

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ГИДРОКСИДА НАТРИЯ НА КИНЕТИКУ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ 4-НИТРО-2'-ГИДРОКСИ-5'-МЕТИЛАЗОБЕНЗОЛА НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ 2-ПРОПАНОЛА

Хоанг Ань, В.А. Калашникова, О.В. Лефедова, Д.В. Филиппов

Хоанг Ань \*, Вера Андреевна Калашникова, Ольга Валентиновна Лефедова,

Дмитрий Вячеславович Филиппов

Кафедра физической и коллоидной химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: hoanganh0402@mail.ru\*, Tsukiko\_Sudzuki@mail.ru, physchem.606@yandex.ru, Dmitryfil@list.ru

*Выяснение последовательности превращений соединений, содержащих несколько реакционноспособных групп, и разработка подходов к управлению селективностью процессов с их участием представляет интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения. Статья посвящена анализу кинетики гидрогенизации 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола в водном растворе 2-пропанола с добавкой гидроксида натрия на скелетном никеле при различных начальных количествах исходного соединения. Увеличение начального количества 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола приводит к росту скорости превращения нитрогруппы в исходном соединении и к снижению скорости превращения азогруппы. Влияние вводимого гидроксида натрия в нейтральный растворитель 2-пропанол-вода на скорости превращения нитро- и азогруппы в 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензоле согласуется с характером изменения скоростей для гидрогенизации индивидуальных соединений, содержащих нитро- и азогруппы, в качестве которых были выбраны 4-нитроанилин и 4-амино-2'-гидрокси-5'-метилазобензол. Полученные экспериментальные результаты не противоречат представлениям о параллельно-последовательной схеме превращений 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола. Одно из направлений включает превращение 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола вследствие гидрирования азогруппы до 4-нитроанилина и 2-амино-4-метилфенола, а второе – превращение 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола через 4-амино-2'-гидрокси-5'-метилазобензол за счет восстановления нитрогруппы. К завершению реакции все промежуточные соединения восстанавливаются до 2-амино-4-метилфенола и 1,4-фенилендиамина. При введении гидроксида натрия в состав нейтрального растворителя 2-пропанол-вода вклад направления, обеспечивающего образования 4-амино-2'-гидрокси-5'-метилазобензола в общую скорость реакции, возрастает. Экспериментально установлено, что количество 4-амино-2'-гидрокси-5'-метилазобензола при гидрогенизации 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола в присутствии гидроксида натрия вырастает на 15 %, напротив, количество 4-нитроанилина уменьшается на 4 % по сравнению с нейтральным растворителем.*

**Ключевые слова:** 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензол, 4-амино-2'-гидрокси-5'-метилазобензол, 4-нитроанилин, 1,4-фенилендиамин, скелетный никель, 2-пропанол, гидроксид натрия, кинетические кривые, скорость, константа скорости, адсорбция, селективность реакции

## INFLUENCE OF SODIUM HYDROXIDE ADDITIVES ON HYDROGENIZATION KINETICS OF 4-NITRO-2'-HYDROXY-5'-METYLAZOBENZENE ON SKELETAL NICKEL IN AQUEOUS SOLUTION OF 2-PROPANOL

Hoang Anh, V.A. Kalashnikova, O.V. Lefedova, D.V. Filippov

Hoang Anh \*, Vera A. Kalashnikova, Olga V. Lefedova, Dmitriy V. Filippov

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

E-mail: hoanganh0402@mail.ru\*, Tsukiko\_Sudzuki@mail.ru, physchem.606@yandex.ru, Dmitryfil@list.ru

