

КИНЕТИКА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ 4-НИТРО-2'-ГИДРОКСИ-5'-МЕТИЛАЗОБЕНЗОЛА НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ 2-ПРОПАНОЛА

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

Хоанг Ань *, Вера Андреевна Калашникова, Ольга Валентиновна Лефедова

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

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

Статья посвящена кинетике гидрогенизации 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на скелетном никеле в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава при различных начальных концентрациях исходного соединения. Согласно полученным зависимостям поглощения водорода в ходе процесса, изменения количества исходного 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола, обработке кинетических кривых в линейных координатах различных порядков, данным материального баланса по продуктам реакции, сделан вывод о том, что при низких концентрациях присоединение водорода осуществляется по нитро- и азогруппам к исходной молекуле 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола. Увеличение исходного количества 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола, вводимого в реактор, приводит к заметному снижению содержания 4-амино-2'-гидрокси-5'-метилазобензола. Экспериментально установлено, что при низких начальных концентрациях гидрогенизация 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на скелетном никеле в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава протекает по первому порядку и нулевому по водороду. Увеличение начальной концентрации гидрируемого соединения выше предела растворимости приводит к резкому увеличению значения избыточной адсорбции 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола, росту диффузионного торможения по водороду и смене порядка по восстановителю. При исследованных начальных количествах 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола превращение протекает по двум параллельным направлениям. Одно из направлений обусловлено присоединением водорода по нитрогруппе с образованием 4-амино-2'-гидрокси-5'-метилазобензола, а второе по азогруппе с образованием 2-амино-4-крезол и 4-нитроанилин.

Ключевые слова: 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола, скелетный никель, 2-пропанол, скорость, константа скорости, порядок реакции, избыточная адсорбция

KINETIC OF HYDROGENATION OF 4-NITRO-2'-HYDROXY-5'-METHYLAZOBENZENE ON SKELETAL NICKEL IN AQUEOUS SOLUTION OF 2-PROPANOL

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

Hoang Anh *, Vera A. Kalashnikova, Olga V. Lefedova

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

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

The article is devoted to the kinetics of hydrogenation of 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene on skeletal nickel in an aqueous solution of 2-propanol with the azeotropic composition at various initial concentrations of the starting compound. According to the obtained dependences of hydrogen absorption during the process, the changes in the amounts of the initial

4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene, the processing of the kinetic curves in linear coordinates of different orders, the data on the material balance of reaction products, the conclusion is drawn that at low concentrations the hydrogen addition is carried out through the nitro and azo groups to the starting 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene molecule. An increase in the initial amount of 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene introduced into the reactor leads to a marked decrease in the content of 4-amino-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene. It was experimentally established that at the low initial concentrations, hydrogenation of 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene on skeletal nickel in aqueous solution of 2-propanol with the azeotropic composition proceeds on the first order and zero one for hydrogen. An increase in the initial concentration of hydrogenated compound above the solubility limit leads to a sharp increase in a value of excessive adsorption of 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene, to an increase in diffusion inhibition on hydrogen and to a change in the order for reducing agent. At the initial amounts of 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene studied the transformation proceeds in two parallel directions. One of the directions is due to the addition of hydrogen on nitro groups to form 4-amino-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene, and the second one on azo groups to form 2-amino-4-cresol and 4-nitroaniline.

Key words: 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene, skeletal nickel, 2-propanol, rate, rate constant, reaction order, excess adsorption

Для цитирования:

Хоанг Ань, 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

For citation:

Hoang Anh, Kalashnikova V.A., Lefedova O.V. Kinetic of hydrogenation of 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene on skeletal nickel in aqueous solution of 2-propanol. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 3. P. 10–15

Одной из проблем теории жидкофазной гидрогенизации является разработка методов регулирования селективности реакций с участием соединений, содержащих несколько реакционноспособных групп [1-3].

Замещенные 2-нитро- и 4-нитроазобензолы, имеющие *o*- или *n*-сопряженные нитро- и азогруппы, с этой точки зрения, представляют особый интерес. Информация, касающаяся вопроса о причинах и целенаправленном изменении селективности реакции по отношению к той или иной реакционной группе в условиях гидрогенизации, весьма ограничена.

