

ВЗАИМОСВЯЗЬ СКОРОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ И РАСТВОРИМОСТИ ИЗОМЕРОВ НИТРОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

М.П. Немцева, Н.Ю. Шаронов

Марина Павловна Немцева, Николай Юрьевич Шаронов*

Кафедра физической и коллоидной химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский просп., 7, Иваново, Россия, 153000

E-mail: nemtseva@isuct.ru, sharonov@isuct.ru*

Определены величины растворимости изомеров нитробензойной кислоты по концентрации раствора, находящегося в равновесии с твердой фазой, при температуре 303 К в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава, в том числе с добавками уксусной кислоты или гидроксида натрия, с погрешностью не более 5%. Показано, что наименьшая величина растворимости во всех указанных средах наблюдается для пара-нитробензойной кислоты, а максимальная характерна для мета-изомера. Введение в состав жидкой фазы добавок кислоты или основания способствует росту растворимости для всех изомеров нитробензойной кислоты. Наиболее значительные изменения растворимости происходят в случае присутствия гидроксида натрия в составе водно-спиртового растворителя. Проведено сопоставление смещения максимумов в спектрах поглощения с изменением величины растворимости. Установлено, что с ростом растворимости скорость жидкофазной каталитической гидрогенизации изомеров нитробензойной кислоты на скелетном никелевом катализаторе снижается. Выявлены линейные корреляции между растворимостью реагентов и скоростью их восстановления. Обнаруженная взаимосвязь для пара- и мета-изомеров в нейтральной и кислой водно-спиртовых средах в первую очередь обусловлена влиянием растворимости на величину адсорбции гидрируемого соединения на поверхности никелевого катализатора. Отклонения от указанной зависимости в присутствии гидроксида натрия можно объяснить ионизацией молекул изомеров нитробензойной кислоты и перераспределением форм адсорбированного на поверхности никелевого катализатора водорода. Причина отличия подобной корреляции для изомеров, имеющих заместитель в орто-положении к нитрогруппе, заключается в возможности образования внутримолекулярной водородной связи во всех используемых средах.

Ключевые слова: изомеры нитробензойной кислоты, растворимость, каталитическая гидрогенизация, скелетный никель, скорость

INTERRELATION BETWEEN CATALYTIC REDUCTION RATE AND SOLUBILITY OF NITROBENZOIC ACID ISOMERS

M.P. Nemtseva, N.Yu. Sharonov

Marina P. Nemtseva, Nikolay Yu. Sharonov*

Department of Physical and Colloid Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevsky ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: nemtseva@isuct.ru, sharonov@isuct.ru*

The solubility of nitrobenzoic acid isomers is determined from the concentration of solution in equilibrium with the solid phase at a temperature of 303 K in an azeotropic aqueous solution of 2-propanol, including additives of acetic acid and sodium hydroxide, with an error of no more than 5%. It is shown that the lowest solubility in all these media is observed for para-nitrobenzoic acid, and the maximum for the meta-isomer. The addition of acid or base to the liquid phase assists an increase in solubility for all isomers of nitrobenzoic acid. The most significant changes in solubility

occur in the presence of sodium hydroxide in the water-alcohol solvent. The shift of the maxima in the absorption spectra was compared with the change in the solubility value. It has been established that with increasing solubility, the rate of liquid phase catalytic hydrogenation of nitrobenzoic acid isomers on the skeletal nickel catalyst decreases. A linear correlation between the solubility of reagents and the rate of their reduction is revealed. The observed interrelation for para- and meta-isomers in neutral and acidic aqueous-alcoholic media is mostly caused by the influence of solubility on the adsorption ability of the hydrogenated compound on the surface of the nickel catalyst. Deviations from this dependence in the presence of sodium hydroxide can be explained by ionization of the of nitrobenzoic acid isomers molecules and by redistribution of the forms of hydrogen adsorbed on the surface of the nickel catalyst. The reason of the distinction in a similar correlation for isomers with a substituent in the ortho-position relative to the nitrogroup is the possibility for forming an intramolecular hydrogen bond in all used media.

