

ТЕХНОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ И ПРОИЗВОДСТВО
ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Научная статья

УДК 676.084.2:66.095.82

DOI: 10.37482/0536-1036-2024-3-175-187

Нитрозирование лигносульфонатов в условиях твердофазного катализа

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; ResearcherID: [E-3882-2017](https://orcid.org/0000-0002-8278-5053),

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

В.А. Плахин, канд. хим. наук; ResearcherID: [AAH-6544-2020](https://orcid.org/0000-0001-9143-1663),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9143-1663>

Е.А. Скрипников, аспирант; ResearcherID: [AFB-6325-2022](https://orcid.org/0009-0007-8028-4056),

ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-8028-4056>

Д.В. Овчинников, канд. хим. наук; ResearcherID: [B-7162-2018](https://orcid.org/0000-0001-9313-2448),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9313-2448>

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,
наб. Северной Двины, д. 17, г. Архангельск, Россия, 163002; khabarov.yu@mail.ru[✉],
v.a.veshnyakov@narfu.ru, d.ovchinnikov@narfu.ru

Поступила в редакцию 24.02.24 / Одобрена после рецензирования 10.04.24 / Принята к печати 12.04.24

Аннотация. Лигносульфонаты являются самым распространенным коммерческим продуктом на основе лигнина благодаря своим уникальным свойствам. Известны различные способы модификации лигносульфонатов и лигносульфоновых кислот. В настоящей статье представлены результаты разработки нового подхода к получению нитрозированных лигносульфоновых кислот. Метод основан на проведении реакции, катализируемой катионообменными смолами в Н-форме: катионит КУ-2-8 и вофатит. Изучено влияние расхода реагентов и продолжительности реакции на протекание нитрозирования. Динамика предложенного нитрозирования практически совпадает с динамикой аналогичной реакции по известному методу с использованием серной кислоты. Оптимальный расход нитрита натрия составляет 15 %, а катионита – 100 % от массы лигносульфонатов. При нитрозировании лигносульфонатов происходят значительные изменения электронных спектров в области 280...500 нм. Появляются 2 перекрывающихся полосы поглощения с максимумами при 300 и 330 нм, а также интенсивная полоса поглощения при 430 нм, обусловленная нитрозогруппами, сопряженными с ароматическими ядрами фенилпропановых единиц. Для анализа спектров ионизации была проведена их деконволюция. Полученные спектры хорошо аппроксимируются 5 гауссианами с погрешностью не более 5 %. Предложено два варианта проведения реакции нитрозирования лигносульфонатов: в статических и динамических условиях. Установлено, что в динамических условиях образуются нитрозопроизводные лигно-

сульфоновых кислот, не содержащие катионов металлов, а pH полученных растворов не превышает 1,4. Определен элементный состав выделенных исходных и нитрозированных лигносульфоновых кислот. Содержание азота в лигносульфоновых кислотах увеличилось с 0,32 (исходные) до 2,17 % (нитрозированные). Кроме того, в динамических условиях не требуется дополнительная стадия отделения катионита из реакционной среды с помощью фильтрования. На ИК-спектре нитрозированных лигносульфоновых кислот появились новые полосы: при 1540 см⁻¹, обусловленная присутствием нитрогрупп, и широкая полоса поглощения при 1700...1715 см⁻¹, которая может быть вызвана колебаниями карбоксильной группы или хинонмонооксимной таутомерной формы в гваяцильных структурах лигносульфоновых кислот.

Ключевые слова: лигнин, лигносульфонаты, лигносульфоновые кислоты, модификация, нитрозирование, твердофазный катализ, спектрофотометрия, нитрозолигносульфоновые кислоты

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № FSRU-2024-0010. При выполнении исследования было использовано оборудование ЦКП НО «Арктика» САФУ им. М.В. Ломоносова.

Для цитирования: Хабаров Ю.Г., Вешняков В.А., Плахин В.А., Скрипников Е.А., Овчинников Д.В. Нитрозирование лигносульфонатов в условиях твердофазного катализа // Изв. вузов. Лесн. журн. 2024. № 3. С. 175–187. <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2024-3-175-187>

Original article

Nitrosation of Lignosulfonates under Solid-Phase Catalysis Conditions

Yuriy 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>

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

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

Vadim A. Plakhin, Candidate of Chemistry; ResearcherID: [AAH-6544-2020](https://orcid.org/0000-0001-9143-1663),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9143-1663>

Evgeniy A. Skripnikov, Postgraduate Student; ResearcherID: [AFB-6325-2022](https://orcid.org/0009-0007-8028-4056),

ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-8028-4056>

Denis V. Ovchinnikov, Candidate of Chemistry; ResearcherID: [B-7162-2018](https://orcid.org/0000-0001-9313-2448),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9313-2448>

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Naberezhnaya Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002, Russian Federation; khabarov.yu@mail.ru[✉], v.a.veshnyakov@narfu.ru, d.ovchinnikov@narfu.ru