*The elucidation of the sequence of transformations in compounds containing several reactive groups and the development of approaches to controlling the selectivity of the processes with their participation is of interest both from the theoretical and practical points of view. The article is devoted to the analysis of the kinetics of hydrogenation of 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene in aqueous solution of 2-propanol with addition of sodium hydroxide on skeletal nickel at different initial amounts of the starting compound. An increase in the initial amount of 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene leads to an increase in the rate of conversion of the nitro group in the starting compound and to a decrease in the rate of conversion of the azo-group. The effect of the introduced sodium hydroxide in the neutral solvent 2-propanol-water on the rate of conversion of the nitro and azo-groups to 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene is consistent with the nature of the rate changes for the hydrogenation of individual compounds containing nitro and azo-groups, in the quality of which 4-nitroaniline and 4-amino-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene were chosen. The results obtained do not contradict the notion of a parallel-sequential scheme of 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene transformations. One of the directions involves the conversion of 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene due to the hydrogenation of the azo-group to 4-nitroaniline and PC, and the second one is the conversion of 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene through 4-amino-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene due to the reduction of the nitro group. By the end of the reaction, all the intermediate compounds are restored to PC and 1,4-phenylenediamine. When sodium hydroxide is introduced into the neutral solvent 2-propanol-water, the effect of the direction providing the formation of 4-amino-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene to the overall reaction rate increases. It was experimentally established that the amount of 4-amino-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene during the hydrogenation of 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene in the presence of sodium hydroxide increases by 15%, on the contrary, the amount of 4-nitroaniline decreases by 4 % in comparison with the neutral solvent.*

**Keywords:** 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene, 4-amino-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene, 4-nitroaniline, 1,4-phenylenediamine, skeleton nickel, 2-propanol, sodium hydroxide, kinetic curves, rate, rate constant, adsorption, selectivity of the reaction

### Для цитирования:

Ань Хоанг, Калашникова В.А., Лефедова О.В., Филиппов Д.В. Влияние добавок гидроксида натрия на кинетику 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. 8. С. 66–72

### For citation:

Anh Hoang, Kalashnikova V.A., Lefedova O.V., Filippov D.V. Influence of sodium hydroxide additives on hydrogenization kinetics of 4-nitro-2'-hydroxy-5' metylazobenzene on skeletal nickel in aqueous solution of 2-propanol. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 8. P. 66–72

В ряде работ, посвященных гидрогенизации различных замещенных бензолов на гетерогенных катализаторах, отмечается, что состав растворителя существенным образом влияет на скорости гидрогенизации различных ненасыщенных групп, входящих в состав исходного соединения

[1-5]. Так, например, скорости превращения нитрогруппы при гидрогенизации замещенных нитробензолов на скелетном никеле существенно возрастают при введении в водный раствор 2-пропанола гидроксида натрия [6-10]. Информация, касающаяся изучения кинетики гидрогениза-

ции соединений, имеющих в своем составе как нитро-, так и азогруппу, чрезвычайно ограничена [11-14]. С этой точки зрения изучение кинетики гидрогенизации 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола и объяснение причин изменения селективности реакции в зависимости от состава растворителя представляет несомненный интерес.

Цель данного исследования – изучение кинетики гидрогенизации 4- нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на скелетном никеле в водном растворе 2-пропанола с добавкой гидроксида натрия при различных начальных количествах гидрируемого соединения.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрогенизацию 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (НАБ) проводили в термостатируемом реакторе при атмосферном давлении водорода и интенсивном перемешивании (3200 об/мин) жидкой фазы, что обеспечивало исключение влияния внешнего массопереноса на наблюдаемую скорость реакции. Реактор был снабжен системой непрерывной подачи водорода, расход за которым в ходе реакции проводили по газовым бюреткам. Принятая схема проведения эксперимента позволила определять наблюдаемые скорости реакции с высокой надежностью и погрешностью не выше 5%. Температура проведения реакции составляла 288 К, объем жидкой фазы – 100 см<sup>3</sup>, масса катализатора  $m_{\text{кат}} = (0,625 \pm 0,005)$  г, количество исходного НАБ  $n_{\text{НАБ}}^0 = (0,790 \pm 0,005)$  ммоль в одной и  $n_{\text{НАБ}} = (1,950 \pm 0,005)$  ммоль в другой серии опытов.

Катализатором служил скелетный никель (никель Ренея), получаемый из никель-алюминиевого сплава Ni:Al:Fe состава 50:48,8:0,2 % вес по стандартной методике [15].

Контроль содержания 4-амино-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (ААБ), 4-нитроанилина (НА), 2-амино-4-метилфенола (ПК) и 1,4-фенилендиамина (ФДА) в ходе реакции осуществляли путем отбора 7-10 проб гидрогенизата, которые анализировали с помощью тонкослойной и жидкостной хроматографии, а также спектрофотометрического метода [16-18].

