2013, pp. 255–312. DOI: [10.1007/978-3-642-20940-6_8](https://doi.org/10.1007/978-3-642-20940-6_8)
11. Chen J., Fan X., Zhang L., Chen X., Sun S., Sun R.-C. Research Progress in Lignin-Based Slow/Controlled Release Fertilizer. *ChemSusChem*, 2020, vol. 13, iss. 17, pp. 4356–4366. DOI: [10.1002/cssc.202000455](https://doi.org/10.1002/cssc.202000455)
12. Chio C., Sain M., Qin W. Lignin Utilization: A Review of Lignin Depolymerization from Various Aspects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, vol. 107, pp. 232–249. DOI: [10.1016/j.rser.2019.03.008](https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.008)

13. Christopher L.P. Integrated Forest Biorefineries: Current State and Development Potential. Ch. 1. *Integrated Forest Biorefineries: Challenges and Opportunities*. London, Royal Society of Chemistry, 2012, pp. 1–66. DOI: [10.1039/9781849735063-00001](https://doi.org/10.1039/9781849735063-00001)
14. Evstigneyev E.I., Yuzikhin O.S., Gurinov A.A., Ivanov A.Yu., Artamonova T.O., Khodorkovskiy M.A., Bessonova E.A., Vasilyev A.V. Study of Structure of Industrial Acid Hydrolysis Lignin, Oxidized in the H₂O₂-H₂SO₄ System. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2016, vol. 36, iss. 4, pp. 259–269. DOI: [10.1080/02773813.2015.1137945](https://doi.org/10.1080/02773813.2015.1137945)
15. Fernández-Pérez M., Garrido-Herrera F.J., González-Pradas E. Alginate and Lignin-Based Formulations to Control Pesticides Leaching in a Calcareous Soil. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, vol. 190, iss. 1-3, pp. 794–801. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2011.03.118](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.118)
16. Guo X., Zhang S., Shan X.-Q. Adsorption of Metal Ions on Lignin. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, vol. 151, iss. 1, pp. 134–142. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2007.05.065](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.065)
17. Huo P., Savitskaya T., Reznikov I., Hrynshpan D., Tsygankova N., Telysheva G., Arshanitsa A. Hydrolysis Lignin as a Sorbent and Basis for Solid Composite Biofuel. *Advances in Bioscience and Biotechnology*, 2016, vol. 7, no. 11, pp. 501–530. DOI: [10.4236/abb.2016.711046](https://doi.org/10.4236/abb.2016.711046)
18. Louw R. Acetyl Nitrate. *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*. Ed. L.A. Parquette. New York, John Wiley & Sons, 2001. DOI: [10.1002/047084289X.ra032](https://doi.org/10.1002/047084289X.ra032)
19. Mimini V., Kabrelian V., Fackler K., Hettegger H., Potthast A., Rosenau T. Lignin-Based Foams as Insulation Materials: A Review. *Holzforschung*, 2018, vol. 73, iss. 1, pp. 117–130. DOI: [10.1515/hf-2018-0111](https://doi.org/10.1515/hf-2018-0111)
20. Olah G.A., Malhotra R., Narang S.C. *Nitration: Methods and Mechanisms*. New York, VCH Publishers, 1989. 330 p.
21. Rodrigues J.A.R., de Oliveira Filho A.P., Moran P.J.S., Custódio R. Regioselectivity of the Nitration of Phenol by Acetyl Nitrate Adsorbed on Silica Gel. *Tetrahedron*, 1999, vol. 55, iss. 22, pp. 6733–6738. DOI: [10.1016/S0040-4020\(99\)00320-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(99)00320-8)
22. Sathesh Kumar M.N., Mohanty A.K., Erickson L., Misra M. Lignin and Its Applications with Polymers. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 2009, vol. 3, no. 1, pp. 1–24. DOI: [10.1166/jbmb.2009.1001](https://doi.org/10.1166/jbmb.2009.1001)
23. Stevens J., Gardner D.J. Enhancing the Fuel Value of Wood Pellets with the Addition of Lignin. *Wood and Fiber Science*, 2010, vol. 42, no. 4, pp. 439–443.
24. Thiemann M., Scheibler E., Wiegand K.W. Nitric Acid, Nitrous Acid, and Nitrogen Oxides. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Wiley-VCH, 2000. 50 p. DOI: [10.1002/14356007.a17_293](https://doi.org/10.1002/14356007.a17_293)
25. Wang Y., Sun S., Li F., Cao X., Sun R. Production of Vanillin from Lignin: The Relationship between β-O-4 Linkages and Vanillin Yield. *Industrial Crops and Products*, 2018, vol. 116, pp. 116–121. DOI: [10.1016/j.indcrop.2018.02.043](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.02.043)