Received on February 24, 2024 / Approved after reviewing on April 10, 2024 / Accepted on April 12, 2024

Abstract. Lignosulfonates are the most common commercial lignin-based product due to their unique properties. Various methods are known for modifying lignosulfonates and lignosulfonic acids. This article presents the results of the development of a new approach to the production of nitrosated lignosulfonic acids. The method is based on a reaction catalyzed by cation exchange resins in the H-form: KU-2-8 cation exchanger and wofatite. The



influence of reagent consumption and reaction duration on the course of nitrosation has been studied. The dynamics of the proposed nitrosation practically coincides with the dynamics of a similar reaction using sulfuric acid by the known method. The optimal consumption of sodium nitrite equals 15 %, and the optimal consumption of cation exchanger equals 100 % by weight of lignosulfonates. During the nitrosation of lignosulfonates, significant changes in the electronic spectra occur in the region of 280...500 nm. Two overlapping absorption bands appear with maxima at 300 and 330 nm, as well as an intense absorption band at 430 nm, due to nitroso groups conjugated with the aromatic nuclei of phenylpropane units. To analyze the ionization spectra, they have been deconvoluted. The resulting spectra are well approximated by 5 Gaussians with an error of no more than 5 %. Two options for carrying out the nitrosation reaction of lignosulfonates have been proposed: under static and dynamic conditions. It has been established that under dynamic conditions, nitroso derivatives of lignosulfonic acids are formed that do not contain metal cations, and the pH of the resulting solutions does not exceed 1.4. The elemental compositions of the isolated initial and nitrosated lignosulfonic acids have been determined. The nitrogen content of lignosulfonic acids has increased from 0.32 (initial) to 2.17 % (nitrosated). In addition, under dynamic conditions, an additional stage of separating the cation exchanger from the reaction medium by filtration is not required. New bands have appeared in the IR spectrum of nitrosated lignosulfonic acids: at 1540 cm⁻¹, which is due to the presence of nitroso groups, and a wide absorption band at 1700...1715 cm⁻¹, which can be caused by vibrations of the carboxyl group or the quinone monooxime tautomeric form of the guaiacyl structures of lignosulfonic acids.

Keywords: lignin, lignosulfonates, lignosulfonic acids, modification, nitrosation, solid-phase catalysis, spectrophotometry, nitrosolignosulfonic acids

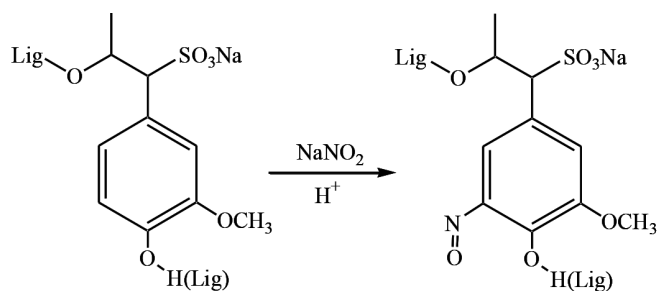
Acknowledgements: This work was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, project no. FSRU-2024-0010. The equipment of the Center for Collective Use of Scientific Equipment "Arktika" (NArFU named after M.V. Lomonosov) was used in the research.

For citation: Khabarov Yu.G., Veshnyakov V.A., Plakhin V.A., Skripnikov. E.A., Ovchinnikov D.V. Nitrosation of Lignosulfonates under Solid-Phase Catalysis Conditions. *Lesnoy Zhurnal* = Russian Forestry Journal, 2024, no. 3, pp. 175–187. (In Russ.). <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2024-3-175-187>

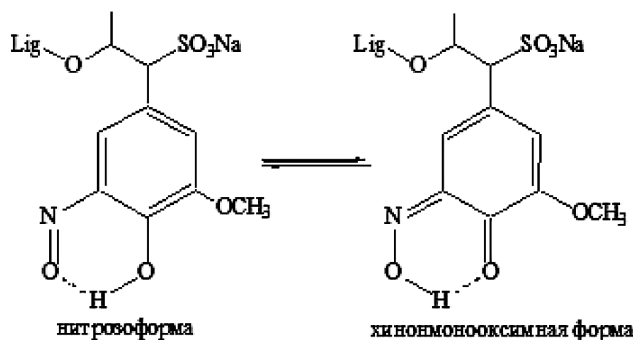
Введение

Технические лигнины представляют собой производные нативных лигнинов, которые образуются при химической или биохимической переработке растительного сырья [10]. Ежегодно на целлюлозно-бумажных предприятиях образуется порядка 70 млн т лигнина [12, 15], 98 % которого сжигается для выработки технологического пара, энергии и в системе регенерации химикатов [11]. На мировом рынке 93 % коммерчески доступных технических лигнинов (1,5 млн т/год) представлены лигносульфонатами (ЛСТ) [11, 17, 21].