Key words: nitrobenzoic acid isomers, solubility, catalytic hydrogenation, skeleton nickel, rate

Для цитирования:

Немцева М.П., Шаронов Н.Ю. Взаимосвязь скорости каталитического восстановления и растворимости изомеров нитробензойной кислоты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 6. С. 53–59

For citation:

Nemtseva M.P., Sharonov N.Yu. Interrelation between catalytic reduction rate and solubility of nitrobenzoic acid isomers. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 6. P. 53–59

ВВЕДЕНИЕ

Аминобензойные кислоты находят широкое применение в качестве компонентов фармацевтических препаратов и полупродуктов в производстве органических красителей [1-3]. Эффективным и экологически перспективным способом получения различных аминопроизводных является жидкофазная гидрогенизация соответствующих замещенных нитробензолов с использованием каталитических систем, содержащих гетерогенные катализаторы, включая скелетный никель, и смешанные водно-органические растворители. Для проведения данного процесса на практике часто применяют водные растворы 2-пропанола, в том числе с добавками оснований или кислот [4-14]. В работах [15-17] достаточно подробно рассмотрено влияние добавок к смеси 2-пропанол–вода азеотропного состава на скорость каталитической гидрогенизации изомеров нитрофенолов и нитробензойной кислоты. В зависимости от состава растворителя и положения заместителя относительно реакционно способной группы скорость процесса и выход различных продуктов гидрогенизации может варьироваться в широких пределах [6-15]. В первую очередь, кинетические характеристики и селективность реакции непосредственно связаны с изменением электронного состояния и адсорбционной способности гидрируемого соединения на поверхности катализатора вследствие сольватационных взаимодействий, т.е. с растворимостью реагентов. В работах [6, 7, 14, 16, 18] установлена корреляция

между величиной сдвигов полос в спектрах поглощения, характеризующих степень сольватации, и скоростью жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов. Цель данной работы заключалась в установлении взаимосвязи кинетических характеристик гидрогенизации изомеров нитробензойной кислоты (НБК) на скелетном никеле с величиной их растворимости в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава, а также с добавками кислоты и основания.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводились при температуре 303 К в водном растворе 2-пропанола ($x_2 = 0,68$ м.д.): I – без добавок, II – с добавкой уксусной кислоты (0,17 М), III – с добавкой гидроксида натрия (0,01 М). Данные условия были выбраны авторами [15-17] при изучении кинетических закономерностей гидрогенизации изомеров НБК. При указанной концентрации гидроксида натрия в жидкой фазе каталитическое восстановление целого ряда нитросоединений [6] протекает с максимальными скоростями. При концентрации уксусной кислоты 0,17 М никелевый катализатор не растворялся в водно-спиртовой среде, что было зафиксировано по отсутствию качественной реакции гидрогенизата на диметилглиоксим.

Методика определения величины растворимости α (г/100 мл) нитросоединений разработана на основе данных [19, 20]. Суть метода заключалась в определении концентрации насыщенных

растворов, полученных в результате термостатирования при 303 К суспензии растворяемого вещества при периодическом перемешивании. Экспериментально установлено, что выдержки в течение 2 ч было достаточно для достижения равновесия между нитросоединением в твердой и в жидкой фазе. Отобранные аликвоты растворов анализировали на жидкостном хроматографе «Shimadzu» при длинах волн, соответствующих максимумам поглощения, смещенных в длинноволновую область УФ-спектра, значения которых приведены в табл. 1 (вторая строка).

Таблица 1

Длины волн максимумов поглощения (нм) изомеров нитробензойной кислоты в различных средах
Table 1. The wavelengths of the absorption maxima (nm) of nitrobenzoic acid isomers in various media

Растворитель	<i>орто</i> -	<i>мета</i> -	<i>пара</i> -
I	211 (252)	215 264	206 270
II	219 (250)	219 256	220 259
III	213 (256)	218 262	211 269

Следует отметить, что в спектрах *мета*- и *пара*-изомеров проявляются два максимума поглощения. В случае *орто*-изомера в спектрах зафиксирован один явно выраженный максимум в коротковолновом диапазоне. Интенсивность второго сигнала при этом заметно снижается, и максимум переходит в «плато», длина волны которого обозначена в табл. 1 в скобках. Для получения достоверных результатов эксперимент для каждого объекта исследования в различных средах повторялся не менее трех раз. Погрешность в определении величины α по описанной методике не превышала 5%. Экспериментальные данные по растворимости изомеров НБК в нейтральном водном растворе 2-пропанола, а также с добавками уксусной кислоты и гидроксида натрия приведены в табл. 2.

