

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ И ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ 2-НИТРОАЗОБЕНЗОЛОВ НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕ**О.В. Лефедова, М.П. Немцева, Н.Ю. Шаронов**

Ольга Валентиновна Лефедова (ORCID 0000-0001-8385-2732)*, Марина Павловна Немцева (ORCID 0000-0001-9373-0456), Николай Юрьевич Шаронов (ORCID 0000-0003-2664-6654)

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

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

Выяснение причин и характера влияния природы заместителя и состава растворителя на кинетические особенности и селективность жидкофазной каталитической гидрогенизации соединений, содержащих несколько реакционноспособных групп, представляет собой теоретическую и практически значимую задачу. В представленной работе был исследован процесс гидрогенизации производных 2-нитроазобензолов с различными заместителями с целью получения соответствующих бензотриазолов на скелетном никелевом катализаторе в нейтральном водном растворе 2-пропанола азеотропного состава, а также в присутствии уксусной кислоты или гидроксида натрия. Согласно полученным данным, определяющее влияние на селективность этого процесса оказывает состав растворителя. Превращение азо- и нитрогруппы, входящих в состав исходного соединения, протекает в параллельных стадиях, и введение кислотных или основных добавок приводит к изменению соотношения скоростей этих стадий. Соответственно, изменяется селективность гидрогенизации производных 2-нитроазобензолов по продуктам реакции, содержащим триазольный цикл, в частности, по N-оксидам замещенных бензотриазолов, и по нитрогидразосоединениям. Наибольшее влияние природы заместителя на селективность гидрогенизации в растворителе любого состава проявляется для той группы, скорость превращения которой в данной среде выше. В присутствии кислоты варьирование заместителя сильнее отражается на скорости гидрогенизации азо-, а в присутствии основания – нитрогруппы. Было установлено, что изменение скорости превращения обеих реакционноспособных групп согласуется со значениями константы Гаммета. Электроноакцепторный заместитель оказывает дезактивирующее действие на скорость превращения как нитро-, так и азогруппы. Для повышения селективности гидрогенизации замещенных 2-нитроазобензолов по отношению к соединениям, содержащим триазольный цикл, рекомендуется вводить основание в состав водного раствора 2-пропанола.

Ключевые слова: каталитическая гидрогенизация, скелетный никель, замещенные 2-нитро-2'-гидроксиазобензолы, 2-пропанол, уксусная кислота, гидроксид натрия, скорость, константа скорости, кинетические кривые, селективность

SOLVENT AND SUBSTITUENT NATURE EFFECT ON THE 2-NITROAZOBENZENES HYDROGENATION SELECTIVITY ON SKELETAL NICKEL**O.V. Lefedova, M.P. Nemtseva, N.Yu. Sharonov**

Olga V. Lefedova (ORCID 0000-0001-8385-2732) *, Marina P. Nemtseva (ORCID 0000-0001-9373-0456), Nikolai Yu. Sharonov (ORCID 0000-0003-2664-6654)

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

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

The elucidation of the reasons and character of the influence of nature substituent and solvent composition on the kinetic features and selectivity of liquid-phase catalytic hydrogenation of compounds containing several reactive capable groups is a theoretical and practically significant task. In the presented work the process of 2-nitroazobenzene derivatives hydrogenation with various substituents was investigated in order to obtain the corresponding benzotriazoles on a skeletal nickel catalyst in a neutral azeotropic aqueous solution of 2-propanol, and in the presence of acetic acid or sodium hydroxide. According to the data obtained, the solvent composition has a decisive influence on the selectivity of this process. The transformation of azo- and nitro groups, included in the initial compound, proceeds in parallel stages, and the introduction of acidic or basic additives leads to a change in the rate ratio of these stages. Appropriately, selectivity of 2-nitroazobenzene derivatives hydrogenation changes with respect to reaction products containing a triazole ring, in particular, with respect to N-oxides of substituted benzotriazoles, and also with respect to nitrohydrazo compounds. The greatest influence of substituent nature on the hydrogenation selectivity in a solvent with any composition is manifested for the group whose transformation rate in a given medium is higher. In the presence of acid the substituent variation is more strongly reflected in the hydrogenation rate of azo group, and in the basic medium – of nitro group. It was found that the change in the transformation rate of both reactive capable groups corresponds to the Hammett constant alteration. The electron acceptor substituent has a deactivating effect on the transformation rate of nitro as well azo group. To increase the selectivity of substituted 2-nitroazobenzenes hydrogenation with respect to compounds containing a triazole ring, it is recommended to introduce a base into the aqueous solution of 2-propanol.

Key words: hydrogenation, skeleton nickel, 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene, 2-nitro-2'-hydroxy-5'-(1,1'-tetramethylbutyl)-azobenzene, 2-nitro-2'-hydroxy-5'-carboxyazobenzene, 2-propanol, acetic acid, sodium hydroxide, kinetic curves, rate, rate constant, reaction selectivity

Для цитирования:

Лефедова О.В., Немцева М.П., Шаронов Н.Ю. Влияние природы растворителя и заместителя на селективность гидрогенизации 2-нитроазобензолов на скелетном никеле. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 5. С. 110–119. DOI: 10.6060/ivkkt.20236605.6772.

For citation:

Lefedova O.V., Nemtzeva M.P., Sharonov N.Yu. Solvent and substituent nature effect on the 2-nitroazobenzenes hydrogenation selectivity on skeletal nickel. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 5. P. 110–119. DOI: 10.6060/ivkkt.20236605.6772.