ЛСТ, в отличие от всех других видов лигнина, хорошо растворимы в водной среде в широком диапазоне рН. С помощью методов модификации можно значительно изменить физические и химические свойства лигнинов, тем самым расширив возможности для их практического применения [14]. Одним из легко реализуемых методов модификации является реакция электрофильного нитрозирования, в результате которой в ароматических ядрах макромолекул лигнина появляются электроноакцепторные нитрозогруппы:



Нитрозирование повышает полярность и поверхностную активность макромолекул лигносульфоновых кислот (ЛСК). Нитрозогруппы способны к реакциям как окисления, так и восстановления [8, 9], т. е. нитрозированные ЛСК приобретают свойства редоксита. Для нитрозофенолов известно явление таутомерии, в ходе которой устанавливается равновесие между нитрозо- и хинонмонооксимной формами [20]. У гваяцильных фрагментов нитрозированных ЛСТ должна проявляться нитрозо-хинонмонооксимная таутомерия:



Нитрозирование может быть проведено различными реагентами: азотистой кислотой, оксидами азота, нитрозилхлоридом, органическими нитритами [18] и *трет*-бутилнитритом [16]. Азотистая кислота легко генерируется при подкислении растворов нитритов кислотами. При этом она является неустойчивым соединением, которое существует только в разбавленном водном растворе или газовой фазе [13]. При нитрозировании ЛСК происходит реакция электрофильного замещения атомов водорода бензольного ядра фенилпропановых единиц на нитрозогруппу. Фенольная OH-группа обладает сильными электронодонорными свойствами и поэтому ориентирует реакцию нитрозирования так, что нитрозогруппа замещает атом водорода в *орто*-положении к ней [5].

Часто нитрозирование ЛСТ проводят по методу Пирла–Бенсона в течение 15 мин при комнатной температуре. Азотистая кислота образуется из нитрита натрия после добавления уксусной кислоты [19]. В присутствии азотной кислоты нитрозирование ЛСК осуществляют 1 мин [7].

Нитрозирование лигнинов применяется для решения ряда задач в химии древесины. Нитриты, например, можно использовать при отбелке целлюлозы [2] и для синтеза комплексонов биогенных металлов [6].

Реакция нитрозирования бумажной композиции при 60 °С в течение 30 мин и расходе нитрита натрия 6 % применима для определения древесной массы в составе бумажных композиций [3].

Особенностью реакции нитрозирования нитритами является то, что продукт будет содержать катионы металлов. Для получения чистых нитрозированных ЛСК требуется дополнительная стадия удаления катионов.

Цель исследования – разработка одноступенчатого метода синтеза нитрозированных ЛСК.

Объекты и методы исследования

Реактивы и материалы. При выполнении исследования использованы реактивы квалификации ч.д.а.: NaNO_2 , NaOH , H_2SO_4 (96 %), H_2O_2 (30 %); катиониты в Н-форме: КУ-2-8 и вофатит; технические ЛСТ натрия марки Т от сульфитной варки еловой древесины (ТУ 13-0281036-029-94) Архангельского целлюлозно-бумажного комбината. Молекулярно-массовые характеристики определены методом эксклюзионной хроматографии с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии системы LC-20 Prominence (Shimadzu, Япония) со спектрофотометрическим детектором SPD-20А. Длина волны – 275 нм, подвижная фаза и растворитель пробы – 0,05 М раствор NaOH . Разделение проводили при 40 °С на колонках для анализа водорастворимых полимеров МСХ 300 × 8 мм с размером пор 1000 и 100 000 Å (PSS, Германия). Градуировка системы выполнена на стандартных монодисперсных образцах полистиролсульфоната натрия в диапазоне масс от 890 до 65 400 Да (PSS, Германия). Средняя молекулярная масса использованных ЛСТ составила 9800 Да, коэффициент полидисперсности – 2,77. Элементный состав (%): Na (5,0), С (46,8), Н (5,6), N (0,7), S (0,7), редуцирующие вещества – 5,0 %.

Методика подготовки и регенерации катионообменной смолы. Катионообменную смолу КУ-2-8 подготавливали и регенерировали по ГОСТ 20298-74 «Смолы ионообменные. Катиониты. Технические условия».

Методика нитрозирования ЛСТ в статических условиях. Нитрозирование ЛСТ проводили при комнатной температуре. В колбу вносили 50 мл раствора ЛСТ и заданную навеску NaNO_2 , после растворения добавляли заданную навеску катионообменной смолы КУ-2-8 или вофатита. Реакцию осуществляли при постоянном перемешивании на виброустановке. Через заданные промежутки времени отбирали 1 мл реакционной смеси и переносили в мерную колбу вместимостью 25 мл с 2 мл 1 М раствора NaOH . Объем раствора доводили до метки дистиллированной водой. Полученные растворы фотометрировали.