Практический интерес к замещенным 2-нитро- 4-нитроазобензолам обусловлен рядом причин. Так, процессы активации нитро- и азогрупп в случае 2-нитроазобензолов, дополнительно могут сопровождаться восстановительной циклизацией промежуточных соединений с образованием триазольного цикла, поэтому замещенные 2-нитроазобензолы являются исходными соединениями для получения соответствующих 2Н-бензотриазолов – эффективных фотостабилизаторов полиэтилена и полистирола [4]. Аминоазо- и нитрогидразозамещенные традиционно являются исходными соединениями для синтеза широкого спектра красителей, пигментов, прекурсоров лекарственных субстанций и биологически активных добавок [5].

Цель данного исследования – изучение кинетики гидрогенизации 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на скелетном никеле в водном растворе 2-пропанола и расчет основных кинетических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрогенизацию 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (НАБ) проводили в термостатируемом реакторе при постоянном давлении водорода с интенсивным перемешиванием жидкой фазы (3200 об/мин), что обеспечивает исключение влияния внешнего массопереноса на наблюдаемые скорости реакции. Установка имела систему непрерывной подачи водорода в реактор и контроля за расходом восстановителя по газовым бюреткам. Такая схема проведения эксперимента позволяет определять наблюдаемые скорости реакции с высокой надежностью и точностью не ниже 5%. Температура проведения реакции варьировалась и составляла 288 и 303 К при гидрогенизации ($0,790 \pm 0,005$) ммоль и ($1,950 \pm 0,005$) ммоль, соответственно, на навеске катализатора ($0,625 \pm 0,005$) г.

В работе использовали катализатор скелетный никель (никель Ренея), полученный из исходного сплава Ni:Al:Fe, 50:48,8:0,2 % масс. по стандартной методике [6].

В качестве методов анализа использовали спектроскопию, тонкослойную и жидкостную хроматографию, что обеспечивало контроль за изменением концентрации исходного соединения и продуктов гидрогенизации нитро- и азогрупп в ходе реакции.

Спектральные исследования проводили на спектрофотометре «CARY 50 scanUV-VisibleSpectrophotometers» в УФ-области спектральной шкалы. Измерения проводили в кварцевых кюветках при толщине поглощающего слоя 1 см относительно чистого растворителя. Значения длин волн, соответствующие максимумам поглощения, находили математической обработкой спектральных кривых.

Для проведения спектрофотометрического анализа на 1,4-фенилендиамин (ФДА) готовили стандартные растворы известной концентрации, для повышения точности определения растворы готовили таким образом, чтобы их оптические плотности лежали в диапазоне значений 0,2-0,9.

Чувствительность спектрофотометрического анализа была не ниже $(1-3) \cdot 10^{-5}$ М, погрешности определения концентраций не превышали 3-5% от измеряемой величины.

Тонкослойную хроматографию использовали для качественного экспресс-анализа состава реакционных сред в кинетическом эксперименте, а также при оценке чистоты синтезированных и очищенных продуктов. Анализ методом восходящей тонкослойной хроматографии проводили на пластинках "Sorbfill" с использованием бинарной смеси «толуол-этилацетат» в объемном соотношении «7:3» в качестве элюента и оксидов азота как идентифицирующего агента. Идентификацию продуктов проводили сопоставлением рабочих хроматограмм с хроматограммами индивидуальных веществ-свидетелей.

Для количественного определения концентраций НАБ и продуктов его восстановления – 4-амино-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (ААБ), 4-нитроанилин (НА), 2-амино-4-крезол (ПК) и ФДА в пробах реакционных смесей использовали жидкостную хроматографию.

