

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК КИСЛОТЫ НА СТАДИЙНОСТЬ ПРЕВРАЩЕНИЙ 4-НИТРО-2'-ГИДРОКСИ-5'-МЕТИЛАЗОБЕНЗОЛА НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ 2-ПРОПАНОЛА

Хоанг Ань, О.В. Лефедова, А.В. Белова

Хоанг Ань, Ольга Валентиновна Лефедова*, Александра Васильевна Белова

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

E-mail: hoanganh0402@mail.ru, physchem.606@yandex.ru*

Статья посвящена анализу кинетики гидрогенизации 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола в водном растворе 2-пропанола с добавкой уксусной кислоты на скелетном никеле при различных начальных количествах исходного соединения. Выяснение последовательности превращений соединений, содержащих несколько реакционноспособных групп, и разработка подходов к управлению селективностью процессов с их участием представляет собой практически значимую задачу. Согласно полученным данным, как при низких, так и при высоких начальных концентрациях гидрогенизация 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на скелетном никеле в растворителе 2-пропанол-вода-0,01 М СН₃СООН протекает по двум параллельным направлениям. Наибольший вклад в первой фазе реакции вносит превращение исходного соединения по азогруппе, в отличие от проведения реакции в водном растворе 2-пропанола без добавки кислоты. Увеличение начального количества гидрируемого соединения выше его предела растворимости приводит к росту скорости превращения азогруппы в 4-нитро- и 2-амино-2'-гидрокси-5'-метилазобензоле. Вследствие этого максимальное содержание 4-нитроанилина и 2-амино-2'-гидрокси-5'-метилазобензола в объеме раствора при гидрогенизации заданных количеств 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола практически не меняется, в отличие от проведения гидрогенизации на скелетном никеле в нейтральном водном растворе 2-пропанола. В нейтральном водном растворе 2-пропанола при переходе к высоким концентрациям гидрируемого соединения максимальный выход 4-нитроанилина возрастает более чем в 2 раза, в то время как выход 4-амино-2'-гидрокси-5'-метилазобензола, напротив, снижается. Полученные 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 через 4-нитроанилин и 2-амино-4-метилфенол вследствие гидрирования азогруппы, 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-метилфенол и 1,4-фенилендиамина. При введении уксусной кислоты в состав нейтрального растворителя 2-пропанол-вода вклад направления, обеспечивающего образования 4-нитроанилина и 2-амино-4-метилфенола, в общую скорость реакции возрастает. Увеличение начального количества 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола приводит к росту скорости превращения азогруппы в исходном соединении и к снижению скорости превращения 4-амино-2'-гидрокси-5'-метилазобензола. Действие кислоты на изменение скоростей превращения нитро- и азогруппы в 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола не противоречит ранее полученным результатам для гидрогенизации его аналога – 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола, а также индивидуальных соединений, содержащих нитро- и азогруппы.

Ключевые слова: 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензол, 4-амино-2'-гидрокси-5'-метилазобензол, скелетный никель, 2-пропанол, уксусная кислота, кинетические кривые, скорость, константа скорости, селективность реакции

**INFLUENCE OF ADDITIVES OF ACID ON STAGE OF TRANSFORMATIONS
OF 4-NITRO-2'-HYDROXY-5'-METHYLASOBENZENE ON SKELETONIC NICKEL
IN WATER SOLUTION OF 2-PROPANOL**