Анализ методом восходящей тонкослойной хроматографии проводили на пластинках «Sorbfill» с использованием в качестве элюента бинарной смеси «толуол - этилацетат» в объемном соотношении 7:3 и оксидов азота или аммиака как проявителя. Идентификацию продуктов реакции проводили сопоставлением рабочих хроматограмм с хроматограммами индивидуальных веществ-свидетелей.

Анализ проводили на жидкостном хроматографе “ShimadzuLC-6A” в соответствии с методикой, описанной в работе [19], а расчет – с использованием встроенного программного обеспечения.

Общее число анализируемых соединений в каждом отдельном опыте составляло не менее 98 %, что позволяло делать объективные заключения о стадийности превращения НАБ в ходе гидрогенизации и подтверждало высокую надежность полученных результатов.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 приведены кинетические кривые, иллюстрирующие изменение количества НАБ, ААБ, НА, ПК и ФДА в ходе гидрогенизации при различных исходных количествах 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола.

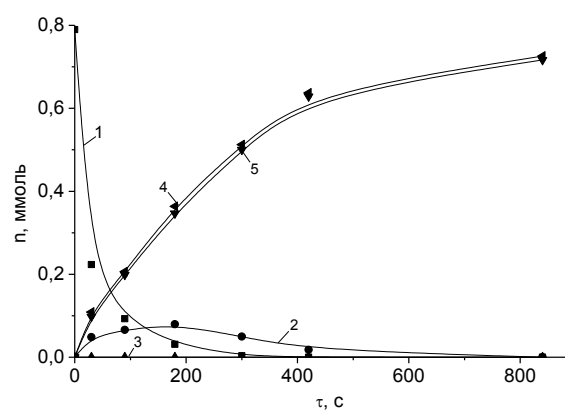


Рис. 1. Изменение количества НАБ и продуктов его гидрогенизации на скелетном никеле: растворитель вода – 2-пропанол ( $x_2 = 0,68$  м.д., 0,01 М NaOH),  $T = 288$  К,  $m_{\text{кат}} = 0,625$  г,  $n_{\text{НАБ}}^0 = (0,790 \pm 0,005)$  ммоль,  $V_{\text{ж.ф.}} = 100$  см<sup>3</sup>. 1 – НАБ, 2 – ААБ, 3 – НА, 4 – ПК, 5 – ФДА

Fig. 1. Change in the amount of NAB and its hydrogenation products on skeletal nickel: water – 2-propanol solvent ( $x_2 = 0.68$  m.d., 0.01 M NaOH),  $T = 288$  K,  $m_{\text{cat}} = 0.625$  g,  $n_{\text{NAB}}^0 = (0.790 \pm 0.005)$  mmol,  $V_{\text{l.p.}} = 100$  cm<sup>3</sup>

Приведенные данные свидетельствуют о том, что, независимо от исходного количества НАБ, в гидрогенизате к концу реакции обнаруживаются продукты полного превращения как нитро-, так и азогруппы. Можно констатировать, что превращение НАБ в условиях гидрогенизации протекает по двум параллельным направлениям, включающим одновременное восстановление как нитро-, так и азогруппы.

Скорости восстановления нитрогруппы в присутствии гидроксида натрия достаточно высоки. При низкой концентрации НАБ зафиксировать НА не удалось, что связано с восстановлением образующегося НА до ФДА непосредственно в адсорбционном слое. Об этом свидетельствует и

постоянство эквимолекулярного соотношения образующихся аминов в ходе реакции.