Таблица 2

Растворимость изомеров нитробензойной кислоты (α , г/100 мл) в различных средах при температуре 303 К

Table 2. The solubility of nitrobenzoic acid isomers (α , g/100 ml) in various media at a temperature of 303 K

Среда	<i>орто</i> -	<i>мета</i> -	<i>пара</i> -
I	40,8±0,2	44,1±0,2	1,9±0,1
II	47,9±0,2	48,2±0,2	2,3±0,1
III	60,7±0,3	70,1±0,3	5,3±0,2

О корректности используемой методики свидетельствуют представленные в табл. 3 справочные данные по растворимости изомеров НБК в воде, метаноле и этаноле.

Таблица 3

Растворимость (α , г/100 мл) изомеров нитробензойной кислоты в различных условиях
Table 3. Solubility (α , g/100 ml) of nitrobenzoic acid isomers under various conditions

Растворитель	<i>орто</i> -	<i>мета</i> -	<i>пара</i> -
Этанол	35,7 ²⁸³ [21]	73,2 ²⁹² [22]	3,3 ²⁹² [22]
Метанол	53,4 ²⁸³ [22]	59,2 ²⁸³ [22]	12 ²⁸³ [22]
Вода	0,68 ²⁹³ [23]	0,31 ²⁹³ [23]	0,024 ²⁹⁸ [23]

Анализ табл. 2 и 3 позволяет сделать вывод о сопоставимости значений растворимости изомеров НБК в чистых спиртах с полученными экспериментальными результатами и об одинаковой тенденции изменения величины α в различных средах в зависимости от положения заместителя, что свидетельствует о достоверности проведенных исследований. Например, наименьшая растворимость в выбранных средах, также, как и в спиртах, характерна для *пара*-НБК, а максимальная – для *мета*-НБК.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно экспериментальным данным, представленным в табл. 2 и 3, переход от спиртовых сред к водному раствору 2-пропанола приводит к снижению растворимости исследуемых соединений. Присутствие добавок кислоты или основания способствует росту величины α для всех изомеров НБК. Наиболее значительные изменения наблюдаются при введении в состав водно-спиртового растворителя гидроксида натрия. Результаты спектральных исследований (табл. 1) свидетельствуют о связи величины растворимости со степенью сольватации. Основной причиной роста растворимости изомеров НБК в растворителе III является переход молекул в ионизированное состояние, и соответственно изменение электронного состояния молекул в присутствии гидроксида натрия, что сопровождается батохромным сдвигом полосы поглощения в спектрах по сравнению с нейтральным растворителем I. Например, в случае *пара*-НБК длина волны максимума поглощения изменяется от 206 нм до 211 нм. Гипсохромный сдвиг полос в длинноволновой части спектра в растворителе II объясняется повышением полярности среды в присутствии кислоты и воздействием на молекулы растворенного вещества электростатических сил и водородных связей. Снижение интенсивности этих полос в

спектрах *орто*-НБК может быть обусловлено возникновением внутримолекулярной водородной связи.

Кинетика гидрогенизации изомеров НБК на скелетном никелевом катализаторе в различных средах подробно изучена авторами [13, 15-17]. Закономерности гидрогенизации нитросоединений в работах [13, 15] представлены кинетическими кривыми, построенными в координатах $r = f(V_{H_2})$. Объем поглощенного в ходе реакции водорода (V_{H_2}) фактически отражает изменение концентрации исходного соединения при протекании процесса по гидрогенизационному направлению без накопления в жидкой фазе промежуточных и побочных соединений. В качестве кинетической характеристики, которую использовали для оценки влияния состава растворителя и положения заместителя, была выбрана удельная скорость поглощения водорода на стационарном участке кинетической кривой, соответствовавшей нулевому порядку по гидрируемому соединению – r^0 ($\text{см}^3 \text{H}_2/(\text{мин} \cdot \text{г Ni})$) [13, 15]. Зависимость скорости гидрогенизации различных изомеров от состава растворителя иллюстрируют данные табл. 4.