Методика нитрозирования ЛСТ в динамических условиях. Нитрозирование ЛСТ осуществляли при комнатной температуре в стеклянной колонке, диаметром 17 мм и высотой 250 мм. В колонку вносили 14,7 г катионита КУ-2-8. В 50 мл раствора ЛСТ растворяли заданную навеску нитрита натрия, после чего реакционную смесь подавали в колонку с катионитом с помощью капельной воронки с постоянной скоростью. Выходящую из колонки реакционную смесь собирали в пробирки порциями по 10 мл. Затем регистрировали рН растворов, записывали электронные спектры ионизации. Отбирали 8 мл каждого раствора в чашки Петри, испаряли их на воздухе без нагревания и высушивали до постоянной массы в вакуум-эксикаторе при комнатной температуре. У высушенных образцов записывали ИК-спектры.

Методика регистрации электронных спектров. Спектры регистрировали на спектрофотометре UV-1650PC (Shimadzu, Япония) в диапазоне длин волн 230...550 нм относительно дистиллированной воды, используя кварцевые кюветы с толщиной рабочего слоя 10 мм.

Перед записью электронных спектров продуктов реакции готовили исходный раствор, для чего в мерную колбу вместимостью 25 мл вносили 1 мл реакционной смеси, 2 мл 1 М раствора NaOH и доводили объем раствора до 25 мл дистиллированной водой.

Для приготовления щелочного раствора в мерную колбу вместимостью 25 мл вносили 2 мл исходного раствора, 2,5 мл 1 М раствора NaOH и доводили объем раствора до 25 мл дистиллированной водой. При приготовлении кислого раствора вместо раствора NaOH использовали 2,5 мл 10%-го раствора H_2SO_4 . Спектры ионизации получали вычитанием спектра кислого раствора из спектра щелочного раствора. Деконволюцию спектров ионизации на индивидуальные полосы поглощения проводили с использованием MS Excel, для удобства построения симметричных гауссиан использовали ось абсцисс, выраженную в волновых числах.

Методика измерения оптической плотности. Измерение проводили на фотометре «Эксперт-003» (Россия) при длине волны 430 нм относительно дистиллированной воды в кювете с толщиной рабочего слоя 10 мм.

Методика регистрации ИК-спектров. ИК-спектры записывали в диапазоне волновых чисел 4000...390 cm^{-1} на ИК-Фурье-спектрофотометре FTIR-8400 S (Shimadzu, Япония) с помощью НПВО-приставки MIRacle (PIKE Technologies, США).

Методика измерения pH. Измерение выполняли с помощью pH-метра HI 2211-02 (Hanna Instruments, Германия) со стеклянным электродом. Предварительно прибор был откалиброван по двум буферным растворам с pH 6,86 и 4,01.

Методика определения катионного состава. Предварительно проводили мокрое озонение. Для этого навеску ЛСТ или нитрозированных ЛСК (10...15 мг) помещали в длинную пробирку из термостойкого стекла, добавляли 1 мл концентрированной серной кислоты и 0,5 мл раствора H_2O_2 . Пробирку нагревали на электроплитке до обесцвечивания раствора. Если содержимое пробирки оставалось желтоватым, то добавляли по каплям новые порции раствора 30%-го H_2O_2 . После завершения озонения (полное обесцвечивание) пробирку охлаждали и объем раствора доводили дистиллированной водой до 25 мл.

Катионный состав растворов после мокрого озонения определяли с помощью ионной хроматографии с использованием ионнохроматографической системы ICS-5000 (Dionex, США).

Методика определения элементного состава. Элементный анализ проводили на CHNS-O-анализаторе EuroEA-3000 (EuroVector, Италия).

Результаты исследования и их обсуждение

Нитрозирование ЛСТ с использованием катионита. Проведение нитроирования ЛСТ с использованием минеральных кислот не позволяет получить чистые нитрозированные ЛСК, т. к. в реакционной среде кроме нитрозоЛСТ будут находиться катионы металлов, источниками которых являются ЛСТ и соль азотистой кислоты. Поэтому требуется дополнительная стадия – декатионирование.

Для того чтобы реализовать 1-стадийный процесс синтеза, нами предложено вместо минеральных кислот использовать катионообменную смолу. Проведение такой реакции можно осуществить в двух режимах: статическом и динамическом.

Электронные спектры исходных и нитрозированных ЛСК. В результате нитрозирования ЛСК в молекулах появляются нитрозогруппы, которые являются сильными электроноакцепторными заместителями, влияющими на распределение электронной плотности в фенилпропановых единицах ЛСК. Это отражается и на электронных спектрах. Особенно сильно изменения выражены на спектрах ионизации (рис. 1).