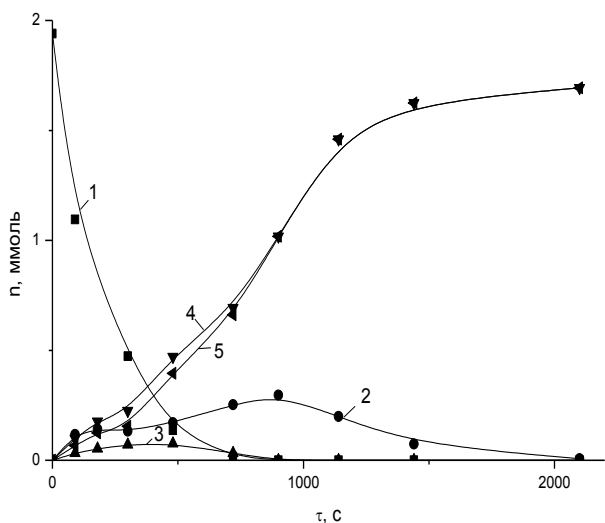


Рис. 2. Изменение количества НАБ и продуктов его гидрогенизации на скелетном никеле: растворитель вода – 2-пропанол ( $x_2 = 0,68$  м.д., 0,01 М NaOH),  $T = 288$  К,  $m_{кат} = 0,625$  г,  $n_{ОНАБ} = (1,950 \pm 0,005)$  ммоль,  $V_{ж.ф.} = 100$  см<sup>3</sup>.  
1 – НАБ, 2 – ААБ, 3 – НА, 4 – ПК, 5 – ФДА

Fig. 2. Change in the amount of NAB and its hydrogenation products on skeletal nickel: water-2-propanol solvent ( $x_2 = 0.68$  m.d., 0.01 M NaOH),  $T = 288$  K,  $m_{cat} = 0.625$  g,  $n_{ОНАБ} = (1.950 \pm 0.005)$  mmol,  $V_{l.p.} = 100$  cm<sup>3</sup>

Несколько иная картина наблюдается в случае, когда количество НАБ составляет  $(1,950 \pm 0,005)$  ммоль/реактор. Количество образующегося ААБ составляет 15%, а в объеме раствора устойчиво фиксируется НА, хотя его максимальное количество не превышает 4%. Снижение концентрации ААБ наблюдается только после полного восстановления НАБ и НА. Следовательно, адсорбционная способность ААБ ниже, чем у соединений, содержащих нитрогруппу. Данный факт не противоречит результатам, полученным ранее авторами работ [8, 9]. Резкое изменение количества ФДА и ПК по времени совпадает с областями максимальных количеств НА и ААБ. При этом образование ПК несколько опережает ФДА, что указывает на то, что возможно и полное превращения азогруппы. Однако сравнение максимальных количеств образующегося НА при гидрогенизации НАБ в присутствии кислоты указывает на то, что оно в 6–8 раз больше, чем в присутствии гидроксида натрия. Данное положение хорошо согласуется с мнением авторов работ [9, 10].

Общее количество поглощенного в реакции водорода при взятых исходных количествах НАБ полностью соответствует стехиометрии реакции и его превращению до ФДА и ПК.

В табл. 1 и 2 приведена хронология изменения количеств НАБ и продуктов его гидрогенизации в ходе реакции.

**Таблица 1**  
**Хронология изменения количеств НАБ и продуктов его гидрогенизации на скелетном никеле,  $n_{ОНАБ} = (0,790 \pm 0,005)$  ммоль/реакторе**  
**Table 1. Chronology of changes in the amounts of NAB and its hydrogenation products on skeletal nickel,  $n_{ОНАБ} = (0.790 \pm 0.005)$  mmol/reactor**

Время реакции, с	$n_{НАБ}$ , ммоль	$n_{ААБ}$ , ммоль	$n_{НА}$ , ммоль	$n_{ПК}$ , ммоль	$n_{ФДА}$ , ммоль
0	0,790	0	0	0	0
30	0,223	0,049	0	0,109	0,109
90	0,093	0,066	0	0,206	0,206
180	0,031	0,079	0	0,364	0,364
300	0,004	0,050	0	0,512	0,512
420	0	0,018	0	0,637	0,637
840	0	0	0	0,726	0,726

**Таблица 2**  
**Хронология изменения количеств НАБ и продуктов его гидрогенизации на скелетном никеле,  $n_{ОНАБ} = (1,950 \pm 0,005)$  ммоль/реакторе**  
**Table 2. Chronology of changes in the amounts of NAB and its hydrogenation products on skeletal nickel,  $n_{ОНАБ} = (1.950 \pm 0.005)$  mmol/reactor**

Время реакции, с	$n_{НАБ}$ , ммоль	$n_{ААБ}$ , ммоль	$n_{НА}$ , ммоль	$n_{ПК}$ , ммоль	$n_{ФДА}$ , ммоль
0	1,94	0	0	0	0
90	0,343	0,117	0,033	0,099	0,066
180	0,491	0,142	0,053	0,177	0,124
300	0,474	0,133	0,071	0,226	0,155
480	0,137	0,171	0,076	0,471	0,396
720	0,017	0,253	0,032	0,694	0,662
900	0	0,300	0	1,018	1,018
1140	0	0,199	0	1,460	1,460
1440	0	0,074	0	1,625	1,625
2100	0	0,007	0	1,694	1,694

Соотношения количеств основных продуктов реакции при переходе от нейтрального водного раствора к растворителю с добавкой щелочи изменяются кардинальным образом. Приведенные в табл. 3 соотношения числа ммоль основных продуктов гидрогенизации НАБ наглядно иллюстрируют данное положение.