Анализ проводили на жидкостном хроматографе "ShimadzuLC-6A" с насадочной колонкой из нержавеющей стали длиной 25 см, спектрофотометрическим детектором с дейтериевым и вольфрамовым элементами для УФ и видимой областей спектра, насосом, который позволял варьировать скорости подачи элюента от 0,1 до 2 см³/мин (W), и инжектором для ввода точных количеств растворов исследуемых веществ. Устройство детектора позволяло проводить измерения в интервале длин волн 195-700 нм. Управление условиями анализа и обработку полученных результатов проводили с

помощью персонального компьютера. В качестве неподвижной фазы в анализе исследуемых реакционных систем использовали "LichrosorbRP-18" с диаметром частиц 5 мкм, а в качестве элюента – водные растворы ацетонитрила 60% масс. – при анализе на НАБ и ААБ, 20% масс. – при анализе на НА, ПК и ФДА. Температура колонки 303 К, длина волны детектора – 440 нм при анализе НАБ и ААБ, 300 нм – при анализе НА, ПК и ФДА.

Погрешность в определении концентраций веществ независимо от их природы не превышала 4% от измеряемых величин, а воспроизводимость результатов анализа составляла 96-99%.

Следует отметить, что наиболее низкой была воспроизводимость анализа на ФДА, поэтому дополнительно проводили контроль проб на содержание ФДА спектрофотометрическим методом. После смыва известного количества нанесенной пробы на пластинку "Sorbfill" известным объемом 2-пропанола проводили последующее фотометрирование пробы и расчет концентрации.

Общее количество анализируемых соединений в каждом отдельном опыте было не ниже 98%. Это позволяет говорить о стадийности превращений нитро- и азогрупп в НАБ, о высокой надежности и объективности получаемых результатов.

Согласно полученным зависимостям поглощения водорода в ходе процесса, изменения количеств исходного НАБ, обработке кинетических кривых в линейных координатах различных порядков, данным материального баланса по продуктам реакции, сделан вывод о том, что при низких концентрациях присоединение водорода осуществляется по нитро- и азогруппам в исходной молекуле НАБ. Увеличение исходного количества НАБ, вводимого в реактор, приводит к заметному снижению содержания 4-амино-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (ААБ) в ходе гидрогенизации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что селективность жидкофазных каталитических процессов зависит от начального количества и растворимости гидрируемого соединения, от адсорбционной способности образующихся продуктов реакции, а также соотношения скоростей превращений промежуточных продуктов, происходящих в поверхностном слое катализатора. Последнее во многом определяется количеством и скоростью воспроизводства водорода на активной поверхности металла [7].

В таблице приведены значения длин волн максимумов поглощения, времен выхода пиков (τ), R_f и растворимостей (α) НАБ и продуктов его гидрогенизации на скелетном никеле в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава ($x_2 = 0,68$).

Анализ данных, приведенных в таблице, свидетельствует о том, что по сравнению с другими продуктами реакции более низкие значения растворимости характерны для нитросоединений – НАБ и НА. Можно полагать, что для НАБ и НА следует ожидать более высокую адсорбционную

способность, и как следствие, вытеснение ими других продуктов, образующихся в ходе реакции. Это положение не противоречит экспериментальным данным, обсуждаемым в монографии [7].

Таблица

Значения длин волн максимумов поглощения (λ) в УФ-спектрах, времен выхода пиков (τ), R_f и растворимостей НАБ(а) и продуктов его гидрогенизации

Table. The values of the absorption maximum wavelengths (λ) in UV-spectra, the appearance times (τ) of peaks, R_f and the solubilities of NAB (a) and the products of its hydrogenation

№ п/п	Соединение	λ , нм	τ , с	R_f	a^{303} , ммоль (на 100 см ³)
1	4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола, НАБ	418	780±30	0,92	0,53
2	4-амино-2'-гидрокси-5'-метилазобензола, ААБ	437	425±15	0,69	8,1
3	4-нитроанилин, НА	376	1150±50	0,57	2,46
4	2-амино-4-крезол, ПК	292	500±30	0,38	18,4
5	1,4-фенилендиамин, ФДА	309	(450-750)	0,12	12,0
6	Следы неидентифицированного соединения	-	-	0,27	-

На рис. 1 приведены кривые, иллюстрирующие изменения количества НАБ и их анаморфозы в линейных координатах реакции первого порядка. На рис. 1 пунктирной линией отмечено количество НАБ, отвечающее пределу растворимости при 303 К.