Hoang Anh, O.V. Lefedova, A.V. Belova

Hoang Anh, Olga V. Lefedova*, Alexandra.V. Belova

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

E-mail: hoanganh0402@mail.ru, physchem.606@yandex.ru*

The article is devoted to the analysis of the reaction kinetics of hydrogenation of 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene in an aqueous solution of 2-propanol with acetic acid addition on skeletal nickel at different initial quantity of the starting compound. Clarification of the sequence of transformations of compounds containing several reactive groups, and the development of approaches to controlling the selectivity of processes with their participation is a practically significant task. According to the data obtained, at both low and high initial concentrations the hydrogenation of 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene on skeletal nickel in a 2-propanol aqueous solution-0.01 M CH₃COOH solvent proceeds in two parallel directions. The largest contribution in the first phase of the reaction is made by the azo group conversion of the starting compound, in contrast to the reaction in an aqueous solution of 2-propanol without acid addition. An increase in the initial quantity of the hydrogenated compound above its solubility limit leads to an increase in the rate of conversion of the azo group in 4-nitro- and 2-amino-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene. Consequently, optimum quantity of 4-nitroaniline and 2-amino-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene in the bulk solution during hydrogenation of the specified quantity of 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene practically didn't change, in contradiction to the hydrogenation on skeletal nickel in a neutral aqueous solution of 2-propanol. In a neutral aqueous solution of 2-propanol, when passing to high concentrations of the hydrogenated compound, the maximum yield of 4-nitroaniline increases twice as long the better, while as 4-amino-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene, is reduced conversely. The results obtained do not contradict the concept of a parallel-sequential scheme for the conversion of 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene. One of the directions involves the conversion of 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene through 4-nitroaniline and 2-amino-4-methylphenol due to the hydrogenation of the azo group, and the second is the conversion of 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene via 4-amino-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene by reduction of the nitro group. At the end of the reaction, all the intermediate compounds are reduced to 2-amino-4-methylphenol and 1,4-phenylenediamine. When acetic acid is introduced into the composition of the neutral solvent 2-propanol-water, the contribution of the direction that ensures the formation of 4-nitroaniline and 2-amino-4-methylphenol to the overall reaction rate increases. An increase in the initial amount of 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene leads to an increase in the rate of conversion of the azo group in the starting compound and to a decrease in the rate of conversion of 4-amino-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene. The effect of the acid on the change in the conversion rates of nitro and azo groups to 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene does not contradict the previously obtained results for the hydrogenation of its analogue, 2-nitro-2'-hydroxy-5-methylazobenzene, as well as individual compounds containing a nitro and azo group.

Key words: 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene, 4-amino-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene, skeletal nickel, 2-propanol, acetic acid, kinetic curves, rate, rate constant, selectivity reaction

Для цитирования:

Хоанг Ань, Лefeldова О.В., Белова А.В. Влияние добавок кислоты на стадийность превращений 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на скелетном никеле в водном растворе 2-пропанола. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 7. С. 41–47

For citation:

Hoang Anh, Lefedova O.V., Belova A.V. Influence of additives of acid on stage of transformations of 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene on skeletal nickel in water solution of 2-propanol. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 7. P. 41–47

В ряде работ, посвященных гидрогенизации различных нитро- и азобензолов на скелетном никеле [1-8], отмечается, что изменение природы и состава растворителя оказывает заметное влияние на селективность гидрогенизации по отношению к различным продуктам реакции. Так, введение кислоты в состав водного раствора 2-пропанола приводит к росту скорости превращения азогруппы, в то время как скорость восстановления нитрогруппы в аналогичных условиях заметно снижаются [1-3]. С этой точки зрения, изучение кинетики гидрогенизации соединений с несколькими реакционными группами и, в частности, замещенных нитроазобензолов, имеющих сопряженные нитро- и азогруппы, представляет особый интерес. Информация, касающаяся изучения кинетики гидрогенизации 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола и объяснения причин изменения селективности реакции в зависимости от состава растворителя, в литературе отсутствует.

Практический интерес к замещенным 4-нитроазобензолами других соединений с двумя реакционными группами обусловлен тем, что они являются исходными соединениями для синтеза красителей и пигментов, биологически активных добавок и пр. [4-10].

Цель данного исследования – изучение стадийности превращений 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола в условиях гидрогенизации на скелетном никеле в водном растворе 2-пропанола с добавкой уксусной кислоты при различных начальных количествах гидрируемого соединения, оценка вкладов отдельных стадий в общую скорость процесса.

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 наблюдаемые скорости 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 см³, 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 серии опытов и $n_{\text{НАБ}} = (1,950 \pm 0,005)$ ммоль в другой.

Катализатором служил скелетный никель (никель Ренея), получаемый из никель-алюминиевого сплава Ni:Al:Fe состава 50:48,8:0,2% вес. по стандартной методике [11].

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 [12-14].

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 как проявителя. Идентификацию продуктов проводили сопоставлением рабочих хроматограмм с хроматограммами индивидуальных веществ – свидетелей.

