

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИНЕТИКУ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ 4-НИТРО-2'-ГИДРОКСИ-5'-МЕТИЛАЗОБЕНЗОЛА НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ 2-ПРОПАНОЛА

О.В. Лефедова, А.А. Удальцов, А.В. Белова, Д.А. Филиппов

Ольга Валентиновна Лефедова (ORCID 0000-0001-8385-2732)*, Александр Андреевич Удальцов, Александра Васильевна Белова, Дмитрий Вячеславович Филиппов (ORCID 0000-0001-5296-2883)

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

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

Статья посвящена анализу кинетики гидрогенизации 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола без добавок и с добавками уксусной кислоты и гидроксида натрия. Выяснение влияния состава растворителя на кинетику превращений соединений, содержащих несколько реакционноспособных групп, представляет собой теоретическую и практически значимую задачу. Согласно результатам исследования, при гидрогенизации 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на скелетном никеле введение кислоты или основания в водный раствор 2-пропанола азеотропного состава приводит к изменению соотношения направлений в параллельно-последовательной схеме превращений исходного соединения. При введении уксусной кислоты вклад направления, обусловленного превращением азогруппы, заметно возрастает, в то время как введение гидроксида натрия полностью подавляет этот процесс и присоединение водорода в первой фазе реакции осуществляется исключительно по нитрогруппе в исходном 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензоле. Изменение вкладов направлений, связанных с превращением азо- или нитрогруппы в 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензоле, не может быть обусловлено изменением избыточных величин адсорбции гидрируемого соединения. При изменении величин адсорбции 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола в пределах 30% константы скорости гидрогенизации исходного соединения под влиянием растворителя изменяются более чем в 8 раз. Одной из причин подобного изменения наблюдаемых констант скоростей гидрогенизации 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола может быть изменение соотношения форм водорода, адсорбированного на поверхности катализатора под влиянием растворителя.

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

THE SOLVENT COMPOSITION INFLUENCE ON 4-NITRO-2'-HYDROXY-5'-METHYLAZOBENZENE HYDROGENATION KINETICS ON SKELETAL NICKEL IN 2-PROPANOL AQUEOUS SOLUTIONS

O.V. Lefedova, A.A. Udaltsov, A.V. Belova, D.V. Filippov

Olga V. Lefedova (ORCID 0000-0001-8385-2732)*, Aleksandr A. Udaltsov, Aleksandra V. Belova, Dmitriy V. Filippov (ORCID 0000-0001-5296-2883)

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

E-mail: physchem.606@yandex.ru, filippov@isuct.ru

The article is devoted to the analysis of the kinetics of hydrogenation of 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene on skeletal nickel in aqueous solutions of 2-propanol without additives and with additions of acetic acid and hydroxide. Elucidation of the effect of the solvent composition on the kinetics of transformations of compounds containing several reactive groups is a theoretical

and practically significant problem. According to the data obtained, during the hydrogenation of 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene on skeletal nickel, the introduction of an acid or base into an aqueous solution of 2-propanol of azeotropic composition leads to a change in the ratio of directions in the parallel-sequential scheme of transformations of the starting compound. With the introduction of acetic acid, the contribution of the direction due to the transformation of the azo group noticeably increases, while the introduction of sodium hydroxide completely suppresses this process and the addition of hydrogen in the first phase of the reaction is carried out exclusively at the nitro group in the starting 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene. The change in the contributions of the directions associated with the transformation of the azo or nitro group in 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene cannot be caused by a change in the excess adsorption values of the hydrogenated compound. When the adsorption values of 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene change within 30%, the rate constants of hydrogenation of the starting compound under the influence of the solvent change more than 8 times. One of the reasons for such a change in the observed rate constants for the hydrogenation of 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene may be a change in the ratio of forms of hydrogen adsorbed on the catalyst surface under the influence of a solvent.

Key words: hydrogen, 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, reaction selectivity

Для цитирования:

Лефедова О.В., А.А. Удальцов, Белова А.В., Филиппов Д.А. Влияние состава растворителя на кинетику гидрогенизации 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 11. С. 13–19. DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.6653.