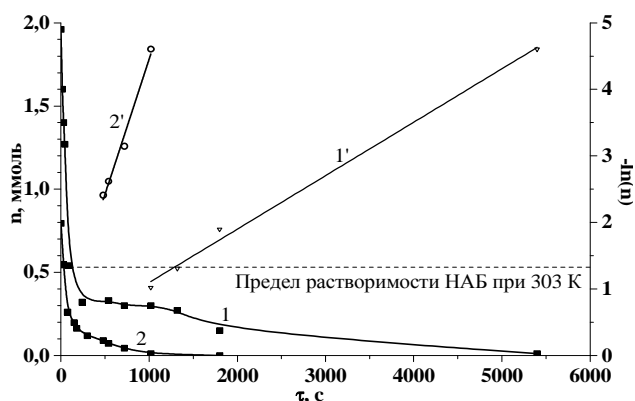


Рис. 1. Изменение числа ммоль НАБ (1, 2) при его гидрогенизации на скелетном никеле в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава и их анаморфозы (1', 2') в линейных координатах реакции первого порядка при T= 288 К, m_{кат}=0,625 г, n_{0НАБ}: 1 – 1,95 ммоль, 2 – 0,79 ммоль

Fig. 1. Change in the number of mmol of NAB (1, 2) during its hydrogenation on skeletal nickel in the aqueous solution of 2-propanol azeotropic composition and their anamorphosis (1', 2') in the linear coordinates of the first-order reaction at T= 288 K, m_{кат}=0.625 g, n_{0НАБ}: 1–1.95 mmol, 2–0.79 mmol

На рис. 2а приведены зависимости, иллюстрирующие количество поглощенного в ходе реакции водорода, и их анаморфозы в линейных координатах уравнения Вант-Гоффа (рис. 2б) при различных начальных количествах гидрируемого соединения.

Для начальных количеств НАБ, равных (0,790±0,005) ммоль и навеске катализатора (0,625±0,005) г на 100 см³ растворителя, обработка

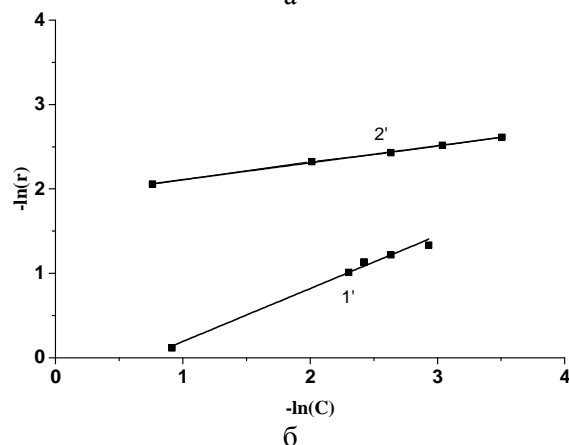
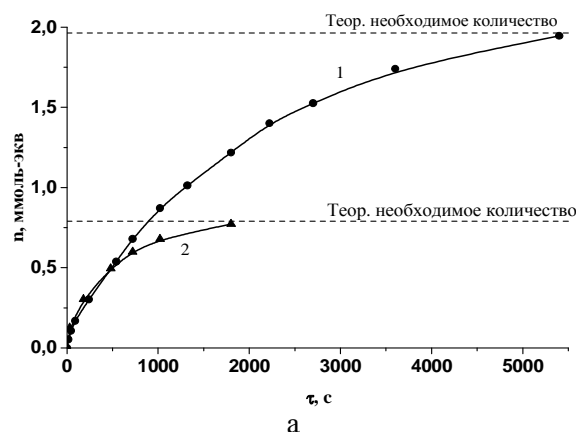


Рис. 2. Зависимости количества поглощенного в реакции водорода при гидрогенизации НАБ на скелетном никеле в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава (1, 2) и их анаморфозы (1', 2') в линейных координатах дифференциального уравнения Вант-Гоффа при T= 288 К, m_{кат}=0,625 г, n_{0НАБ}: 1 – 1,95 ммоль, 2 – 0,79 ммоль