Для количественного определения концентраций НАБ и продуктов его восстановления – ААБ, НА, ПК в пробах реакционных смесей использовали ВЗЖХ. Анализ проводили на жидкостном хроматографе «Shimadzu LC-6A» с насадочной колонкой из нержавеющей стали, спектрофотометрическим детектором с дейтериевым и вольфрамовым элементами для УФ- и видимой областей спектра [15]. В качестве неподвижной фазы в анализе исследуемых реакционных систем использовали «Lichrosorb RP-18», а элюента – водные растворы ацетонитрила 70 % мас. – при анализе НАБ и ААБ, 30 % мас. – при анализе НА и ПК. Погрешность в определении концентраций веществ не зависимо от их природы не превышала 4% от измеряемых величин, а воспроизводимость результатов анализа составляла 96-99%. При разработке анализа на ФДА подобных показателей достигнуть не удалось.

Содержание ФДА определяли методом, сочетающим тонкослойную хроматографию и спектрофотометрический анализ. Для этого после хроматографирования пробы гидрогенизата известного объема с пластинки «Sorbfill» пятно, соответствующее ФДА, смывали в бюкс известным объемом 2-пропанола. Полученный раствор подвергали спектральному исследованию в УФ-области на приборе «CARY 50 Scan UV-Visible Spectrophotometers» с чувствительностью не ниже $(1-3) \cdot 10^{-5}$ М. Погрешность спектрального определения концентрации ФДА не превышала 3-5% от измеряемой величины. Для оценки объективности такого подхода количество ФДА дополнительно рассчитывали, как разность между количествами ПК и НА, содержащимися в пробе гидрогенизата.

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 исходном количестве 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола $n_{\text{НАБ}}^0 = (0,790 \pm 0,005)$ ммоль.

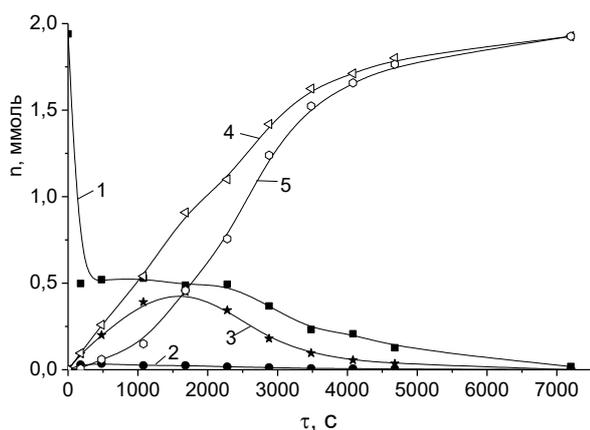


Рис. 1. Изменение количества НАБ и продуктов его гидрогенизации на скелетном никеле в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава с добавкой уксусной кислоты при $T = 288$ К, $m_{\text{кат}} = 0,625$ г, $n_{\text{НАБ}}^0 = (1,950 \pm 0,005)$ ммоль, $V_{\text{ж.ф.}} = 100$ см³. Соединения: 1 – НАБ, 2 – ААБ, 3 – НА, 4 – ПК, 5 – ФДА
Fig. 1. Change in the amount of NAB and its hydrogenation products on skeletal nickel in an aqueous solution of 2-propanol of azeotropic composition with the addition of acetic acid at $T = 288$ K, $m_{\text{cat}} = 0.625$ g, $n_{\text{NAB}}^0 = (1.950 \pm 0.005)$ mmol, $V = 100$ cm³. Compounds: 1 - NAB, 2 - AAB, 3 - NA, 4 - PK, 5 - FDA

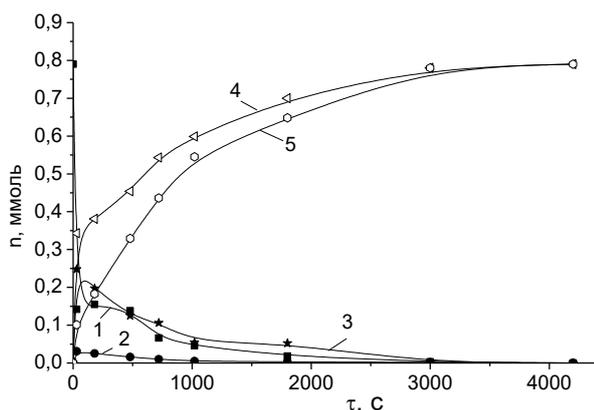


Рис. 2. Изменение количества НАБ и продуктов его гидрогенизации на скелетном никеле в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава с добавкой уксусной кислоты при $T = 288$ К, $m_{\text{кат}} = 0,625$ г, $n_{\text{НАБ}}^0 = (0,790 \pm 0,005)$ ммоль, $V_{\text{ж.ф.}} = 100$ см³. Соединения: 1 – НАБ, 2 – ААБ, 3 – НА, 4 – ПК, 5 – ФДА
Fig. 2. Changes in the amount of NAB and its hydrogenation products on skeletal nickel in an aqueous solution of 2-propanol of azeotropic composition with the addition of acetic acid at $T = 288$ K, $m_{\text{cat}} = 0.625$ g, $n_{\text{NAB}}^0 = (0.790 \pm 0.005)$ mmol, $V = 100$ cm³. Compounds: 1 - NAB, 2 - AAB, 3 - NA, 4 - PK, 5 - FDA