For citation:

Lefedova O.V., Udaltsov A.A., Belova A.V., Filippov D.V. The solvent composition influence on 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene hydrogenation kinetics on skeletal nickel in 2-propanol aqueous solutions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 11. P. 13–19. DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.6653.

В работах [1-3], посвященных гидрогенизации замещенных нитро- и азобензолов на скелетном никеле, отмечается, что введение кислоты или основания в состав водного раствора 2-пропанола приводит к различному изменению скорости превращения азо- и нитрогруппы. В присутствии кислоты скорость гидрирования азогруппы заметно возрастает, в то время как увеличение скорости восстановления нитрогруппы наблюдается при введении основания. С этой точки зрения, изучение кинетики гидрогенизации 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-нитроазобензолам связан с тем, что они являются прекурсорами при получении красителей, стабилизаторов, пигментов, гербицидов и пр. [4-6].

Цель данного исследования – изучение кинетики гидрогенизации 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола азеотропного состава, в том числе с добавкой уксусной кислоты или гидрок-

сида натрия, оценка вкладов параллельных направлений в общую скорость процесса в схеме превращений исходного соединения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрогенизацию 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (4НАБ) проводили в термостатируемом реакторе при атмосферном давлении водорода и интенсивном перемешивании (скорость вращения мешалки 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 4НАБ – $n_{\text{НАБ}}^0 = (0,790 \pm 0,005)$ 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% мас. по стандартной методике [7, 8].

Контроль содержания 4-амино-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (4ААБ), 4-нитроанилина (4НА), 2-амино-4-метилфенола (АМФ) 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.

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 4НАБ и продуктов его восстановления – 4ААБ, 4НА, АМФ в пробах реакционных смесей использовали ВЭЖХ. 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. В качестве неподвижной фазы в анализе исследуемых реакционных систем использовали «Lichrosorb RP-18», а элюента – водные растворы ацетонитрила 70% об. – при анализе 4НАБ и 4ААБ, 30% об. – при анализе 4НА и АМФ. Погрешность в определении концентраций веществ независимо 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 бюксы 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 АМФ и 4НА, содержащимися в пробе гидрогенизата.