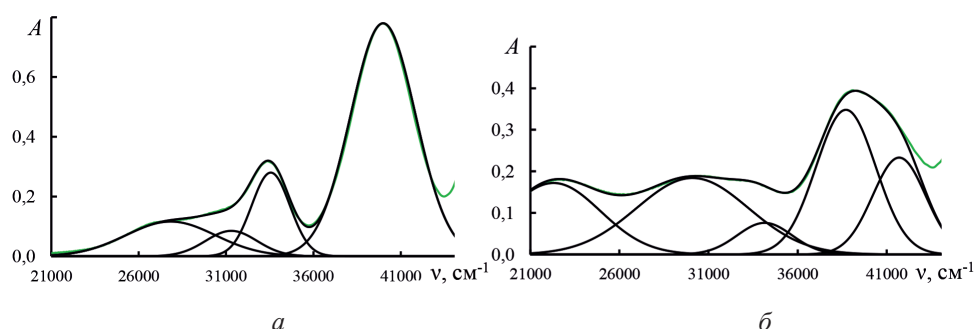
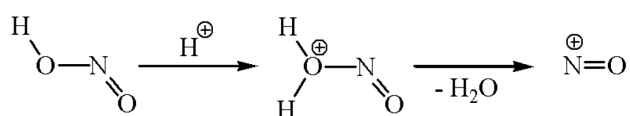


Рис. 1. Электронные спектры ионизации исходных (а) и нитрозированных (б) ЛСТ. Зеленым цветом обозначен экспериментальный спектр, черным – индивидуальные гауссианы и суммарный спектр

Fig. 1. The electronic ionization spectra of the initial (a) and nitrosated (b) Ls. Green indicates the experimental spectrum, black indicates individual Gaussians and the total spectrum

Как видно, спектр ионизации исходных ЛСТ является типичным для лигнинов [4]. Полосы поглощения при 40 000 и 33 300 cm^{-1} (250 и 300 нм) связаны с поглощением фенольных ОН-групп, а поглощение в области 27 800... 27 030 cm^{-1} (360...370 нм) обусловлено поглощением сопряженных карбонильных групп. Спектр ионизации нитрозированных ЛСК значительно отличается от спектра ионизации исходных ЛСК, особенно в области 35 700... 20 000 cm^{-1} (280...500 нм). В этой области появились 2 перекрывающихся полосы с максимумами при 33 300 и 30 000 cm^{-1} (300 и 330 нм) и новая интенсивная полоса поглощения при 23 300 cm^{-1} (430 нм), которая была выбрана в качестве аналитической для дальнейших исследований. Дополнительно проведена деконволюция электронных спектров с помощью кривых Гаусса. Спектр нитрозированных ЛСК хорошо описывается 5 перекрывающимися полосами поглощения с максимумами при 240, 258, 293, 332 и 448 нм, интенсивности полос максимумов составили 0,233; 0,348; 0,076; 0,184; 0,172 соответственно, погрешность при этом – 1,4 %.

Влияние расхода нитрита натрия. При электрофильном механизме реакции нитрозирования в качестве нитрозирующего реагента выступает катион нитрозония (NO^+), который образуется в результате протолиза азотистой кислоты:



Для определения оптимального расхода нитрита натрия была выполнена серия экспериментов, переменным фактором в них был расход нитрита натрия. Реакцию проводили при комнатной температуре при постоянном перемешивании на виброустановке. Контроль процесса нитрозирования осуществляли с помощью фотометрии. Кинетические зависимости, представленные на рис. 2, подобны кривым насыщения и характеризуются быстрым увеличением оптической плотности в первые 5 мин реакции, после чего скорость нитрозирования значительно уменьшается. Зависимость оптической плотности при 430 нм от расхода нитрита натрия при продолжительности реакции 60 мин свидетельствует о том, что оптимальный расход нитрита натрия составляет 15... ..20 % от массы ЛСТ (рис. 3).

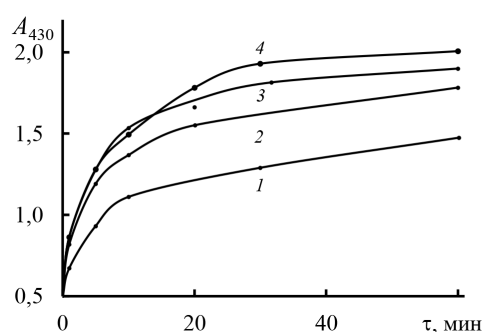


Рис. 2. Кинетические кривые нитрозирования ЛСТ при расходе (%) NaNO_2 : 10 (1); 20 (2); 30 (3); 40 (4)

Fig. 2. The kinetic curves of LSs nitrosation at the NaNO_2 consumption (%) of: 10 (1); 20 (2); 30 (3); 40 (4)

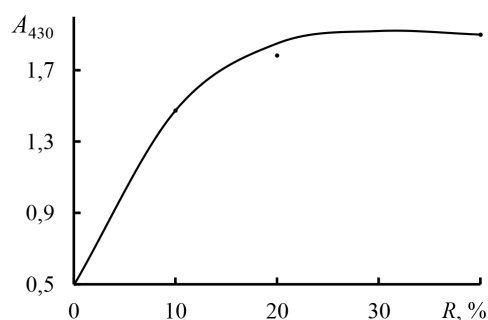


Рис. 3. Зависимость оптической плотности при 430 нм от расхода NaNO_2 в конечной точке нитрозирования (60 мин) ЛСТ

Fig. 3. The dependence of absorbance at 430 nm on the NaNO_2 consumption at the end point of nitrosation (60 min) of LSs

У ЛСК, нитрозованных в течение 60 мин, был определен элементный состав (табл. 1). С увеличением расхода нитрита до 15 % содержание азота в продуктах линейно увеличивается до 1,91 %, дальнейший рост расхода оказывает меньшее влияние на глубину нитрозирования.