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 протекает по двум параллельным направлениям, обусловленным одновременным восстановлением реакционноспособных групп. Однако, ход кинетических кривых различен при гидрогенизации НАБ при высоких (рис. 1) и низких (рис. 2) начальных концентрациях.

При введении в реактор $n_{\text{НАБ}}^0 = (1,950 \pm 0,005)$ ммоль заметное накопление НА происходит до тех пор, пока количество гидрируемого соединения в объеме раствора остается постоянной величиной, что обусловлено достижением предела растворимости НАБ.

Нами экспериментально определена растворимость НАБ при 303 К в 100 см³ водного раствора 2-пропанола азеотропного состава, которая составила $(0,53 \pm 0,01)$ ммоль. В УФ-спектре НАБ в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава с добавкой кислоты не отмечено заметного смещения максимума поглощения по отношению к спектру, полученному для нейтрального растворителя. Можно полагать, что введение небольших количеств уксусной кислоты (до концентраций 0,01М) не вызовет резкого изменения растворимости НАБ.

Максимальное содержание НА соответствует времени начала уменьшения количества НАБ в гидрогенизате. Одновременное снижение количества НАБ и НА свидетельствует о высокой адсорбционной способности соединений, содержащих нитрогруппу, по сравнению с ААБ. В течение временного интервала, отвечающего накоплению НА, увеличение содержания ААБ в объеме раствора не наблюдается.

Для ФДА на кинетической кривой формируется небольшой индукционный период. Наиболее резкое накопление ФДА наблюдается после достижения максимума на кинетической кривой превращения НА. Характер изменения хода кинетических кривых для НА и ФДА подобен кинетическим кривым для последовательных схем превращений.

Анализ зависимостей, приведенных на рис. 1 и иллюстрирующих изменение количества образующихся продуктов реакции при гидрогенизации $n_{\text{НАБ}}^0 = (1,950 \pm 0,005)$ ммоль, позволил сделать следующие выводы.

Вследствие низкой растворимости НАБ, на кинетической кривой (1) в интервале времени от (250 ± 10) с до (2000 ± 100) с реализуется ярко выраженное плато, отвечающее постоянному содержанию

жанию НАБ в объеме раствора. По истечении указанного интервала времени степень превращения НАБ начинает быстро снижаться до момента завершения реакции.

Согласно полученным кинетическим кривым до момента времени (1500 ± 100) с наблюдается накопление как НА, так и ПК, что указывает на превращение связи « $-N=N-$ » и низкой скорости восстановления нитрогруппы в исходной молекуле НАБ. Максимальный выход НА отвечает 23%, в то время как выход ААБ не превышает 2,0%. Постоянное и достаточно низкое содержание ААБ, реализация индукционного периода для ФДА в начальной фазе реакции подтверждают высказанное предположение о преимущественном вкладе в общую скорость реакции направления, связанного с превращением азогруппы в исходном НАБ.

В табл. 1 приведены данные, иллюстрирующие изменения количеств продуктов реакции в ходе гидрогенизации различных исходных количеств НАБ, курсивом отмечены максимальные количества НА и ААБ.

С целью оценки возможности превращения НАБ по тому или иному направлению были определены соотношения между количествами образовавшихся продуктов реакции – $n_{ПК}:n_{ААБ}$, $n_{ПК}:n_{ФДА}$ и $n_{НА}:n_{ААБ}$ при высокой и низкой начальной концентрации НАБ в реакторе. Для удобства сравнения эти соотношения были рассчитаны по сглаженным кинетическим кривым с шагом по времени в 100 с.