При высоких начальных концентрациях НАБ направление, обусловленное превращением азогруппы в исходной молекуле, не является преобладающим, соотношение  $n_{ПК}:n_{ФДА}$  для начального количества НАБ  $n_{ОНАБ} = (1,950 \pm 0,005)$  ммоль постепенно увеличивается с 0,7 до 1, а для  $n_{ОНАБ} = (0,790 \pm 0,005)$  ммоль равно единице в течение всего времени реакции.

Первоочередное восстановление нитро-группы в НАБ с образованием ААБ в дальнейшем приводит к образованию аминов в стехиометрическом соотношении. В этом случае отношение количеств НА к ААБ, так же, как и количество образующегося НА, должно быть очень небольшим. Полученные результаты полностью согласуются с этим предположением – табл. 3.

Таблица 3

**Соотношение количества продуктов превращения нитро- и азогрупп при гидрогенизации НАБ на скелетном никеле в водном растворе 2-пропанола с добавкой гидроксида натрия**

**Table 3. The ratio of the number of products of the conversion of nitro- and azo-groups during hydrogenation of NAB on skeleton nickel in an aqueous solution of 2-propanol with the addition of sodium hydroxide**

$\tau$ , с	100	200	300	500	800
$n_{\text{ОНАБ}} = (1,950 \pm 0,005)$ ммоль					
$n_{\text{ПК}}:n_{\text{ААБ}}$	0,9	1,0	0,8	–	–
$n_{\text{ПК}}:n_{\text{ФДА}}$	0,7	0,7	0,7	0,8	1,0
$n_{\text{НА}}:n_{\text{ААБ}}$	0,3	0,3	0,3	0,4	–
$n_{\text{ОНАБ}} = (0,790 \pm 0,005)$ ммоль					
$n_{\text{ПК}}:n_{\text{ААБ}}$	0,3	6,6	10,2	–	–
$n_{\text{ПК}}:n_{\text{ФДА}}$	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
$n_{\text{НА}}:n_{\text{ААБ}}$	0	0	0	0	0

Соотношение количеств НА и ААБ является важным показателем, определяющим вклад отдельных направлений в схеме превращения исходного нитроазобензола. Для нейтрального растворителя в аналогичных условиях соотношение  $n_{\text{НА}}:n_{\text{ААБ}}$  отвечало значениям 9,5 и 1,4, соответственно, что значительно выше, чем для водного раствора 2-пропанола с добавкой гидроксида натрия. Следует отметить, что соотношения как  $n_{\text{НА}}:n_{\text{ААБ}}$ , так и  $n_{\text{ПК}}:n_{\text{ААБ}}$ , существенно отличаются друг от друга. Данный факт также указывает на то, что образование ПК преимущественно происходит через промежуточный ААБ, а не при восстановлении азогруппы в молекуле исходного НАБ.

Обработка кинетической кривой изменения концентрации НАБ ( $0,790 \pm 0,005$ ) ммоль от

времени в линейных координатах реакции первого порядка дает значения константы скорости  $200 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , что в 10 раза больше, чем в нейтральном растворителе. Экстраполяция прямой на ось ординат в сопоставлении с исходным количеством НАБ дает значение избыточной величины адсорбции, равное 0,52 ммоль ( $0,83 \text{ ммоль/г}_{\text{кат}}$ ). Полученная величина имеет тот же порядок, что и рассчитанная из материального баланса количеств исходного соединения и продуктов реакции – 0,30 ммоль ( $0,48 \text{ ммоль/г}_{\text{кат}}$ ), а также согласно данным, приведенным в работах [9, 10]. Следует отметить, что аналогичный расчет величины адсорбции НАБ для нейтрального растворителя дает достаточно близкое значение – 0,50 ммоль ( $0,8 \text{ ммоль/г}_{\text{кат}}$ ). В связи с этим, резкий рост константы скорости гидрогенизации НАБ в присутствии основания не может быть объяснен с позиции изменения величины адсорбции гидрируемого соединения.