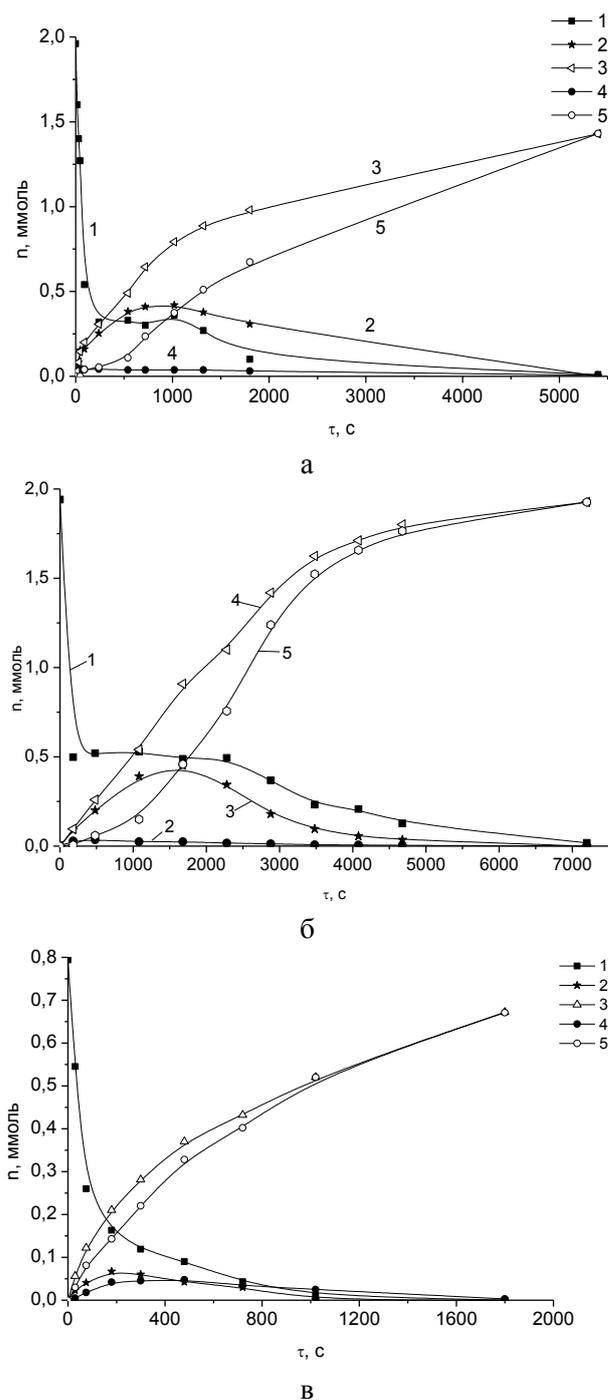


Рис. 1. Изменение количества 4НАБ и продуктов его гидрогенизации на скелетном никеле в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава (а), в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава ($x_2=0,68$) с добавкой CH_3COOH (0,01 М) (б) или с добавкой NaOH (0,01 М) (в) при $T=288$ К, $m_{\text{кат}}=0,63$ г, $n_{\text{НАБ}}^0 = (1,95 \pm 0,01)$ ммоль, $V_{\text{ж.ф.}}=100$ см³, 1–4НАБ, 2–4НА, 3–АМФ, 4–4ААБ, 5–ФДА

Fig. 1. The changes in the 4NAB amount and hydrogenation products on skeletal nickel in an aqueous solution of azeotropic 2-propanol (a), in an aqueous solution of azeotropic 2-propanol ($x_2=0.68$) with the addition of CH_3COOH (0.01 M) (b) or with addition of NaOH (0.01 M) (c) at $T=288$ K, $m_{\text{cat}}=0.63$ g, $n_{\text{NAB}}^0 = (1.95 \pm 0.01)$ mmol, $V_{\text{ph.}}=100$ cm³, 1–4NAB, 2–4NA, 3–AMP, 4–4AAB, 5–FDA

Общее число анализируемых соединений в каждом отдельном опыте составляло не менее 98%, что позволяло делать объективные заключения о стадийности превращения 4НАБ в ходе гидрогенизации и подтверждало высокую надежность полученных результатов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1(а-в) приведены кинетические кривые, иллюстрирующие изменение количеств 4НА, 4ААБ в ходе гидрогенизации 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола в водных растворах 2-пропанола различного состава.

Последовательности изменения максимальных количеств 4НА и 4ААБ в зависимости от состава растворителя имеют антибатный характер и соответствуют следующим рядам для использованных в работе растворителей:

$$C_{\text{НА(max)}}: \text{I} > \text{II} > \text{III}; C_{\text{ААБ(max)}}: \text{III} > \text{II} > \text{I}.$$

Можно констатировать, что вклады параллельных направлений превращения 4НАБ по азо- и нитрогруппе существенно изменяются под влиянием состава растворителя.

В УФ спектрах 4НАБ в водных растворах 2-пропанола с добавкой кислоты (0,01 М) не отмечено заметного смещения максимума поглощения по отношению к спектру, полученному для нейтрального растворителя. Введение основания в количестве 0,01 М NaOH не вызывало батохромного смещения в спектре 4НАБ относительно нейтрального растворителя. Можно полагать, что введение основания не приводило к ионизации молекул 4НАБ и их электронное состояние не претерпевало существенных изменений [9].

В табл. 1 приведены некоторые кинетические параметры гидрогенизации 4НАБ в водных растворах 2-пропанола различного состава.