Таблица 1

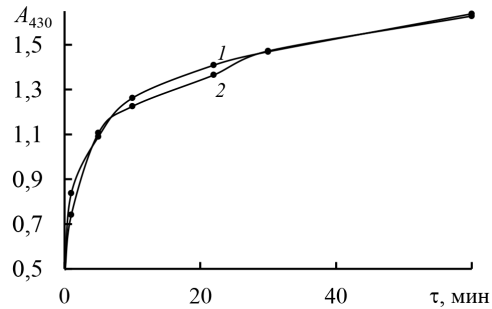
Элементный состав исходных и нитрозованных ЛСК
The elemental composition of the initial and nitrosated LSAs

Расход NaNO_2 (% от ЛСТ)	Содержание элемента, %				
	N	C	H	S	O
0	0,32	47,10	5,54	4,80	42,24
5	0,94	44,46	5,03	5,17	44,40
10	1,37	42,67	4,81	5,11	46,04
15	1,91	43,39	5,08	4,92	44,70
20	2,17	43,14	4,83	5,12	44,74
25	2,13	43,22	4,83	5,48	44,34

Динамика реакции нитрозирования. При проведении реакции нитрозирования с катионитом КУ-2-8 была оценена динамика протекания реакции. Кроме того, для сравнения осуществлено нитрозирование с использованием 10%-й серной кислоты при одинаковых расходах ЛСТ и нитрита натрия. Как видно из рис. 4, реакция практически полностью протекает за 30 мин и не зависит от катализатора, за последующие 30 мин оптическая плотность при 430 нм увеличивается всего на 11 %.

Рис. 4. Кинетические кривые нитрозирования ЛСТ при использовании H_2SO_4 (1) и катионита КУ-2-8 (2)

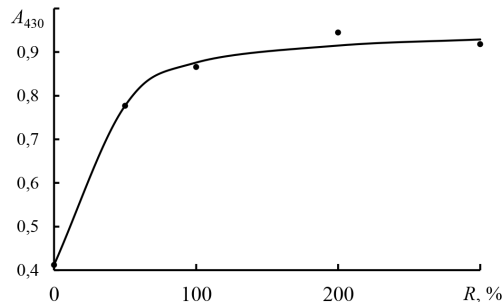
Fig. 4. The kinetic curves of LSs nitrosation using H_2SO_4 (1) and KU-2-8 cation exchanger (2)



Влияние расхода катионита. Реакцию проводили на виброустановке при следующих условиях: комнатная температура, продолжительность реакции – 60 мин, расход $NaNO_2$ – 40 % от массы ЛСТ. Результаты показаны на рис. 5, из которого видно, что для полного протекания реакции оптимальный расход катионита составляет примерно 100 % от массы ЛСТ.

Рис. 5. Зависимость оптической плотности при 430 нм от расхода катионита (%) при нитрозировании ЛСТ

Fig. 5. The dependence of absorbance at 430 nm on the cation exchanger consumption (%) during nitrosation of LSs



Кроме катионита КУ-2-8, в качестве твердофазного катализатора был использован вофатит. Кинетическая кривая нитрозирования с использованием вофатита, приведенная на рис. 6, аналогична кинетической кривой, полученной с использованием катионита КУ-2-8.

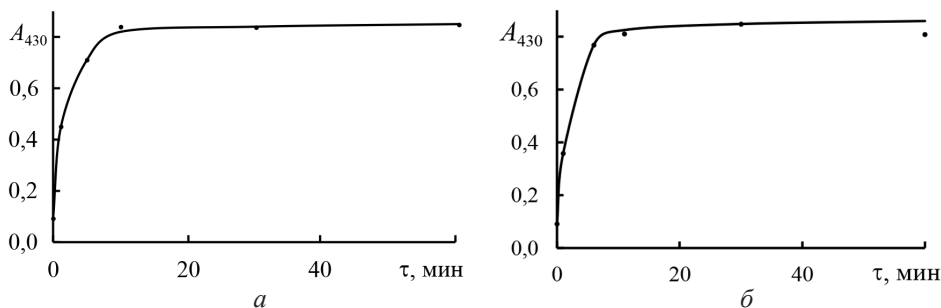


Рис. 6. Кинетические кривые нитрозирования ЛСТ при использовании КУ-2-8 (а) и вофатита (б)

Fig. 6. The kinetic curves of LSs nitrosation when using KU-2-8 (a) and wofatite (b)

Изучение нитрозирования ЛСТ в динамических условиях. При использовании катионитов для нитрозирования в статических условиях после завершения реакции требуется дополнительная стадия отделения катионита из реакционной среды с помощью фильтрования. Поэтому было предложено проводить нитрозирование в динамических условиях. По завершении реакции катионит можно промыть, регенерировать прямо в колонке и повторно использовать. Скорость прохождения реакционной смеси через колонку составляет 10 мин.