Таблица 4

Скорость гидрогенизации (r_0 , $\text{см}^3 \text{H}_2/(\text{мин} \cdot \text{г Ni})$) изомеров нитробензойной кислоты в различных средах [15]
Table 4. Hydrogenation rates (r_0 , $\text{см}^3 \text{H}_2/(\text{мин} \cdot \text{г Ni})$) of nitrobenzoic acid isomers in various media [15]

Среда	<i>орто</i> -	<i>мета</i> -	<i>пара</i> -
I	87	26	60
II	80	24	56
III	48	22	21

Авторами [13, 15] установлено, что во всех используемых средах независимо от положения карбоксильного заместителя при выбранном количественном соотношении катализатор : нитросоединение процесс протекает по гидрогенизационному направлению. Введение кислотных или основных добавок в водный раствор 2-пропанола не сказывается на характере кинетических кривых, т.е. не приводит к изменению механизма восстановления. Однако, гидрогенизация в нейтральном растворителе I протекает с более высокими скоростями, чем в средах с добавками, и наиболее существенное снижение скорости реакции происходит в присутствии гидроксида натрия.

Взаимосвязь скорости гидрогенизации и растворимости изомеров НБК в различных средах иллюстрирует рисунок. Согласно представленным данным, изменение указанных величин происходит антибатно: с ростом растворимости каждого из

изомеров НБК скорость гидрогенизации снижается. Наиболее сильно взаимозависимость проявляется в случае *пара*-НБК, для которой в растворителе III увеличение растворимости в 2,8 раза привело к аналогичному уменьшению скорости поглощения водорода. Вследствие роста растворимости при введении основания в состав жидкой фазы величина адсорбции НБК на поверхности скелетного никеля, по-видимому, уменьшается, что и способствует снижению скорости гидрогенизации. При этом во всех растворителях минимальные скорости наблюдаются для *мета*-НБК, а максимальные – для *орто*-НБК, причем величины растворимости этих изомеров отличаются незначительно.

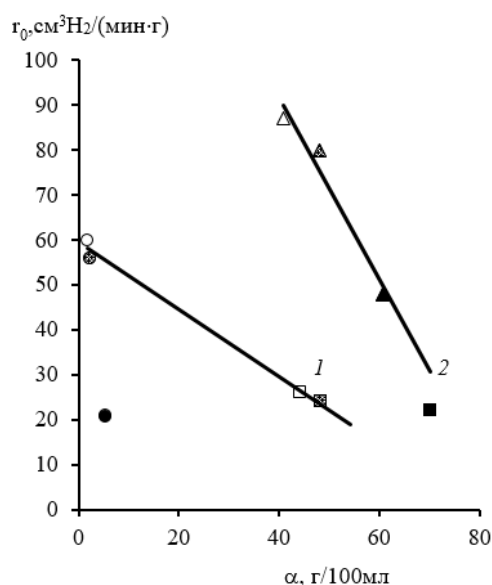


Рис. Взаимосвязь растворимости и скорости гидрогенизации *орто*-(Δ), *мета*-(\square) и *пара*-(\circ) изомеров нитробензойной кислоты в водном растворе 2-пропанола ($x_2 = 0,68$ м.д.) (I – белые точки), с добавкой уксусной кислоты (II – заштрихованные точки), с добавкой гидроксида натрия (III – черные точки). Корреляция: 1 – для *мета*- и *пара*-изомеров, 2 – для *орто*-изомера

Fig. Interrelation between solubility and hydrogenation rate of *ortho*-(Δ), *meta*-(\square) and *para*-(\circ) of nitrobenzoic acid isomers in aqueous 2-propanol solution ($x_2 = 68$ mol. %) (I - white points), with the addition of acetic acid (II - hatched points), with the addition of sodium hydroxide (III - black points). Correlation: 1 – for *meta*- and *para*-isomers, 2 – for *ortho*-isomer

В работе [6] показано, что независимо от условий проведения каталитическое восстановление *орто*-замещенных нитробензолов протекает с наиболее высокими скоростями. Подобное явление обусловлено особенностями строения *орто*-изомеров, в частности, наличием внутримолекулярной водородной связи, способствующей возникновению стерических затруднений и нарушению копланарности молекул [6, 16]. Это может быть причи-

ной роста адсорбционной способности нитрогруппы, находящейся в *орто*-положении к заместителю, и согласно закону действующих поверхностей должно привести к ускорению реакции. Действительно, *орто*-НБК восстанавливается с более высокими скоростями, несмотря на то, что *орто*-изомер растворяется значительно лучше, чем *пара*-изомер. Напротив, при уменьшении растворимости величина адсорбции нитрогруппы будет увеличиваться, что должно привести к увеличению скорости реакции. Однако, если лимитирующей стадией является подвод водорода к активной поверхности, то увеличение адсорбции гидрируемого соединения усиливает дефицит адсорбированного водорода. Это может способствовать окислению никеля с частичной дезактивацией катализатора, и не только препятствовать значительному увеличению скорости гидрогенизации, но и привести к ее снижению. Подобная тенденция, особенно явно в растворителе III, наблюдается при гидрогенизации *пара*-изомера, который наиболее слабо растворяется в используемых средах.