Соотношения количеств основных продуктов реакции при переходе от нейтрального водного раствора к растворителю с добавкой кислоты изменяются кардинально. Приведенные в табл. 2 соотношения числа моль основных продуктов гидрогенизации НАБ наглядно иллюстрируют, что при высоких начальных концентрациях НАБ направление, обусловленное превращением азогруппы в исходной молекуле, становится преобладающим, а соотношение $n_{ПК}:n_{ФДА}$ постепенно снижается с 2,6 ммоль и с 16,0 ммоль, стремясь к 1 по завершении реакции, для начального количества НАБ $n^0_{НАБ} = (1,940 \pm 0,005)$ ммоль и $n^0_{НАБ} = (0,790 \pm 0,005)$ ммоль, соответственно.

Соотношение количеств образующихся аминов – ПК и ФДА в начальной фазе реакции значительно больше единицы, особенно при большем начальном количестве введенного НАБ. Это свидетельствует об интенсивном присоединении водорода по азогруппе с образованием НА и ПК. Данное положение подтверждается видом концентрационных кривых – рис. 1 и 2. Постоянство соотношений количеств НА к ААБ и ПК к ААБ в начальной фазе реакции близки между собой для

каждого из приведенных значений начальных количеств НАБ.

Таблица 1

Хронология изменения количеств НАБ и продуктов его гидрогенизации на скелетном никеле в водном растворе 2-пропанола ($x_2=0,68$) с содержанием 0,01M уксусной кислоты, $n^0_{НАБ} = (1,940 \pm 0,005)$ ммоль и $n^0_{НАБ} = (0,790 \pm 0,005)$ ммоль, $m_{кат}=0,625$ г, $T = 288$ К
Table 1. Chronology of changes in the amounts of NAB and its hydrogenation products on skeletal nickel in an aqueous solution of 2-propanol ($x_2 = 0.68$) with 0.01M acetic acid content, $n^0_{NAB} = (1.940 \pm 0.005)$ mmol and $n^0_{NAB} = (0.790 \pm 0.005)$ mmol, $m_{cat} = 0.625$ g, $T = 288$ K

| Время реакции, с | $n_{НАБ}$, ммоль | $n_{ААБ}$, ммоль | $n_{НА}$, ммоль | $n_{ПК}$, ммоль | $n_{ФДА}$, ммоль |
|------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------|
| 0 | 1,940 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 180 | 0,498 | 0,029 | 0,090 | 0,096 | 0,006 |
| 480 | 0,520 | 0,035 | 0,200 | 0,260 | 0,060 |
| 1080 | 0,529 | 0,025 | 0,390 | 0,540 | 0,150 |
| 1680 | 0,488 | 0,025 | 0,450 | 0,908 | 0,458 |
| 2280 | 0,494 | 0,017 | 0,344 | 1,100 | 0,756 |
| 2880 | 0,368 | 0,013 | 0,180 | 1,419 | 1,239 |
| 3480 | 0,232 | 0,007 | 0,096 | 1,625 | 1,523 |
| 4080 | 0,207 | 0,006 | 0,055 | 1,712 | 1,657 |
| 4680 | 0,127 | 0,004 | 0,035 | 1,801 | 1,765 |
| 7200 | 0,018 | 0,000 | 0,000 | 1,937 | 1,937 |
| | | | | | |
| 0 | 0,790 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 30 | 0,142 | 0,031 | 0,248 | 0,343 | 0,101 |
| 180 | 0,155 | 0,025 | 0,197 | 0,381 | 0,183 |
| 480 | 0,138 | 0,016 | 0,095 | 0,424 | 0,329 |
| 720 | 0,066 | 0,010 | 0,106 | 0,543 | 0,436 |
| 1020 | 0,046 | 0,005 | 0,054 | 0,599 | 0,545 |
| 1800 | 0,018 | 0,003 | 0,052 | 0,700 | 0,648 |
| 3000 | 0,003 | 0,002 | 0,000 | 0,780 | 0,780 |
| 4200 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,790 | 0,790 |

Таблица 2

Соотношение количества продуктов превращения нитро- и азогрупп при гидрогенизации НАБ на скелетном никеле в водном растворе 2-пропанола с добавкой уксусной кислоты при 288 К
Table 2. The ratio of the number of products of the conversion of nitro- and azo-groups during hydrogenation of NAB on skeletal nickel in an aqueous solution of 2-propanol with acetic acid addition at 288 K