Fig. 2. Dependences of the amounts of hydrogen absorbed in the reaction during the hydrogenation of NAB on skeletal nickel in an aqueous solution of 2-propanol azeotropic composition (1, 2) and their anamorphosis (1', 2') in the linear coordinates of the differential van't Hoff equation at T= 288 K, m_{кат}=0.625 g, n_{0НАБ}: 1–1.95 mmol, 2–0.79 mmol

кинетических кривых в линейных координатах показала, что порядок по НАБ равен первому, а значение константы скорости изучаемой реакции отвечает $(1,82 \pm 0,01) \text{ с}^{-1}$. Коэффициент корреляции при обработке экспериментальных данных не ниже 0,998. При повышении температуры наблюдаемая константа скорости первого порядка возрастает в соответствии с правилом Вант-Гоффа.

Экстраполяция прямой на ось абсцисс отвечает начальной концентрации, равной $(0,790 \pm 0,005)$ ммоль. Таким образом, величина избыточной величины адсорбции НАБ при заданном исходном количестве составляет $[(0,790 \pm 0,005) - (0,281 \pm 0,005)] = 0,509 \pm 0,005$ ммоль на 0,625 г катализатора.

Из уравнения материального баланса при степенях превращения исходного соединения не более 10% рассчитывали количество вещества, находящегося в поверхностном слое, приходящегося на грамм катализатора. Расчет проводили по уравнению:

$$\Gamma_R = \frac{q_R^0 - C_R \cdot V_R - \sum v_i \cdot C_{RH_2} \cdot V_R}{m_k}$$

где q_R^0 – начальное количество гидрируемого соединения в опыте, моль; m_k – масса катализатора, г; V_p – объем растворителя, дм^3 , C_R и C_{RH_2} – текущие концентрации гидрируемого соединения и продуктов реакции, соответственно, v_i – величина, учитывающая стехиометрию реакции гидрогенизации.

Расчет убыли количества НАБ из раствора в начальные моменты времени реакции, рассчитанной по данным материального баланса (15-30 с), дает оценочное значение избыточной величины адсорбции НАБ при данном количестве катализатора, равное $[(0,790 \pm 0,005) - (0,25 \pm 0,01)] = (0,54 \pm 0,01)$ ммоль. Полученная величина хорошо согласуется с приведенной выше, найденной из обработки кинетической кривой, характеризующей убыль НАБ в ходе реакции. Это подтверждает объективность и надежность проведенного эксперимента, а также корректность обработки полученных результатов.

В пересчете на 1 г скелетного никеля средняя избыточная величина адсорбции НАБ будет отвечать $(0,84 \pm 0,01)$ ммоль. Полученное значение величины адсорбции для НАБ согласуется с оценками избыточных величин адсорбции, рассчитанных по экспериментальным данным для различных замещенных нитробензола и продуктов их восстановления [7].

Характерно, что на всем протяжении гидрогенизации количество поглощенного водорода в пределах погрешности определения было достаточным для образования продуктов реакции.

Можно полагать, что даже в начальные моменты времени скорость подвода водорода к поверхности катализатора вполне достаточна для протекания восстановительных процессов в адсорбционном слое [7].

Характер кинетической кривой "*количество поглощенного водорода – время*" при начальном количестве НАБ, равном $(0,790 \pm 0,05)$ ммоль, отвечает зависимостям для большинства замещенных нитро-, нитрозо-, азокси-, азобензолов, приведенным в [7], и отвечающих нулевому порядку по водороду.

Напротив, при введении в реактор количеств НАБ, значительно превышающих предел растворимости – $(1,950 \pm 0,005)$ моль, и количестве катализатора $(0,625 \pm 0,05)$ г наблюдалась разница между числом моль реально поглощенного водорода и необходимого для образования продуктов реакции. Недостаток водорода в начальной фазе реакции (15-45 с) мог достигать 5 см^3 . Известно, что в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава на поверхности используемого количества катализатора может содержаться до $9,8 \text{ см}^3 \text{ H}_2$ или $15,8 \text{ см}^3$ на грамм скелетного никеля [7].