Как одну из причин влияния добавок основания в растворитель на закономерности процесса, следует рассматривать возможность взаимодействия нитрогруппы с водородом, выделяющимся в результате параллельного дегидрирования 2-пропанола в объеме жидкой фазы или на поверхности никелевого катализатора, что может привести к образованию промежуточных и побочных продуктов. Однако, введение добавок основания в азеотропную смесь 2-пропанола – вода, как отмечено ранее, не изменяет механизм восстановления нитрогруппы, и процесс реализуется по гидрогенизационному направлению без накопления промежуточных и побочных продуктов [13, 15]. Восстановление спиртами (преимущественно метанолом) возможно при повышенных температурах и при соотношении не менее 1 моль основания на 1 моль нитропроизводного, т.е. при высоких концентрациях гидроксида натрия. Указанные условия не соответствуют тем, которые соблюдались при исследовании гидрогенизации изомеров нитробензойной кислоты авторами [13, 15]. Согласно данным [24], вследствие конкурентного характера адсорбции 2-пропанол вытесняется с поверхности катализатора нитросоединением, и концентрация ацетона, образующегося в начале реакции, невелика, и его накопление в гидрогенизате наблюдается при значительном снижении содержания исходного реагента. При этом в случае замещенных нитробензолов интенсивность каталитического дегидрирования спирта заметно ниже, чем при восстановлении

нитробензола. Следует отметить, что в качестве кинетической характеристики в работах [13, 15] использовалась удельная скорость поглощения водорода на стационарном участке кинетической кривой, наблюдаемой в первой половине процесса. Таким образом, дегидрирование 2-пропанола не могло оказать существенного влияния на закономерности жидкофазной гидрогенизации изомеров НБК водородом из газовой фазы в присутствии гидроксида натрия.

При обсуждении вопроса о кинетических особенностях жидкофазного каталитического восстановления замещенных нитробензолов зависимость скорости реакции от природы растворителя следует связывать не только с изменением величины адсорбции гидрируемого соединения за счет растворимости, но и с изменением энергетических характеристик адсорбированного на поверхности катализатора водорода. Известно, что в присутствии гидроксида натрия на поверхности скелетного никелевого катализатора возрастает доля «прочносвязанных» форм водорода, характеризующихся высокой энергией связи и наиболее активных при восстановлении нитрогруппы [25, 26], что должно способствовать увеличению скорости реакции. Однако введение основания снижает растворимость водорода и приводит к уменьшению его общего содержания на поверхности катализатора, в результате чего процесс может замедлиться.

Согласно [6, 25, 26] для водных растворов, содержащих кислоту, на поверхности скелетного никелевого катализатора происходит перераспределение форм адсорбированного водорода в пользу «слабосвязанной», молекулярной формы. В литературе существует мнение о том, что эти формы адсорбированного водорода более активны в гидрировании ненасыщенных двойных связей, чем нитрогруппы [6, 25, 26]. Поэтому в присутствии кислоты возможно снижение скорости гидрогенизации нитросоединений. Данный факт, наряду с увеличением растворимости, объясняет причину меньшей скорости гидрогенизации всех изомеров НБК в среде с добавкой уксусной кислоты, чем в растворителе I.

Анализ всего комплекса экспериментальных данных, представленных на рисунке, показал, что для *мета*- и *пара*-изомеров НБК в растворителях I и II наблюдается линейная зависимость (прямая I) между растворимостью и скоростью гидрогенизации с коэффициентом корреляции 0,9932, что свидетельствует о наличии взаимосвязи растворимости и кинетических параметров гидроге-

низации нитросоединений. Отклонение от указанной линейной зависимости в присутствии гидроксида натрия для *мета*-изомера можно объяснить увеличением доли "прочносвязанных" форм адсорбированного на поверхности катализатора водорода, более активных в гидрогенизации нитрогруппы, и падение скорости менее ощутимо, чем можно ожидать только с учетом увеличения растворимости. В случае *пара*-НБК в растворителе III, напротив, наблюдается значительное падение скорости процесса, объяснение которому приведено ранее.