Таблица 1

Кинетические параметры гидрогенизации 4НАБ на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола различного состава, $n^0_{\text{НАБ}} = (0,79 \pm 0,01)$ ммоль, $m_{\text{кат}} = 0,63$ г, $T = 288$ К
Table 1. Kinetic parameters of 4NAB hydrogenation on skeletal nickel in 2-propanol aqueous solutions of various compositions, $n^0_{\text{NAB}} = (0.79 \pm 0.01)$ mmol, $m_{\text{cat}} = 0.63$ g, $T = 288$ K

Состав растворителя	$k_{\text{НАБ}} \cdot 10^4 \text{c}^{-1}$	$\Gamma_{\text{изб НАБ}}, \text{ммоль}$	$n_{\text{НА}} \cdot 10^2, \text{ммоль}$	$n_{\text{ААБ}} \cdot 10^2, \text{ммоль}$	$n_{\text{НА}}/n_{\text{ААБ}}$	Выход НА, %
1	2	3	4	5	6	7
2-пропанол-вода- H^+ рН = 4,6 (I)	55 ± 5	$0,4 \pm 0,1$	23 ± 2	$3,0 \pm 0,5$	8 : 1	30 ± 2
2-пропанол-вода рН = 8,0 (II)	$20 \pm 2,0$	$0,5 \pm 0,1$	$7,0 \pm 0,5$	$5,0 \pm 1,0$	1,5 : 1	10 ± 1
2-пропанол-вода- OH^- рН = 13,6 (III)	135 ± 15	$0,35 \pm 0,05$	$0,0 \pm 0,5$	$8,0 \pm 1,0$	0 : 1	$0 \pm 0,5$

В столбцах 4 и 5 табл. 1 приведены максимальные количества 4НА и 4ААБ, а в столбце 6 – средние значения соотношений $n_{\text{НА}}/n_{\text{ААБ}}$, отвечающие начальной фазе реакции – до 400 с от начала гидрогенизации.

Значения констант скоростей превращения 4НАБ – столбец 2 табл. 1, рассчитанные обработкой кинетических кривых в линейных координатах реакции первого порядка, резко возрастают при переходе от нейтрального растворителя (II) к водному раствору 2-пропанола с добавкой кислоты (I) и, особенно, гидроксида натрия (III).

Изменение избыточных величин адсорбции 4НАБ, определенное путем экстраполяции линейных зависимостей $\ln C_{\text{НАБ}} = f(\tau)$ на ось ординат и сопоставленные со значениями, найденными из условий материального баланса всех продуктов реакции в начальный момент времени реакции (отбор первой пробы через 30 с от начала гидрогенизации) отвечают обратной последовательности: $\Gamma_{\text{изб}}(\text{III}) < \Gamma_{\text{изб}}(\text{II}) < \Gamma_{\text{изб}}(\text{I})$ – столбец 3 табл. 1. Найденные

значения избыточных величин адсорбции 4НАБ имеют хорошее согласование с величинами избыточных адсорбций других замещенных нитробензолов и продуктов их гидрогенизации [10, 11].

Согласно полученным экспериментальным данным, время достижения максимальной концентрации 4НА возрастает при переходе от водного раствора 2-пропанола с добавкой кислоты (I) к нейтральному растворителю (II). Количество 4НА в растворителе с добавкой гидроксида натрия практически стремится к нулю в течение всего времени гидрогенизации 4НАБ. Следует отметить, что при гидрогенизации 4НАБ в водном растворе 2-пропанола с добавкой кислоты в интервале времени 100-500 с от начала реакции соотношение $n_{\text{НА}}/n_{\text{ААБ}}$ соответствует значению $7,5 \pm 0,5$. Данный факт указывает на то, что идет интенсивное присоединение водорода по азогруппе, в то время как восстановление нитрогруппы в 4НАБ не происходит – накопления 4ААБ в объеме раствора не отмечено. Напротив, в присутствии гидроксида натрия соотношения для

$n_{\text{НА}}/n_{\text{ААБ}}$ стремится к нулю, поэтому можно констатировать, что присоединение водорода происходит исключительно по нитрогруппе 4НАБ, в дальнейшем образование АМФ и ФДА обусловлено гидрированием азогруппы в 4ААБ и соответствует стехиометрии реакции. Соотношение образующихся количеств АМФ и ФДА в этом случае остается постоянным и равным единице. Соотношение количеств 4НА и 4ААБ является важным показателем, определяющим вклад отдельных направлений в схеме превращения 4НАБ. Так, соотношение максимальных количеств 4НА и 4ААБ для водных растворов 2-пропанола различного состава отвечает их изменению – столбец 6 табл. 1 и следующей последовательности: (I) > (II) > (III).