| τ , с | 100 | 200 | 300 | 450 | 1000 | 2000 |
|---------------------------------------|---------------|-----|-----|------|------|------|
| $n^0_{НАБ} = (1,940 \pm 0,005)$ ммоль | | | | | | |
| $n_{ПК}:n_{ААБ}$ | 3,1 \pm 0,1 | | | 7,5 | 21,5 | – |
| $n_{ПК}:n_{ФДА}$ | 16 | 15 | 5 | 4 | 3,8 | 1,2 |
| $n_{НА}:n_{ААБ}$ | 2,5 \pm 0,1 | | | 6,0 | 15,5 | – |
| $n^0_{НАБ} = (0,790 \pm 0,005)$ ммоль | | | | | | |
| $n_{ПК}:n_{ААБ}$ | 14 \pm 1 | | | 19,2 | 26,5 | 120 |
| $n_{ПК}:n_{ФДА}$ | 2,6 | 1,6 | 1,3 | 1,2 | 1,1 | 1,0 |
| $n_{НА}:n_{ААБ}$ | 12 \pm 1 | | | 22,2 | 26,5 | 112 |

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что образование ФДА идет

преимущественно по последовательной схеме через НА, который образуется при гидрировании $-N=N-$ в молекуле НАБ. При этом вклад направления образования ФДА через ААБ не является определяющим, поскольку соотношение $n_{ПК} : n_{ААБ}$ постепенно возрастает с $3 \pm 0,3$ ммоль и с $12 \pm \pm 2$ ммоль для начального количества $НАБn_{НАБ}^0 = (0,790 \pm 0,005)$ ммоль и $n_{НАБ}^0 = (1,940 \pm 0,005)$ ммоль, соответственно.

Следует отметить, что в присутствии кислоты при начальном количестве НАБ ($0,790 \pm \pm 0,005$) ммоль выход НА, по сравнению с нейтральным растворителем, возрастает с 9% до 31%. Это также подтверждает положение о том, что при гидрогенизации НАБ на скелетном никеле в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава в присутствии уксусной кислоты преобладающим является присоединение водорода по азогруппе в исходном 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 $55 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, что в 3 раза больше, чем в нейтральном растворителе. Экстраполяция прямой на ось ординат в сопоставлении с исходным количеством НАБ дает значение избыточной величины адсорбции, равное 0,40 ммоль ($0,65 \text{ ммоль/г}_{кат}$). Полученная величина хорошо согласуется с расчетом из материального баланса анализируемых количеств исходного соединения и продуктов реакции – 0,39 ммоль ($0,60 \text{ ммоль/г}_{кат}$), а также данными, приведенными

ми в [16]. Следует отметить, что аналогичный расчет величины адсорбции НАБ для нейтрального растворителя дает достаточно близкое значение – 0,50 ммоль ($0,8 \text{ ммоль/г}_{кат}$). В связи с этим, резкий рост константы скорости гидрогенизации НАБ в присутствии кислоты 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 через НА и ПК вследствие гидрирования азогруппы, а второе – превращение НАБ через ААБ за счет восстановления нитрогруппы. К завершению реакции все промежуточные соединения восстанавливаются до ПК и ФДА. При введении уксусной кислоты в состав нейтрального растворителя 2-пропанол-вода вклад направления, обеспечивающего образования НА и ПК, в общую скорость реакции возрастает. Увеличение начального количества НАБ приводит к росту скорости превращения азогруппы в исходном соединении и к снижению скорости превращения ААБ. Действие кислоты на изменение скоростей превращения нитро- и азогруппы в НАБ не противоречит ранее полученным результатам для гидрогенизации индивидуальных соединений, содержащих нитро- и азогруппы, а также для 2-нитро-2'-гидрокси-5-метилазобензола [17-21].

ЛИТЕРАТУРА

1. Lefedova O.V., Kha N.T.T., Komarov A.A., Bydanov M.A. Peculiarities of azobenzene catalytic hydrogenation in 2-propanole aqueous solutions with acid and base additives. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2012. V. 86. N 1. P. 32-35. DOI: 10.1134/S0036024412010207.
2. Нгуен Тхи Тху Ха, Лефедова О.В., Меркин А.А. Особенности кинетики реакций гидрогенизации 4-нитроанилина в водных растворах 2-пропанола. *Журн. физ. химии.* 2013. Т. 87. № 4. с. 590-594.
3. Нгуен Тхи Тху Ха, Меркин А.А., Лефедова О.В. Особенности кинетики гидрогенизации азоксибензола в водных растворах 2-пропанола с добавками кислоты и основания. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2012. Т. 55. Вып. 10. С. 79-81.
4. 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.
5. Bond G.C. Metall-Catalysed Reaction of Hydrocarbons. UK: Library of Congress Cataloging-in-Publication. 2005. 676 p.
6. Li Xiao Nian, Xiang Yi Zhi. A novel liquid system of catalytic hydrogenation. *Sci. China Ser. B: Chem.* 2007. V. 50. N 6. P.746-753. DOI: 10.1007/s11426-007-0040-x.
7. Auer Emmanuel, Gross Michael, Panster Peter, Takemoto Kenji. Supportediridium catalysts – a novel system for the synthesis of toluenediamine. *Catal. Today.* 2001. V. 65. P. 31-37. DOI: 10.1016/S0920-5861(00)00542-3.