При осуществлении нитрозирования были последовательно отобраны образцы реакционной смеси по 10 мл. Измерены рН и определен катионный состав этих образцов. Результаты представлены в табл. 2. Нумерация образцов соответствует порядку выхода проб из колонки, исходные ЛСТ – проба 0. Для определения выхода нитрозированных ЛСК аликвоты реакционной смеси высушены до постоянной массы путем испарения при комнатной температуре и окончательного досушивания в вакуум-эксикаторе. Выход нитрозированных ЛСК составил от 81 до 101 % относительно исходной массы ЛСК.

Таблица 2

Характеристика проб ЛСК, нитрозированных в динамических условиях

The characteristics of LSA samples nitrosated under dynamic conditions

№ пробы	рН	Выход, % от ЛСК	Содержание катионов, мг/л			
			К	Na	Mg	Ca
0	5,0	–	0,8	146,0	0,4	1,6
1	1,4	81	0,6	5,4	0	0
2	1,2	95	1,0	7,0	0,1	1,0
3	1,1	96	0	3,5	0	0
4	1,1	101	0	0	0	0
5	1,1	99	0	0	0	0
6	1,2	101	0	0	0	0

О хорошем декатионировании нитрозированных в динамических условиях ЛСК свидетельствует то, что рН растворов не превышает 1,4 с тенденцией к уменьшению от пробы к пробе. Эти результаты подтверждаются данными, полученными с помощью ионной хроматографии. Наряду с катионами Na в первых пробах содержится минорное количество других катионов (К, Mg, Ca). Количество катионов Na в растворе исходных ЛСТ составило 146 мг/л, а в образцах нитрозированных ЛСК – не превысило 7 мг/л (концентрация ЛСК одинакова).

Нитрозированные ЛСК были охарактеризованы с помощью инфракрасной спектроскопии (рис. 7).

При расшифровке инфракрасных спектров использовали справочные данные [1]. На спектрах присутствуют полосы поглощения, относящиеся к разным структурным элементам:

1027, 1140 см⁻¹ – сульфогруппы;

1500, 1600 см⁻¹ – скелетные колебания ароматического кольца;

2940 см⁻¹ – валентные колебания С-Н-связей в метильных и метиленовых группах;

3400 см⁻¹ – валентные колебания ОН-групп, вовлеченных в водородную связь.



Рис. 7. ИК-спектры исходных ЛСК (1), нитрозированных ЛСК (2) и ЛСТ (3)

Fig. 7. The IR spectra of LSAs (1), nitrosated LSAs (2) and LSs (3)

На спектре нитрозированных ЛСК появились полоса поглощения с максимумом при 1540 см^{-1} , обусловленная присутствием нитрозогрупп, и широкая полоса поглощения при $1700\text{--}1715\text{ см}^{-1}$, которая может быть вызвана колебаниями карбоксильной группы или хинонмонооксимной структуры.

Выводы

1. Разработан метод получения нитрозированных лигносульфоновых кислот, который основан на проведении реакции, катализируемой катионообменными смолами.

2. Изучено влияние расхода реагентов и продолжительности реакции на протекание нитрозирования лигносульфоновых кислот.

3. Нитрозированные лигносульфоновые кислоты имеют новые полосы поглощения на электронных спектрах, характерные для ароматических нитрозосоединений, содержание азота достигает $2,17\%$.

4. Предложено два варианта реализации нитрозирования лигносульфоновых кислот: в статических и динамических условиях. Установлено, что в динамических условиях достигается полное декатионирование, а pH растворов нитрозированных лигносульфоновых кислот не превышает $1,4$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Иностр. лит., 1963. 590 с.

Bellamy L. *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*. Moscow, Inostrannaya literatura Publ., 1963. 590 p. (In Russ.).

2. Гоготов А.Ф. Нитритные обработки небеленых целлюлоз с последующей кислородно-щелочной делигнификацией // Химия растит. сырья. 1999. № 1. С. 89–97.

Gogotov A.F. Nitrite Treatments of Unbleached Pulps Followed by Oxygen-Alkaline Delignification. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja*, 1999, no. 1, pp. 89–97. (In Russ.).