Следует отметить, что взаимосвязь скорости гидрогенизации и величины α в случае *орто*-

НБК также можно представить линейной зависимостью (прямая 2, $\rho = 0,9644$). Несовпадение данной зависимости с наблюдаемой для других изомеров НБК связано с образованием внутримолекулярной водородной связи и стерическими эффектами заместителя в *орто*-положении к нитрогруппе, влияние которых рассмотрено выше.

Таким образом, растворимость нитросоединений является важным фактором, определяющим кинетические закономерности их жидкофазной гидрогенизации на скелетном никелевом катализаторе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Манин Н.Г., Перлович Г.Л., Манин А.Н., Воронин А.П. Патент РФ № 2497804. 2013.
2. Ладилова Н.Ю., Фомин В.А. Патент РФ № 2594486. 2016.
3. Азев Ю.А., Чарушников К.А., Гибор А.М., Мокрушин В.С., Бакулев В.А. Патент РФ № 2505526. 2014.
4. Relvas J., Andrade R., Freire F.G., Lemos F., Araujo P., Pinho M.J., Nunes C.D., Ribeiro F.R. Liquid phase hydrogenation of nitrobenzene over an industrial Ni/SiO₂ supported catalyst. *Catalysis Today*. 2008. V. 133. P. 828-835.
5. Осадчая Т.Ю., Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Лукин М.В. Каталитические свойства модифицированного скелетного никеля в реакции жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. Вып. 3. С. 26-31.
6. Теория и практика процессов жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов. Под ред. О.И. Койфмана. М.: Красанд. 2016. 528 с.
7. Улитин М.В., Гостикин В.П., Филиппенко Л.К., Комаров С.А. Влияние сольватации на кинетические закономерности каталитической гидрогенизации нитросоединений. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 1987. Т. 30. Вып. 12. С. 71-75.
8. Гостикин В.П. Влияние растворителя на скорость гетерогенно-каталитических реакций гидрогенизации. Межвуз. сб. науч. трудов: Вопросы кинетики и катализа. Иваново. 1985. С. 3-9.
9. Латыпова А.Р., Краснов А.И., Шаронов Н.Ю., Сафаров И.М., Лефедова О.В. Кинетика гидрогенизации 2-хлор-4-нитроанилина на нанесенных платиновых и палладиевых катализаторах в водном растворе 2-пропанола. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 1. С. 42-48.
10. Хоанг А., Калашникова В.А., Лефедова О.В. Кинетика гидрогенизации 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на скелетном никеле в водном растворе 2-пропанола. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 3. С. 10-15. DOI: 10.6060/tcct.20186103.5604.
11. Gelder E.A., Jackson S.D., Lok C.M. Competitive Hydrogenation of nitrobenzene, nitrosobenzene and azobenzene. *Catalysis of Organic Reactions. Twenty-first Conference*. CRC Press. 2006. P. 167.
12. Ха Н.Т.Т., Латыпова А.Р., Ефремов Е.В., Лефедова О.В., Филиппов Д.В. Кинетика гидрогенизации нитробензола на скелетном никеле и нанесенном палладиевом катализаторе в водных растворах 2-пропанола с добавками кислоты или основания. *ЖХФ*. 2017. Т. 91. № 4. С. 615-619. DOI: 10.7868/S0044453717040215.