REFERENCES

1. Lefedova O.V., Kha N.T.T., Komarov A.A., Bydanov M.A. Peculiarities of azobenzene catalytic hydrogenation in 2-propanole aqueous solutions with acid and base additives. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2012. V. 86. N 1. P. 32-35. DOI: 10.1134/S0036024412010207.
2. Nguyen Thi Thu Ha, Lefedova O.V., Merkin A.A. Peculiarities of the kinetics of hydrogenation reactions of 4-nitroaniline in aqueous solutions of 2-propanol. *Zhurn. Fizich. Khim.* 2013. V. 87. N 4. P. 590-594 (in Russian).
3. Nguyen Thi Thu Ha, Merkin A.A., Lefedova O.V. Peculiarities of the kinetics of hydrogenation of azoxybenzene in aqueous solutions of 2-propanol supplemented with acid and base. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 10. P. 79-81.
4. Nguyen Thi Thu Ha, 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.
5. Bond G.C. Metall-Catalysed Reaction of Hydrocarbons. UK: Library of Congress Cataloging-in-Publication. 2005. 676 p.
6. Li Xiao Nian, Xiang Yi Zhi. A novel liquid system of catalytic hydrogenation. *Sci. China Ser. B: Chem.* 2007. V. 50. N 6. P.746-753. DOI: 10.1007/s11426-007-0040-x.
7. Auer Emmanuel, Gross Michael, Panster Peter, Takemoto Kenji. Supportediridium catalysts – a novel system for the synthesis of toluenediamine. *Catal. Today.* 2001. V. 65. P. 31-37. DOI: 10.1016/S0920-5861(00)00542-3.