NITRATION OF HYDROLYSIS LIGNIN IN WATER-APROTIC SOLVENT MIXTURES

D.E. Lakhmanov, Candidate of Chemistry, Research Scientist;

ResearcherID: [N-5418-2016](https://orcid.org/0000-0001-9940-4862), ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9940-4862>

Yu.G. Khabarov, Doctor of Chemistry, Prof.; ResearcherID: [P-1802-2015](https://orcid.org/0000-0001-8392-0985),

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

V.A. Veshnyakov, Candidate of Chemistry, Assoc. Prof.; ResearcherID: [E-3882-2017](https://orcid.org/0000-0002-8278-5053),

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

M.R. Yokubjanov, Postgraduate Student

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Naberezhnaya Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002, Russian Federation; e-mail: dmi84339053@ya.ru, khabarov.yu@mail.ru, viacheslav.veshnyakov@mail.ru, cool.mominjon@mail.ru

Industrial lignins are formed from native lignins during chemical or biochemical processing of plant raw materials. Lignins can be modified to produce valuable products, including monomers, polymeric materials, and composites. The article presents the results of a study of hydrolysis lignin nitration under various conditions. The aim of the study was to obtain a nitrated hydrolysis lignin with a maximum yield and maximum nitrogen content. Therefore, the nitration was carried out using nitric acid in a water-aprotic solvent binary mixtures (1,4-dioxane, dimethyl sulfoxide, tetrahydrofuran, dimethylformamide, acetonitrile). Acetyl nitrate, which is a mixed anhydride of nitric and acetic acids, was also used as a nitrating agent. In this regard, the consumption of acetic anhydride in the synthesis of acetyl nitrate was used taking into account the water present in concentrated nitric acid. Acetyl nitrate was obtained by the reaction of acetic anhydride and concentrated nitric acid at room temperature for 30 min. Acetyl nitrate is a mild nitrating agent opposed to nitric acid. Nitration was carried out under reflux in a boiling water bath for 2–5 min (with nitric acid) or 1–60 min (with acetyl nitrate). Upon completion of the nitration reaction, the products were filtered, washed with distilled water and dried to constant weight without heating. When nitration was performed with nitric acid, the maximum yield of nitrated hydrolysis lignin (83–101 %) was achieved using 1,4-dioxane, acetonitrile, and tetrahydrofuran; and the maximum nitrogen content (4.3–4.5 %) was achieved using 1,4-dioxane or acetonitrile. The use of dimethyl sulfoxide and dimethylformamide leads to a decrease in the product yield to 23–35 %, to a lower nitrogen content of 1.3–3.9 % and an increased oxygen content, which indicates the occurrence of not only nitration, but also depolymerization and oxidative transformations. When nitration with acetyl nitrate, the reaction takes place for 1–3 min, herewith the product contains up to 4.7 % of nitrogen. On the IR spectra of nitrated hydrolysis lignins, new absorption bands appear at 1555 and 1710 cm^{-1} due to the appearance of carboxyl and nitro groups.

For citation: Lakhmanov D.E., Khabarov Yu.G., Veshnyakov V.A., Yokubjanov M.R. Nitration of Hydrolysis Lignin in Water-Aprotic Solvent Mixtures. *Lesnoy Zhurnal* [Russian Forestry Journal], 2020, no. 5, pp. 184–192. DOI: 10.37482/0536-1036-2020-5-184-192

Funding: The research was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation grant No. 18-73-00250 using the equipment of the NArFU's Core Facility Center "Arktika".

Keywords: hydrolysis lignin, nitration, aprotic solvents, nitric acid, acetyl nitrate.

Поступила 14.02.20 / Received on February 14, 2020