REFERENCES

1. Manin N.G., Perlovitch G.L., Manin A.N., Voronin A.P. Patent RF N 2497804. 2013 (in Russian).
2. Ladilova N.Yu., Fomin V.A. Patent RF N 2594486. 2016 (in Russian).
3. Azev Yu.A., Charushnikov K.A., Gibor A.M., Mokrushin V.S., Bakulev V.A. Patent RF N 2505526. 2014 (in Russian).
4. Relvas J., Andrade R., Freire F.G., Lemos F., Araujo P., Pinho M.J., Nunes C.D., Ribeiro F.R. Liquid phase hydrogenation of nitrobenzene over an industrial Ni/SiO₂ supported catalyst. *Catalysis Today*. 2008. V. 133. P. 828-835.
5. Osadchaya T.Yu., Afineevsky A.V., Prozorov D.A., Lukin M.V. Catalytic properties of modified skeletal nickel in the reaction of liquid-phase hydrogenation of 4-nitrotoluene. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2015. V. 58. N 3. P. 26-31 (in Russian).
6. Theory and practice of liquid-phase hydrogenation of substituted nitrobenzenes. Ed. by O.I. Coifman. M.: Krasand. 2016. 528 p. (in Russian).
7. Ulitin M.V., Gostikin V.P., Filippenko L.K., Komarov S.A. Effect of solvation on the kinetic regularities of nitro compounds catalytic hydrogenation. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 1987. V. 30. N 12. P. 71-75 (in Russian).
8. Gostikin V.P. Influence of the solvent on the rate of heterogeneous catalytic reactions of hydrogenation. *Mezhvuz. sb. nauch. trudov: Voprosy kinetiki i kataliza*. Ivanovo. 1985. P. 3-9.
9. Latypova A.R., Krasnov A.I., Sharonov N.Yu., Safarov I.M., Lefedova O.V. Kinetics of hydrogenation of 2-chloro-4-nitroaniline on supported platinum and palladium catalysts in an aqueous solution of 2-propanol. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 1. P. 42-48 (in Russian).
10. Hoang A., Kalashnikova V.A., Lefedova O.V. Kinetics of hydrogenation of 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene on skeletal nickel in an aqueous solution of 2-propanol. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 3. P. 10-15 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20186103.5604.
11. Gelder E.A., Jackson S.D., Lok C.M. Competitive Hydrogenation of nitrobenzene, nitrosobenzene and azobenzene. *Catalysis of organic reactions. Twenty-first Conference*. CRC Press. 2006. P. 167.
12. Thu Ha N.T., Latypova A.R., Efremov E.V., Lefedova O.V., Filippov D.V. Kinetics of nitrobenzene hydrogenation on spongy nickel and catalyst with supported palladium in 2-propanol aqueous solutions with acid or base additives. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2017. V. 91. N 4. P. 640-644. DOI: 10.1134/S0036024417040197.