Анализ значений наблюдаемых констант скорости и избыточных величин адсорбции 4НАБ для рассматриваемых растворителей показывает отсутствие прямой корреляции между данными величинами. Таким образом, полученные значения констант скоростей гидрогенизации 4НАБ при одинаковой его начальной концентрации и количестве катализатора не может быть связано с изменением величин адсорбции гидрируемого соединения.

Характер изменения скоростей превращения нитро- и азогруппы в 4НАБ в присутствии кислоты или основания не противоречит ранее полученным результатам для гидрогенизации индивидуальных соединений, содержащих нитро- и азогруппу [12-14].

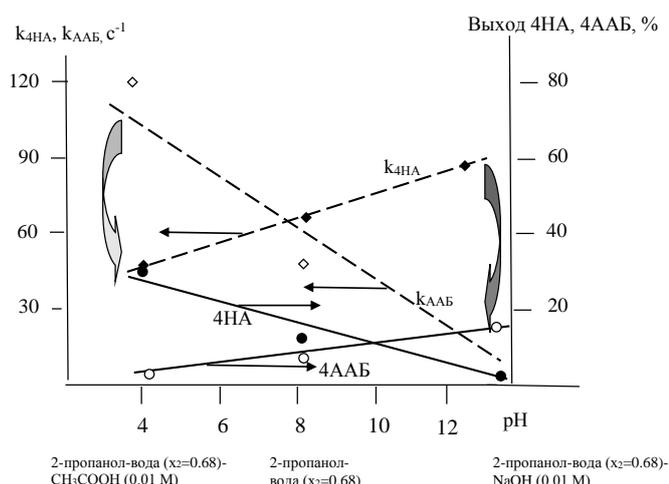


Рис. 2. Зависимость констант превращений 4НА (1) и ААБ (2), выхода 4НА (3) и 4ААБ (4), образующихся при гидрогенизации 4НАБ от pH водного раствора 2-пропанола азеотропного состава ($x_2=0,68$), ($g_{4\text{НАБ}}=0,79$ ммоль)

Fig. 2. The conversion constants of 4NA (1) and AAB (2) dependence, the 4NA yield (3) and 4AAB (4), formed during the 4NAB hydrogenation on the pH of 2-propanol aqueous solution of azeotropic composition ($x_2=0,68$), ($g_{4\text{НАБ}}=0,79$)

Таблица 2

Вклады параллельных направлений в общей схеме превращений 4НАБ при гидрогенизации на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола различного состава, $n_{\text{НАБ}}^0 = (0,79 \pm 0,01)$ ммоль, $m_{\text{кат}} = 0,63$ г, $T = 288$ К

Table 2. Contributions of parallel directions in the general scheme of 4NAB transformations during hydrogenation on skeletal nickel in 2-propanol of various compositions aqueous solutions, $n_{\text{НАБ}}^0 = (0.79 \pm 0.01)$ mmol, $m_{\text{cat}} = 0.63$ g, $T = 288$ K

Состав растворителя	Вклады направлений, отвечающих превращению азо- и нитрогруппы в НАБ, %
2-пропанол-вода- H^+ pH = 4,6 (I)	(85 ± 5) : (15 ± 5)
2-пропанол-вода pH = 8,0 (II)	(65 ± 5) : (35 ± 5)
2-пропанол-вода- OH^- pH = 13,6 (III)	(2 ± 2) : (98 ± 2)

На рис. 2 приведены зависимости констант скоростей гидрогенизации 4-нитроанилина, 4-аминоазобензола и 4НАБ от pH используемых в работе водных растворов 2-пропанола.

Приведенные зависимости свидетельствуют о том, что рост константы скорости превращения 4НАБ в присутствии кислоты будет связан с большим задействованием азогруппы, а в присутствии гидроксида натрия – с превращением нитрогруппы. Вклады направлений в общей схеме превращений 4НАБ, обусловленные, соответственно, превращением азо- и нитрогруппы для рассмотренных составов растворителей, отвечают значениям, приведенным в табл. 2.