3. Гоготов А.Ф., Заказов А.Н., Бабкин В.А. Нитритная методика анализа бумажных композиций // Химия растит. сырья. 2001. № 2. С. 39–46.
Gogotov A.F., Zakazov A.N., Babkin V.A. Nitrite Method for Analyzing Paper Compositions. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja*, 2001, no. 2, pp. 39–46. (In Russ.).
4. Закус Г.Ф., Можейко Л.Н., Тельшева Г.М. Методы определения функциональных групп лигнина. Рига: Зинатне, 1975. 174 с.
Zakis G.F., Mozheiko L.N., Telysheva G.M. *Methods for Determining Functional Groups of Lignin*. Riga, Zinatne Publ., 1975. 174 p. (In Russ.).
5. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. 4-е изд. М.: Химия, 1991. 448 с.
Sykes P. *A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry*. Moscow, Khimiya Publ., 1991. 448 p. (In Russ.).
6. Хабаров Ю.Г., Кошутина Н.Н. Изменение комплексообразующих свойств лигносульфонатов путем нитрозирования // Изв. вузов. Лесн. журн. 2001. № 5-6. С. 134–139.
Khabarov Yu.G., Koshutina N.N. Changing of Complexing Properties of Lignosulfonates by Nitrosating. *Lesnoy Zhurnal = Russian Forestry Journal*, 2001, no. 5-6, pp. 134–139. (In Russ.).
7. Хабаров Ю.Г., Песьякова Л.А., Колыгин А.В. Использование азотистой кислоты при определении лигносульфоновых кислот // Журн. приклад. химии. 2006. Т. 79, вып. 9. С. 1571–1574.
Khabarov Yu.G., Pes'yakova L.A., Kolygin A.V. Nitrosation of Lignosulfonic Acids for Their Colorimetric Determination. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2006, vol. 79, iss. 9, pp. 1555–1558. (In Russ.). <https://doi.org/10.1134/S1070427206090333>
8. Химия нитро- и нитрозогрупп / под ред. Г. Фойера. Т. 1. М.: Мир, 1972. 536 с.
The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups. Vol. 1. Ed. by H. Feuer. Moscow, Mir Publ., 1972. 536 p. (In Russ.).
9. Химия нитро- и нитрозогрупп / под ред. Г. Фойера. Т. 2. М.: Мир, 1973. 301 с.
The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups. Vol. 2. Ed. by H. Feuer. Moscow, Mir Publ., 1973. 301 p. (In Russ.).
10. Berlin A., Balakshin M. Chapter 18 – Industrial Lignins: Analysis, Properties, and Applications. *Bioenergy Research: Advances and Applications*, 2014, pp. 315–336. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59561-4.00018-8>
11. Duval A., Lawoko M. A Review on Lignin-Based Polymeric, Micro- and Nano-Structured Materials. *Reactive and Functional Polymers*, 2014, vol. 85, pp. 78–96. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2014.09.017>
12. Graupner N. Application of Lignin as Natural Adhesion Promoter in Cotton Fibre-Reinforced Poly(Lactic Acid) (PLA) Composites. *Journal of Materials Science*, 2008, vol. 43, pp. 5222–5229. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2762-3>
13. Housecroft C.E., Sharpe A.G. *Inorganic Chemistry*. 4th ed. London, Pearson Education Limited, 2012. 1213 p.
14. Kazzaz A.E., Fatehi P. Technical Lignin and its Potential Modification Routes: A Mini-Review. *Industrial Crops and Products*, 2020, vol. 154, art. no. 112732. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112732>
15. Laurichesse S., Avérous L. Chemical Modification of Lignins: Towards Biobased Polymers. *Progress in Polymer Science*, 2014, vol. 39, iss. 7, pp. 1266–1290. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004>
16. Liu Y. *Tert*-Butyl Nitrite. *Synlett*, 2011, iss. 8, pp. 1184–1185. <https://doi.org/10.1055/s-0030-1259948>

17. Mimini V., Kabrelian V., Fackler K., Hettegger H., Potthast A., Rosenau T. Lignin-Based Foams as Insulation Materials: a Review. *Holzforschung*, 2019, vol. 73, no. 1, pp. 117–130. <https://doi.org/10.1515/hf-2018-0111>

18. Miyahara M., Kamiya S., Nakadate M. Nitrosation of 1,3-Diarylureas with Nitrosyl Chloride, Dinitrogen Trioxide and Dinitrogen Tetroxide in Dimethylformamide. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 1983, vol. 31, iss. 1, pp. 41–44. <https://doi.org/10.1248/cpb.31.41>

19. Pearl I.A., Benson H.K. A Nitrosolignin Colorimetric Test for Sulfite Waste Liquor in Sea Water. *Paper Trade Journal*, 1940, vol. 111, pp. 235–236.

20. Shchavlev A.E., Pankratov A.N., Enchev V. Intramolecular Hydrogen-Bonding Interactions in 2-Nitrosophenol and Nitrosonaphthols: Ab Initio, Density Functional, and Nuclear Magnetic Resonance Theoretical Study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2007, vol. 111, iss. 30, pp. 7112–7123. <https://doi.org/10.1021/jp068540r>

21. Strassberger Z., Tanase S., Rothenberg G. The Pros and Cons of Lignin Valorisation in an Integrated Biorefinery. *RSC Advances*, 2014, vol. 4, iss. 48, pp. 25310–25318. <https://doi.org/10.1039/C4RA04747H>

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Conflict of interest: The authors declare that there is no conflict of interest

Вклад авторов: Все авторы в равной доле участвовали в написании статьи

Authors' Contribution: All authors contributed equally to the writing of the article