Таким образом, при высоких концентрациях НАБ в растворе на поверхности катализатора может возникать дефицит водорода. Несмотря на то, что скорость образования продуктов реакции, в частности НА и ПК, в этом случае сохранялась достаточно высокой, зависимость "*количество поглощенного водорода – время*" не имела линейного участка при низких степенях превращения исходного соединения, в отличие от гидрогенизации $(0,790 \pm 0,005)$ ммоль НАБ.

Для нахождения порядка реакции по водороду зависимости "*количество поглощенного водорода – время*" обрабатывали в линейных координатах уравнения, отвечающего дифференциальному методу Вант-Гоффа, которые приведены на рис. 2б. При гидрогенизации $(1,950 \pm 0,005)$ ммоль найденный порядок реакции отвечал нецелочисленному значению – $(0,51 \pm 0,01)$, а при $(0,790 \pm 0,005)$ ммоль был близок к нулю – $(0,02 \pm 0,01)$, при коэффициенте корреляции не ниже 0,98.

Расчет убыли количества НАБ из раствора в начальные моменты времени реакции, рассчитанной по данным материального баланса (15-60 с), дает оценочное значение избыточной величины адсорбции НАБ, равной $(1,0 \pm 0,3)$ ммоль. В пересчете на 1 г скелетного никеля средняя избыточная величина адсорбции НАБ будет отвечать $(1,6 \pm 0,05)$ ммоль. Полученное значение величины адсорбции для НАБ в два раза выше, чем при низких концентра-

циях гидрируемого соединения, хотя и не противоречит данным, приведенным в [7]. Увеличение избыточных величин адсорбции при переходе к высоким концентрациям гидрируемого соединения в растворе может свидетельствовать о более плотной упаковке молекул НАБ в поверхностном слое. Не исключено, что при росте адсорбции молекулы НАБ могут переходить из плоскостного расположения к ориентации под некоторым углом относительно поверхности [8,9]. В этом случае азогруппа НАБ может выходить из плоскости и ее превращение становится возможным за счет удара молекул водорода "налетающих" из объема раствора. В пользу данного предположения свидетельствует резкое изменение соотношения

максимальных количеств образующихся ААБ и НА. Так, если при начальном количестве введенного НАБ, равном $(0,790 \pm 0,005)$, соотношение $n_{\text{ААБ}}:n_{\text{НА}} = 1:1$, то при $n_{\text{НАБ}}^0 = (1,950 \pm 0,005)$ оно становится равным 1:10.

Нецелочисленный порядок реакции по водороду при гидрогенизации исходных количествах введенного НАБ выше предела растворимости, с одной стороны может указывать на усиление диффузионного торможения реакции по восстановителю, с другой – рост соотношения количеств образующихся ААБ и НА, может служить косвенным подтверждением смены механизма реакции – адсорбционного механизма Лангмюра-Хиншельвуда на смешанный механизм адсорбционно-ударного типа [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Lauwiner M., Roth R., Rys P.** Reduction of aromatic nitro compounds with hydrazine hydrate in the presence of an iron oxide/hydroxide catalyst. III. The selective reduction of nitro groups in aromatic azo compounds. *Appl. Catalysis A: General*. 1999. 177. P. 9-14. DOI: 10.1016/S0926-860X(98)00247-6.
2. **Baba K., Ono H., Itoh E.** Kinetic Study of Thermal Z to E Isomerization Reactions of Azobenzene and 4-Dimethylamino-4'-nitroazobenzene in Ionic Liquids. *Chem. Eur. J.* 2006. 12. P. 5328 – 5333. DOI: 10.1002/chem.200600081.
3. **Лефедова О.В., Гостикин В.П., Улитин М.В.** Реакционная способность нитро- и азогрупп в жидкофазной гидрогенизации 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола. *Журн. физ. химии*. 2001. Т. 75. № 9. С. 1573–1578.
4. **Lefedova O.V., Nemtseva M.P.** 2-(2-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole and hydrogenation products in polystyrene stabilization. *Rus. J. Appl. Chem.* 2012. V. 85. N 7. P. 1128-1132.
5. **Ворожцов Н.Н.** Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М.: Госхимиздат. 1955. 750 с.
6. **Серета Б.П., Кожемякин Г.Б., Савела К.В., Белоконь Ю.А., Рыжков В.Г., Серета Б.П.** Исследование влияния фазового состава Ni-Al сплавов на физикохимические свойства скелетных никелевых катализаторов. *Металлургия: сб. науч. трудов. Вып. 20.* Запорожье: ЗГИА. 2009. С. 112–117.
7. Теория и практика процессов жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов. Под ред. О.И. Коифмана. М.: КРАСАНД. 2016. 528 с.
8. **Rautanen P.** Liquid Phase Hydrogenation of aromatic compounds on nickel catalyst. PhD Thesis. Finland: Helsinki University of Technology. 2002. 43 p.
9. **Shi Qi-xun, Lv Rong-wen, Zhang Zhu-xia, Zhao De-feng.** Advances in heterogeneous catalytic transfer hydrogenation of aromatic nitro compounds. The Proceedings of the 3-rd international Conference of Functional Molecules. Dalian. 116012. P.R. China. 2006. p. 54-58.