В работах [15-20] отмечалось, что слабосвязанные молекулярные формы адсорбированного водорода наиболее активны в гидрировании двойных связей, в то время как для восстановления нитрогруппы более предпочтительны его прочносвязанные атомарные формы. Зависимости содержания слабосвязанной формы адсорбированного водорода – $\text{H}_2^{\delta+}$ (α) и доли прочно- и среднесвязанных форм – $\text{H}^{\delta+}$, $\text{H}^{\delta-}$ и H ($\beta+\gamma$), рассчитанных по данным [15-18] для водных растворов с различным pH, приведены на рис. 3.

Можно констатировать, что наблюдается хорошая корреляция между изменением количества форм адсорбированного водорода, константами скоростей гидрогенизации индивидуальных

азо- и нитробензолов – рис. 2 и 3, а также максимальным содержанием 4НА и 4ААБ – рис. 1 – в зависимости от pH растворителя. Это не противоречит положению о причине изменения наблюдаемых констант скоростей гидрогенизации 4НАБ, связанной с изменением реакционной способности водорода, а не величинами адсорбции гидрируемого соединения при варьировании состава растворителя.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

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. *Rus. J. Phys. Chem. A.* 2012. V. 86. N 1. P. 32-35. DOI: 10.1134/S0036024412010207.
2. Romanenko Yu.E., Merkin A.A., Lefedova O.V. Kinetics and models of hydrogenation of nitrobenzene and nitrozobenzene on nickel catalyst in aqueous 2-propanol solutions. *Kinetics Catal.* 2016. V. 57. N 2. P. 206-210. DOI: 10.1134/S0023158416020117.
3. Nguyen Thi Thu Ha, Lefedova O.V., Merkin A.A. Features of the Kinetics of 4-Nitroaniline and Azoxybenzene Hydrogenation in 2-Propanol Aqueous Solutions. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 87. N 4. P. 571-575. DOI: 10.1134/S0036024413040195.
4. Bae J.W., Cho Y.J., Lee S.H., Yoon C.M. Chemoselective reduction of nitroaromatics to anilines using decaborane in methanol. *Tetrahedron Lett.* 2000. V. 41. N 2. P. 175-177. DOI: 10.1016/S0040-4039(99)02048-1.
5. Junge K., Wendt B., Shaikh N., Beller M. Iron-catalyzed selective reduction of nitroarenes to anilines using organosilanes. *Chem. Commun.* 2010. V. 46. P. 1769-1771. DOI: 10.1039/b924228g.
6. Liu G.B., Zhao H.Y., Yang H.J., Gao X., Li M.K., Thiemann T. Preparation of 2-Aryl-2H-benzotriazoles by Zink-Mediated Reductive Cyclization of o-Nitrophenylazophenols in Aqueous Media without the Use of Organic Solvents. *Adv. Synth. Catal.* 2007. V. 349. P. 1637-1640. DOI: 10.1002/adsc.200700018.
7. Osadchaya T.Y., Afineevsky A.V., Prozorov D.A. Composition and structure of pyrophoric nickel catalysts according to X-ray spectroscopy data. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 91. N 1. P. 34-39. DOI: 10.1134/S0036024417010204.
8. Rodella C.B. Textural and structural analyses of industrial Raney nickel catalyst. *Indust. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47. N 22. P. 8612-8618. DOI: 10.1021/ie800543t.

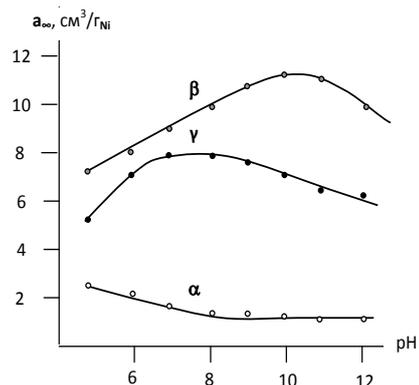


Рис. 3. Зависимость предельных величин адсорбции форм водорода, связанных активными центрами поверхности скелетного никеля от pH водного раствора: 1 - α - слабосвязанная, 2 - γ - среднесвязанная, 3 - β - прочносвязанная формы адсорбированного водорода