13. **Смирнова И.В., Немцева М.П., Лефедова О.В.** Влияние состава растворителя 2-пропанол-вода на скорость гидрогенизации замещенных нитробензолов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2009. Т. 52. Вып. 5. С. 25-28.
14. **Лефедова О.В., Смирнова И.В., Немцева М.П.** Влияние природы заместителя на адсорбционную способность и скорость жидкофазной гидрогенизации нитробензолов. *ЖХФ*. 2009. Т. 83. № 10. С. 1911-1914.
15. **Смирнова И.В., Немцева М.П., Лефедова О.В.** Гидрогенизация замещенных нитробензолов в среде 2-пропанол-вода в присутствии кислот и оснований. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2010. Т. 53. Вып. 11. С. 40-43.
16. **Миненков Ю.В., Лефедова О.В., Смирнова И.В., Немцева М.П.** Термодинамические и кинетические характеристики жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов. *ЖФХ*. 2012. Т. 86. № 6. С. 1014-1018.
17. **Смирнова И.В., Немцева М.П., Лефедова О.В., Луковичина М.К.** Оценка степени дезактивации скелетного никелевого катализатора в условиях жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2012. Т. 55. Вып. 1. С. 51-56.
18. **Нуреев Р.М., Комаров А.А., Лефедова О.В., Улитин М.В.** Сольватация и скорость реакции гидрогенизации 4-нитроанилина в водно-органических средах на никелевом катализаторе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2010. Т. 53. Вып. 4. С. 15-19.
19. ГОСТ 33034-2014. Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Растворимость в воде. М.: Стандартинформ. 2015.
20. **Ярушок Т.А., Шохин И.Е., Савченко А.Ю.** Определение равновесной биофармацевтической растворимости малорастворимого вещества. *Разраб. и регистр. лекарств. средств*. 2012. № 1 (1). С. 14-17.
21. Справочник по растворимости. М.-Л.: ИАН СССР. 1962. Т. 1. Кн. 2. С. 1479-1480.
22. **Seidell A.** Solubilities of organic compounds. New York: D. 10 Van Nostrand Company. 1941. V. 2. P. 480-491.
23. Справочник химика. Под ред. Б.П. Никольского Л.: Химия. 1964. Т. 2. С. 496-497.
24. **Виноградов С.В., Улитин М.В.** Дегидрирование 2-пропанола в условиях реакции жидкофазной гидрогенизации. II. Влияние концентраций гидрируемого соединения на кинетические закономерности реакции дегидрирования. *ЖФХ*. 1998. Т. 72. № 5. С. 855-859.
25. **Захаров О.В., Лефедова О.В., Филиппов Д.В., Краснов А.И., Меркин А.А.** Роль адсорбционных состояний водорода в кинетике реакции жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов. *Вестн. Твер. гос. ун-та. Сер.: Химия*. 2013. № 15. С. 201-208.
26. **Барбов А.В., Шепелев М.В., Денисов С.В., Улитин М.В.** Влияние pH водных растворов на термодинамические характеристики индивидуальных форм водорода, адсорбированного на поверхности пористого никеля. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2007. Т. 50. Вып. 8. С. 25-29.
13. **Smirnova I.V., Nemtseva M.P., Lefedova O.V.** Effect of the composition of the solvent 2-propanol-water on the rate of hydrogenation of substituted nitrobenzenes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2009. V. 52. N 5. P. 25-28 (in Russian).
14. **Lefedova O.V., Smirnova I.V., Nemtseva M.P.** The influence of the nature of substituents on adsorbability and the rate of liquid-phase hydrogenation of nitrobenzenes. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2009. V. 83. N 10. P. 1727-1730.
15. **Smirnova I.V., Nemtseva M.P., Lefedova O.V.** Hydrogenation of substituted nitrobenzenes in 2-propanol-water in the presence of acids and bases. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2010. V. 53. N 11. P. 40-43 (in Russian).
16. **Minenkov Yu.V., Lefedova O.V., Smirnova I.V., Nemtseva M.P.** Thermodynamic and kinetic characteristics of liquid phase hydrogenation of substituted nitrobenzenes. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2012. V. 86. N 6. P. 908-912.
17. **Smirnova I.V., Nemtseva M.P., Lefedova O.V., Lukovitsina M.K.** Estimation of deactivation degree of skeletal nickel catalyst under conditions of liquid-phase hydrogenations of substituted nitrobenzenes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 1. P. 51-56 (in Russian).
18. **Nureyev R.M., Komarov A.A., Lefedova O.V., Ulitin M.V.** Solvation and rate of reaction of 4-nitroaniline hydrogenation in aqueous-organic media on a nickel catalyst. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2010. V. 53. N 4. P. 15-19 (in Russian).
19. ГОСТ 33034-2014. Methods for testing chemical products presenting a danger to the environment. Solubility in water. M.: Standartinform. 2015. (in Russian).
20. **Yarushok T.A., Shokhin I.E., Savchenko A.Yu.** Determination of the equilibrium biopharmaceutical solubility of a slightly soluble substance. *Razrab. Registr. Lekarstv. Sredstv.* 2012. N 1. P. 14-17 (in Russian).
21. Handbook on solubility. M.-L.: IAN USSR. 1962. V. 1. Book 2. P. 1479-1480 (in Russian).
22. **Seidell A.** Solubilities of organic compounds. New York: D. 10 Van Nostrand Company. 1941. V. 2. P. 480-491.
23. Reference book of the chemist. Ed. by B.P. Nikolsky L.: Khimiya. 1964. V. 2. P. 496-497.
24. **Vinogradov S.V., Ulitin M.V.** Hydrogenated compound effects on the kinetics of 2-propanol dehydrogenation under the conditions of liquid-phase hydrogenation. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 1998. V. 72. N 5. P. 750-754.
25. **Zakharov O.V., Lefedova O.V., Filippov D.V., Krasnov A.I., Merkin A.A.** The role of adsorption states of hydrogen in the reaction kinetics of liquid-phase hydrogenation of substituted nitrobenzenes. *Vestn. Tver. Gos. Un-ta. Ser.: Khimiya*. 2013. N 5. P. 201-208 (in Russian).
26. **Barbov A.V., Shepelev M.V., Denisov S.V., Ulitin M.V.** Influence of the aqueous solutions pH on the thermodynamic characteristics of individual forms of hydrogen adsorbed on the surface of porous nickel. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2007. V. 50. N 8. P. 25-29 (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 27.06.2018

Принята к опубликованию (Accepted) 22.03.2019