REFERENCES

1. **Lauwiner M., Roth R., Rys P.** Reduction of aromatic nitro compounds with hydrazine hydrate in the presence of an iron oxide/hydroxide catalyst. III. The selective reduction of nitro groups in aromatic azo compounds. *Appl. Catalysis A: General*. 1999. 177. P. 9-14. DOI: 10.1016/S0926-860X(98)00247-6.
2. **Baba K., Ono H., Itoh E.** Kinetic Study of Thermal Z to E Isomerization Reactions of Azobenzene and 4-Dimethylamino-4'-nitroazobenzene in Ionic Liquids. *Chem. Eur. J.* 2006. 12. P. 5328 – 5333. DOI: 10.1002/chem.200600081.
3. **Lefedova O.V., Gostikin V.P., Ulitin M.V.** Reactivity of nitro- and azogroup in liquid-phase hydrogenation of 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene. *Zhurn. Fizich. Khim.* 2001. V. 75. N 9. P. 1573–1578 (in Russian).
4. **Lefedova O.V., Nemtseva M.P.** 2-(2-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole and hydrogenation products in polystyrene stabilization. *Rus. J. Appl. Chem.* 2012. V. 85. N 7. P. 1128-1132. DOI: 10.1134/S1070427212070245.
5. **Vorozhtsov N.N.** Basics of synthesis of intermediates and dyes. М.: Goskhimizdat. 1955. 750 p. (in Russian).
6. **Sereda B.P., Kozhemyakin G.B., V.K. Savela, Belokon Yu.A., Ryzhkov V.G., Sereda B.P.** Study of the influence of the phase composition of Ni-Al alloys physical and chemical properties of skeletal nickel catalysts. *Metallurgy: collection of scientific works. V. 20.* Zaporozhye: Zaporozhye State Academy of Engineering. 2009. P. 112–117 (in Russian).
7. Theory and practice of processes of liquid-phase hydrogenation of substituted nitrobenzenes. Ed. O.I. Koifman. М.: KRASAND. 2016. 528 p. (in Russian).
8. **Rautanen P.** Liquid Phase Hydrogenation of aromatic compounds on nickel catalyst. PhD Thesis. Finland: Helsinki University of Technology. 2002. 43 p.
9. **Shi Qi-xun, Lv Rong-wen, Zhang Zhu-xia, Zhao De-feng.** Advances in heterogeneous catalytic transfer hydrogenation of aromatic nitro compounds. The Proceedings of the 3-rd international Conference of Functional Molecules. Dalian. 116012. P.R. China. 2006. p. 54-58.

Поступила в редакцию 25.12.2017
Принята к опубликованию 30.01.2018

Received 25.12.2017
Accepted 30.01.2018