Fig. 3. The dependence of the limiting values of adsorption of hydrogen forms bound by skeletal nickel surface active centers on the pH of the aqueous solution: 1-α - weakly bound, 2 - γ - medium-bound, 3 - β - strongly bound forms of adsorbed hydrogen

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. *Rus. J. Phys. Chem. A.* 2012. V. 86. N 1. P. 32-35. DOI: 10.1134/S0036024412010207.
2. Romanenko Yu.E., Merkin A.A., Lefedova O.V. Kinetics and models of hydrogenation of nitrobenzene and nitrozobenzene on nickel catalyst in aqueous 2-propanol solutions. *Kinetics Catal.* 2016. V. 57. N 2. P. 206-210. DOI: 10.1134/S0023158416020117.
3. Nguyen Thi Thu Ha, Lefedova O.V., Merkin A.A. Features of the Kinetics of 4-Nitroaniline and Azoxybenzene Hydrogenation in 2-Propanol Aqueous Solutions. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 87. N 4. P. 571-575. DOI: 10.1134/S0036024413040195.
4. Bae J.W., Cho Y.J., Lee S.H., Yoon C.M. Chemoselective reduction of nitroaromatics to anilines using decaborane in methanol. *Tetrahedron Lett.* 2000. V. 41. N 2. P. 175-177. DOI: 10.1016/S0040-4039(99)02048-1.
5. Junge K., Wendt B., Shaikh N., Beller M. Iron-catalyzed selective reduction of nitroarenes to anilines using organosilanes. *Chem. Commun.* 2010. V. 46. P. 1769-1771. DOI: 10.1039/b924228g.
6. Liu G.B., Zhao H.Y., Yang H.J., Gao X., Li M.K., Thiemann T. Preparation of 2-Aryl-2H-benzotriazoles by Zink-Mediated Reductive Cyclization of o-Nitrophenylazophenols in Aqueous Media without the Use of Organic Solvents. *Adv. Synth. Catal.* 2007. V. 349. P. 1637-1640. DOI: 10.1002/adsc.200700018.
7. Osadchaya T.Y., Afineevsky A.V., Prozorov D.A. Composition and structure of pyrophoric nickel catalysts according to X-ray spectroscopy data. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 91. N 1. P. 34-39. DOI: 10.1134/S0036024417010204.
8. Rodella C.B. Textural and structural analyses of industrial Raney nickel catalyst. *Indust. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47. N 22. P. 8612-8618. DOI: 10.1021/ie800543t.