Полученные результаты не противоречат представлениям о параллельно-последовательной схеме превращений НАБ. Одно из направлений включает превращение НАБ вследствие гидрирования азогруппы до НА и ПК, а второе - превращение НАБ через ААБ за счет восстановления нитрогруппы. К завершению реакции все промежуточные соединения восстанавливаются до ПК и ФДА. При введении гидроксида натрия в состав нейтрального растворителя 2-пропанол – вода вклад направления, обеспечивающего образования ААБ, в общую скорость реакции возрастает. Увеличение начального количества НАБ приводит к росту скорости превращения нитрогруппы в исходном соединении и к снижению скорости превращения азогруппы. Влияние вводимого гидроксида натрия в нейтральный растворитель 2-пропанол-вода на изменение скоростей превращения нитро- и азогруппы в НАБ не противоречит ранее полученным результатам для гидрогенизации индивидуальных соединений, содержащих нитро- и азогруппу [20].

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Raja R., Golovko V.B., Thomas J.M., Berenguer-Murcia A., Wuzong Zhou, Songhai Xiee, Johnsona B.F.G.** Highly efficient catalysts for the hydrogenation of nitro-substituted aromatics. *Chem. Commun.* 2005. P. 2026-2028. DOI: 10.1039/b418273a.
2. **Zhandarev V.V., Kazin V.N., Mironov G.S.** Catalytic Liquid-Phase Reduction of Aromatic Nitro Compounds Containing Highly Reactive Functional Groups. *Russ. J. Org. Chem.* 2001. V. 37. N 5. P. 673–676. DOI: 10.1023/A:1012491515950.

## REFERENCES

1. **Raja R., Golovko V.B., Thomas J.M., Berenguer-Murcia A., Wuzong Zhou, Songhai Xiee, Johnsona B.F.G.** Highly efficient catalysts for the hydrogenation of nitro-substituted aromatics. *Chem. Commun.* 2005. P. 2026-2028. DOI: 10.1039/b418273a.
2. **Zhandarev V.V., Kazin V.N., Mironov G.S.** Catalytic Liquid-Phase Reduction of Aromatic Nitro Compounds Containing Highly Reactive Functional Groups. *Russ. J. Org. Chem.* 2001. V. 37. N 5. P. 673–676. DOI: 10.1023/A:1012491515950.