8. **François Figueras, Bernard Coq.** Hydrogenation and hydrogenolysis of nitro-, nitroso-, azo-, azoxy- and other nitrogen-containing compounds on palladium. *J. Molec. Catal. A: Chem.* 2001. N 173. P. 223-230. DOI: 10.1016/S1381-1169(01)00151-0.
9. **Gelder E.A., Jackson S.D., Lok C.M.** A Study of Nitrobenzene Hydrogenation Over Palladium/Carbon Catalysts. *Catal. Lett.* 2002. V. 84. N 3-4. P. 205-208. DOI: 10.1023/A:1021432104496.
10. **Gelder E.A., Jackson S.D., Lok C.M.** The hydrogenation of nitrobenzene to aniline: a new mechanism. *Royal Soc. Chem.* 2005. P. 522-524. DOI: 10.1039/b411603h.
11. **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.
12. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. Под ред. Ю.С. Никитина, Н.С. Петровой. М.: Изд. МГУ. 1990. С. 93-106.
13. **Рудаков О.Б., Востров И.А., Федоров С.В., Филиппов А.А., Селемев В.Ф., Приданцев А.А.** Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. Воронеж: изд. Водолей. 2004. 528 с.
14. **Берштейн И.Я., Каминский Ю.Л.** Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия. 1986. 198 с.
15. **Меркин А.А., Латыпова А.Р., Нгуен Тхи Тху Ха, Лефедова 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. DOI: 10.1134/S0036024415100222.
16. Теория и практика процессов жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов. Под ред. О.И. Койфмана. М.: КРАСАНД. 2016. 528 с.
17. **Лефедова О.В., Немцева М.П., Николаев В.Н.** Промежуточные продукты и последовательность их превращений в реакции 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола. *Журн. физ. химии.* 2003. Т. 77. № 7. С. 1183-1185.
18. **Немцева М.П., Лефедова О.В., Зуенко М.А., Антипа Л.А.** Кинетика жидкофазной гидрогенизации замещенных нитро- и азобензолов в присутствии скелетного никелевого катализатора. *Журн. физ. химии.* 2004. Т. 78. № 9. С. 1571-1575.
19. **Gelder E.A., Jackson S.D., Lok C.M.** Competitive Hydrogenation Nitrobenzene. Nitrozobenzene and Azobenzene. Catalysis in Organic Chemistry. XXI Conference. New York: CPC PRESS. 2007. P. 167-175.
20. **Kalmykov P.A., Magdalinova N.A.** A Study of palladium hydrogenation catalysts based on nanodiamonds and acnivated carbon. *Petrol. Chem.* 2016. V. 55. N 1. P. 27-32. DOI: 10.1134/S0965544115010065.
21. **Chary V.R., Sricanth Sh.S.** Selective hydrogenation of Nitrobenzene to Aniline over Ru-SBA -15 Catalysts. *Catal. Lett.* 2009. V. 128. N 1-2. P.164-169. DOI: 10.1007/s10562-008-9720-1.
8. **François Figueras, Bernard Coq.** Hydrogenation and hydrogenolysis of nitro-, nitroso-, azo-, azoxy- and other nitrogen-containing compounds on palladium. *J. Molec. Catal. A: Chem.* 2001. N 173. P. 223-230. DOI: 10.1016/S1381-1169(01)00151-0.
9. **Gelder E.A., Jackson S.D., Lok C.M.** A Study of Nitrobenzene Hydrogenation Over Palladium/Carbon Catalysts. *Catal. Lett.* 2002. V. 84. N 3-4. P. 205-208. DOI: 10.1023/A:1021432104496.
10. **Gelder E.A., Jackson S.D., Lok C.M.** The hydrogenation of nitrobenzene to aniline: a new mechanism. *Royal Soc. Chem.* 2005. P. 522-524. DOI: 10.1039/b411603h.
11. **Nishenkova 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).
12. Experimental methods in adsorption and molecular chromatography. Ed. by Yu.S. Nikitin, N.S. Petrova. M.: Izd. MGU. 1990. P. 93-106.
13. **Rudakov O.B., Vostrov I.A., Fedorov S.V., Filippov A.A., Selemenev V.F., Pridantsev A.A.** Satellite chromatograph. Methods of liquid chromatography. Voronezh: Izd. Aquarius. 2004. 528 p.
14. **Bershtein I.Ya., Kaminsky Yu.L.** Spectrophotometric analysis in organic chemistry. L.: Khimiya. 1986. 198 p.
15. **Merkin A.A., Latypova A.R., Nguyen Thi Thy Kha, Lefedova O.V.** Kinetics of hydrogenation of a mixture of nitrobenzene and azoxybenzene on skeletal nickel in an aqueous solution of 2-propanol. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2015. V. 89. N 10. P. 1573-1577. DOI: 10.1134/S0036024415100222.
16. Theory and practice of processes of liquid-phase hydrogenation of substituted nitrobenzenes. Ed. by O.I. Koifman. M.: KRASAND. 2016. 528 p.
17. **Lefedova O.V., Nemtseva M.P., Nikolaev V.N.** Intermediate products and the sequence of their transformations in the reaction of 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene. *Zhurn. Fizich. Khim.* 2003. V. 77. N 7. P. 1183-1185 (in Russian).
18. **Nemtseva M.P., Lefedova O.V., Zuenko M.A., Antina L.A.** Kinetics of liquid-phase hydrogenation of substituted nitro- and azobenzenes in the presence of a skeleton nickel catalyst. *Zhurn. Fizich. Khim.* 2004. V. 78. N 9. P. 1571-1575 (in Russian).
19. **Gelder E.A., Jackson S.D., Lok C.M.** Competitive Hydrogenation Nitrobenzene. Nitrozobenzene and Azobenzene. Catalysis in Organic Chemistry. XXI Conference. New York: CPC PRESS. 2007. P. 167-175.
20. **Kalmykov P.A., Magdalinova N.A.** A Study of palladium hydrogenation catalysts based on nanodiamonds and acnivated carbon. *Petrol. Chem.* 2016. V. 55. N 1. P. 27-32. DOI: 10.1134/S0965544115010065.
21. **Chary V.R., Sricanth Sh.S.** Selective hydrogenation of Nitrobenzene to Aniline over Ru-SBA -15 Catalysts. *Catal. Lett.* 2009. V. 128. N 1-2. P.164-169. DOI: 10.1007/s10562-008-9720-1.

Поступила в редакцию 19.10.2019
Принята к опубликованию 06.02.2020

Received 19.10.2019
Accepted 06.02.2020