9. **Нуреев Р.М., Комаров А.А., Лefeldova O.V., 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.
10. **Romanenko Yu.E., Merkin A.A., Komarov A.A., Lefedova O.V.** Kinetics and models of hydrogenation of phenylhydroxylamin and asobenzene on nickel catalyst in aqueous 2-propanol solutions. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2014. V. 88. N 8. P. 1323-1328. DOI: 10.1134/S0036024414080251.
11. Теория и практика процессов жидкофазного гидрирования замещенного нитробензола. М.: КРАСАНД. 2016. С. 528.
12. **Хоанг Ан, Калашникова В.А., Филиппов Д.В., Лefeldova O.V.** 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. DOI: 10.6060/ivkkt201861008.5752.
13. **Хоанг Ан, Калашникова В.А., Лefeldova O.V.** 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.
14. **Хоанг Ан, Белова А.В., Лefeldova O.V., Латыпова А.Р., Филиппов Д.В.** Гидрогенизация замещенных нитро-, азобензолов, их смеси и замещенного нитроазобензола на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 3. С. 50-55.
15. **Филиппов Д.В., Улитин М.В., Барбов А.В.** Влияние pH на равновесие адсорбции индивидуальных форм водорода в поверхностных слоях никелевых катализаторов в системе этанол-вода. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2006. Т. 49. Вып. 9. С. 28-30.
16. **Филиппов Д.В., Улитин М.В., Меркин А.А.** Термодинамика процессов, протекающих в поверхностных слоях скелетного никеля в бинарных растворителях этанол-вода с участием индивидуальных форм водорода. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2008. Т. 50. Вып. 3. С. 48-51.
17. **Barbov A.V., Merkin A.A., Shepelev M.V., Ulitin M.V.** On the possibility of regulating the hydrogen adsorption on skeletal nickel by the solvent action. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2014. V. 88. N 12. P. 1992-1998. DOI: 10.1134/S0036024414120036.
18. **Loginov S.A., Ulitin M.V., Barbov A.V.** Thermodynamics of Hydrogen Adsorption on Porous Nickel in Aqueous Solution. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2003. V. 77. N 1. P. 37-41.
19. **Kresse G., Hafner J.** First-principles study of the adsorption of atomic H on Ni (111), (100) and (110). *Surface Sci.* 2000. V. 459. N 3. P. 287-302. DOI: 10.1016/S0039-6028(00)00457-X.
20. **Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E.** Various forms of adsorbed hydrogen and their role in the hydrogen evolution reaction and hydrogenation of metallic phases in electrolyte solutions. *Protect. Metals*. 2007. V. 43. N 7. P. 628-636. DOI: 10.1134/S003317320707003X.
9. **Nureev R.M., Komarov A.A., Lefedova O.V., Ulitin M.V.** Solvation and rate of the hydrogenation reaction of 4-nitroaniline in aqueous-organic media on a nickel catalyst. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2010. V. 53. N 4. P. 15-19 (in Russian).
10. **Romanenko Yu.E., Merkin A.A., Komarov A.A., Lefedova O.V.** Kinetics and models of hydrogenation of phenylhydroxylamin and asobenzene on nickel catalyst in aqueous 2-propanol solutions. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2014. V. 88. N 8. P. 1323-1328. DOI: 10.1134/S0036024414080251.
11. Theory and practice of the substituted nitrobenzenes liquid-phase hydrogenation processes. М.: KRASAND. 2016. P. 528. (in Russian).
12. **Hoang An, Kalashnikova V.A., Filippov D.V., Lefedova O.V.** Effect of sodium hydroxide additives on the kinetics of hydrogenation of 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene on skeletal nickel in an aqueous solution of 2-propanol. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 8. P. 66-72 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt201861008.5752.
13. **Hoang An, 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. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 3. P. 10-15 (in Russian).
14. **Hoang An, Belova A.V., Lefedova O.V., Latypova A.R., Filippov D.V.** Hydrogenation of substituted nitro-, azobenzenes, their mixtures and substituted nitroazobenzene on skeletal nickel in aqueous solutions of 2-propanol. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 3. P. 50-55 (in Russian).
15. **Filippov D.V., Ulitin M.V., Barbov A.V.** Effect of pH on the adsorption equilibrium of hydrogen individual forms in the nickel catalysts surface layers in the ethanol-water system. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2006. V. 49. N 9. P. 28-30 (in Russian).
16. **Filippov D.V., Ulitin M.V., Merkin A.A.** Thermodynamics of processes occurring in the skeletal nickel surface layers in ethanol-water binary solvents with the participation of hydrogen individual forms. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2008. V. 50. N 3. P. 48-51 (in Russian).
17. **Barbov A.V., Merkin A.A., Shepelev M.V., Ulitin M.V.** On the possibility of regulating the hydrogen adsorption on skeletal nickel by the solvent action. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2014. V. 88. N 12. P. 1992-1998. DOI: 10.1134/S0036024414120036.
18. **Loginov S.A., Ulitin M.V., Barbov A.V.** Thermodynamics of Hydrogen Adsorption on Porous Nickel from Aqueous Solution. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2003. V. 77. N 1. P. 37-41.
19. **Kresse G., Hafner J.** First-principles study of the adsorption of atomic H on Ni (111), (100) and (110). *Surface Sci.* 2000. V. 459. N 3. P. 287-302. DOI: 10.1016/S0039-6028(00)00457-X.
20. **Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E.** Various forms of adsorbed hydrogen and their role in the hydrogen evolution reaction and hydrogenation of metallic phases in electrolyte solutions. *Protect. Metals*. 2007. V. 43. N 7. P. 628-636. DOI: 10.1134/S003317320707003X.

Поступила в редакцию 27.04.2022

Принята к опубликованию 01.07.2022

Received 27.04.2022

Accepted 01.07.2022