3. **Blaser H.-U., Steiner H., Studer M.** Selective Catalytic Hydrogenation of Functionalized Nitroarenes: An Update. *Chem. Cat. Chem.* 2009. V. 1. N 2. P. 210 – 221. DOI: 10.1002/cctc.200900129.
4. **Obraztsova I.I., Eremenko N.K., Velyakina Yu.N.** Reaction kinetics of nitrobenzene hydrogenation on a palladium catalyst supported on nanodiamonds. *Kinetics and Catalysis.* 2008. V. 49. N 3. P. 401-406. DOI: 10.1134/S0023158408030130.
5. **Koprivova K., Cerveny L.** Hydrogenation of nitrobenzonnitriles using Raney nickel catalyst. *Res. Chem. Intermed.* 2008. V. 34. N 1. P. 93–101. DOI: 10.1007/BF03039138.
6. **Figueras F., Coq B.** Hydrogenation and hydrogenolysis of nitro-, nitroso-, azo-, azoxy- and other nitrogen-containing compounds on palladium. *J. Molec. Catal. A: Chem.* 2001. V. 173. N 1–2. P. 223-230. DOI: 10.1016/S1381-1169(01)00151-0.
7. **Chaubal N.S., Sawant M.R.** Nitro compounds reduction via hydride transfer using mesoporous mixed oxide catalyst. *J. Molec. Catal. A: Chem.* 2007. V. 261. N 2. P. 232-241. DOI: 10.1016/j.molcata.2006.06.033.
8. **Кротов А.Г., Лефедова О.В.** Влияние бинарного растворителя 2-пропанол- вода на кинетические закономерности гидрогенизации 4-аминоазобензола. *Журн. физ. химии.* 2002. Т. 76. № 6. С. 1048-1051.
9. **Нгуен Тхи Тху Ха, Меркин А.А., Комаров А.А., Лефедова О.В.** Кинетика гидрогенизации замещенных нитробензолов на гетерогенных катализаторах в водных растворах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2012. Т. 55. Вып. 11. С. 31-35.
10. **Lefedova O.V., Kha Nguyen Thi Thy, Komarov A.A., Bydanov M.A.** Peculiarities of azobenzene catalytic hydrogenation in 2-propanol aqueous solutions with acid or base additives. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2012. V. 86. N 1. P. 32-35. DOI: 10.1134/S0036024412010207.
11. **Zuenko M.A., Nemtseva M.P., Lefedova O.V., Gladkova E.V.** Substituent effects on the rate and selectivity of the hydrogenation of 2-nitroazobenzenes on raney nickel in alkaline and acid media. *Russ. J. Phys. Chem.* 2006. V. 80. N 2. P. 164-168. DOI: 10.1134/S0036024406020063.
12. **Hoang Anh, Nemtseva M.P., Lefedova O.V.** Effect of Individual Solvents on the Rates of Hydrogenization for Substituted Nitro-, Azo-, and Nitroazobenzenes on Skeletal Nickel. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 91. N 11. P. 2279–2282. DOI: 10.1134/S0036024417110085.
13. **Hoang Anh, Nemtseva M.P., Lefedova O.V.** Concentration Effects in the Hydrogenation of 4-Nitro-2'-Hydroxy-5'-Methylazobenzene over Skeletal Nickel in an Aqueous 2-Propanol Solution. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2018. V. 92. N 4. P. 669–673. DOI: 10.1134/S0036024418040131.
14. **Huanfeng Wang, Changli Bao, Fei Li, Xiangfei Kong, Jijing Xu.** Preparation and application of 4-amino-4'-nitro azobenzene modified chitosan as a selective adsorbent for the determination of Au (III) and Pd(II). *Microchim. Acta.* 2010. V. 168. Issue. 1–2. P. 99–105. DOI: 10.1007/s00604-009-0265-9.
3. **Blaser H.-U., Steiner H., Studer M.** Selective Catalytic Hydrogenation of Functionalized Nitroarenes: An Update. *Chem. Cat. Chem.* 2009. V. 1. N 2. P. 210 – 221. DOI: 10.1002/cctc.200900129.
4. **Obraztsova I.I., Eremenko N.K., Velyakina Yu.N.** Reaction kinetics of nitrobenzene hydrogenation on a palladium catalyst supported on nanodiamonds. *Kinetics and Catalysis.* 2008. V. 49. N 3. P. 401-406. DOI: 10.1134/S0023158408030130.
5. **Koprivova K., Cerveny L.** Hydrogenation of nitrobenzonnitriles using Raney nickel catalyst. *Res. Chem. Intermed.* 2008. V. 34. N 1. P. 93–101. DOI: 10.1007/BF03039138.
6. **Figueras F., Coq B.** Hydrogenation and hydrogenolysis of nitro-, nitroso-, azo-, azoxy- and other nitrogen-containing compounds on palladium. *J. Molec. Catal. A: Chem.* 2001. V. 173. N 1–2. P. 223-230. DOI: 10.1016/S1381-1169(01)00151-0.
7. **Chaubal N.S., Sawant M.R.** Nitro compounds reduction via hydride transfer using mesoporous mixed oxide catalyst. *J. Molec. Catal. A: Chem.* 2007. V. 261. N 2. P. 232-241. DOI: 10.1016/j.molcata.2006.06.033.
8. **Krotov A.G., Lefedova O.V.** Influence of the binary solvent 2-propanol-water on the kinetic regularities of the hydrogenation of 4-aminoazobenzene. *Zhurn. Fizich. Khim.* 2002. V. 76. N 6. P. 1048-1051 (in Russian).
9. **Nguyen Thi Thy Kha, Merkin A.A., Komarov A.A., Lefedova O.V.** Kinetics of hydrogenation of substituted nitrobenzenes on heterogeneous catalysts in aqueous solutions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 11. P. 31-35 (in Russian).
10. **Lefedova O.V., Kha Nguyen Thi Thy, Komarov A.A., Bydanov M.A.** Peculiarities of azobenzene catalytic hydrogenation in 2-propanol aqueous solutions with acid or base additives. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2012. V. 86. N 1. P. 32-35. DOI: 10.1134/S0036024412010207.
11. **Zuenko M.A., Nemtseva M.P., Lefedova O.V., Gladkova E.V.** Substituent effects on the rate and selectivity of the hydrogenation of 2-nitroazobenzenes on raney nickel in alkaline and acid media. *Russ. J. Phys. Chem.* 2006. V. 80. N 2. P. 164-168. DOI: 10.1134/S0036024406020063.
12. **Hoang Anh, Nemtseva M.P., Lefedova O.V.** Effect of Individual Solvents on the Rates of Hydrogenization for Substituted Nitro-, Azo-, and Nitroazobenzenes on Skeletal Nickel. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 91. N 11. P. 2279–2282. DOI: 10.1134/S0036024417110085.
13. **Hoang Anh, Nemtseva M.P., Lefedova O.V.** Concentration Effects in the Hydrogenation of 4-Nitro-2'-Hydroxy-5'-Methylazobenzene over Skeletal Nickel in an Aqueous 2-Propanol Solution. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2018. V. 92. N 4. P. 669–673. DOI: 10.1134/S0036024418040131.
14. **Huanfeng Wang, Changli Bao, Fei Li, Xiangfei Kong, Jijing Xu.** Preparation and application of 4-amino-4'-nitro azobenzene modified chitosan as a selective adsorbent for the determination of Au (III) and Pd(II). *Microchim. Acta.* 2010. V. 168. Issue. 1–2. P. 99–105. DOI: 10.1007/s00604-009-0265-9.

15. Нищенкова Л.Г., Тимофеева В.Ф., Гостикин В.П., Фасман А.Б., Блиничев В.Н. Каталитическая активность скелетных никелевых катализаторов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 1980. Т. 23. Вып. 12. С. 1495-1501.
16. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. Под ред. Ю.С. Никитина, Н.С. Петровой. М.: Изд. МГУ. 1990. С. 93-106.
17. Рудаков О.Б., Востров И.А., Федоров С.В., Филиппов А.А., Семенов В.Ф., Приданцева А.А. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. Воронеж: изд. Водолей. 2004. 528 с.
18. Берштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия. 1986. С. 198.
19. Меркин А.А., Латыпова А.Р., Нгуен Тхи Тху Ха, Лefeldova О.В. Кинетика гидрогенизации смеси нитробензола и азоксибензола на скелетном никеле в водном растворе 2-пропанола. *Журн. физ. химии*. 2015. V. 89. N 10. P. 1573-1577.
20. Теория и практика процессов жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов. Под ред. О.И. Коифмана. М.: КРАСАНД. 2016. 528 с.
15. Nishchenkova L.G., Timofeeva V.F., Gostikin V.P., Fasman A.B., Blinichev V.N. Catalytic activity of skeleton nickel catalysts. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 1980. V. 23. N 12. P. 1495-1501 (in Russian).
16. Experimental methods in adsorption and molecular chromatography. Ed. by Yu.S. Nikitin, N.S. Petrova. M.: Izd. Moscow State University. 1990. P. 93-106 (in Russian).
17. Rudakov O.B., Vostrov I.A., Fedorov S.V., Filippov A.A., Semenev V.F., Pridantseva A.A. Satellite of chromatographist. Methods of liquid chromatography. Voronezh: izd. Vodoley. 2004. 528 p. (in Russian)
18. Bershtein I.Ya., Kaminsky Yu.L. Spectrophotometric analysis in organic chemistry. L.: Khimiya. 1986. C. 198 (in Russian)
19. Merkin A.A., Latypova A.R., Nguyen Thi Thy Kha, Lefeldova O.V. Kinetics of hydrogenation of a mixture of nitrobenzene and azoxybenzene on skeletal nickel in an aqueous solution of 2-propanol. *Zhurn. Fizich.Khim.* 2015. V. 89. N 10. P. 1573-1577 (in Russian).
20. Theory and practice of processes of liquid-phase hydrogenation of substituted nitrobenzenes. Ed. by O.I. Koifman. M.: KRASAND. 2016. 528 p. (in Russian).

*Поступила в редакцию 09.01.2018*

*Принята к опубликованию 19.07.2018*

*Received 09.01.2018*

*Accepted 19.07.2018*