ВВЕДЕНИЕ

В работах, 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 нитрогрупп. В присутствии кислоты, как правило, гидрирование азогруппы ускоряется, в то время как увеличение скорости восстановления нитрогруппы наблюдается при введении основания [1-7]. С этой точки зрения, исследование кинетики гидрогенизации соединений, имеющих обе реакционноспособные группы, например, замещенных 2-нитроазобензолов (2НАБ), и оценка селективности реакции по отношению к промежуточным продуктам превращения нитро- и азогрупп, в том числе содержащим триазольный цикл [8-10], представляет научный интерес. Практическая значимость данного процесса обусловлена тем, что продукты гидрогенизации 2НАБ являются

исходными соединениями при получении циклических соединений различного строения, фотостабилизаторов полимерных материалов, ингибиторов коррозии, гербицидов и пр. [11, 12].

Последовательность превращения 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (2НАБМ) и 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (4НАБМ), т.е. *ortho*- и *para*-изомеров замещенных нитроазобензолов, в условиях жидкофазной гидрогенизации на скелетном никеле обсуждалась ранее в ряде работ [4-10, 13, 14]. Было установлено, что в водных растворах алифатических спиртов превращение производных обоих изомеров протекает по двум параллельным направлениям, но есть существенные отличия. Так, при использовании 4НАБМ происходит образование 4-нитроанилина (4НА), 1,4-дифениламина и 4-амино-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (4ААБМ) [6, 7, 13, 14]. При гидрогенизации 2НАБМ, образуется большее число промежуточных продуктов, что связано с особенностью строения молекулы

последнего. На стадии присоединения к 2НАБМ 1 моль водорода, последний образует адсорбционный комплекс ассоциативного типа одновременно с нитро- и азогруппой. При отрыве молекулы воды от такого поверхностного комплекса происходит замыкание триазольного цикла с образованием N-оксида 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазола (2НОМ) [8-10]. Следует подчеркнуть, что особенностью гидрогенизации 2НАБМ является также и то, что в ходе процесса реализуется протекание каталитических стадий не только гетерогенного, но и гомогенного типа. Образующийся в результате присоединения водорода к азогруппе 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилгидразобензол (2НГБМ) может подвергаться триазольной циклизации в объеме раствора с образованием 2НОМ. Скорость этой стадии значительно возрастает с увеличением pH растворителя [9, 10]. При гидрогенизации 2НАБМ также образуются 2-нитроанилин, 1,2-дифениламин, 2-амино-2'-гидрокси-5'-метилазобензол, 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазол, следует подчеркнуть, что 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазол является целевым продуктом реакции.

Цель исследования – анализ влияния электронодонорных (ЭД) и электроноакцепторных (ЭА) заместителей на селективность и кинетические закономерности гидрогенизации 2НАБ на скелетном никеле как в нейтральном водном растворе 2-пропанола, так и с добавкой уксусной кислоты или гидроксида натрия, а также оценка вклада параллельных стадий гидрогенизации азо- и нитрогрупп в общей схеме превращений 2НАБ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Гидрогенизацию замещенных 2НАБ проводили в термостатируемом реакторе при температуре 274 ± 1 К с системой непрерывной подачи водорода при атмосферном давлении. Расход водорода в ходе реакции фиксировали с помощью системы газовых бюреток. Интенсивное перемешивание 100 см^3 жидкой фазы (3200 об/мин) обеспечило исключение влияния внешнего массопереноса на кинетические параметры реакции. В качестве растворителей использовали водный раствор 2-пропанола азеотропного состава ($x_2 = 0,68$ м.д.) без добавок (растворитель I) и с добавкой уксусной кислоты (0,17 М) (растворитель II) или гидроксида натрия (0,0125 М) (растворитель III). В реактор вносили $0,31 \pm 0,01$ г скелетного никелевого катализатора и $3,85 \pm 0,05$ ммоль замещенного 2НАБ. Проведение эксперимента в указанных условиях позволило определять скорости реакции с погрешностью не более 5%.

В качестве исходных соединений использовали 2НАБМ, 2-нитро-2'-гидрокси-5'-(1,1'-тетраметилбутил)-азобензол (2НАБТМ) и 2-нитро-2'-гидрокси-5'-карбок시아зобензол (2НАБК), которые были синтезированы на производственной фирме «Барва». С целью очистки эти соединения переосаждали из ДМФА и перекристаллизовывали из 2-пропанола. Строение указанных замещенных 2НАБ подтверждали с помощью элементного анализа, ЯМР-спектроскопии (спектрофотометр высокого разрешения DS-587 «Tesla»), ИК-спектроскопии (спектрометр ИК-Фурье с приставкой диффузионного отражения Tensor 27 Bruker Optics) и масс-спектрометрии (QMS 403 C Aeolos «Netzsch»).

Скелетный никелевый катализатор (никель Ренея) получали выщелачиванием никель-алюминиевого сплава с массовым соотношением компонентов Ni:Al:Fe – 50:48,8:0,2 по стандартной методике [15]. Структура и свойства скелетных никелевых катализаторов описаны в работе [16].

Для определения содержания исходных соединений и продуктов гидрогенизации в ходе процесса отбирали пробы реакционной массы, которые анализировали с помощью тонкослойной хроматографии в сочетании со спектрофотометрическим методом. Восходящую тонкослойную хроматографию проводили на пластинках «Silufol-254» с использованием в качестве элюента смеси толуол–этилацетат в равном объемном соотношении и оксидов азота или паров аммиака как проявителя. Идентификацию продуктов проводили сопоставлением рабочих хроматограмм с хроматограммами индивидуальных веществ свидетелей. После хроматографирования определенного объема пробы гидрогенизата пятно, соответствующее конкретному соединению, смывали с пластинки 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 менее $(1 \div 3) \cdot 10^{-5}$ М. Погрешность спектрального определения концентраций соединений не превышала $3 \div 5\%$ от измеряемой величины.

Для оценки объективности проведения количественного анализа проб гидрогенизата сравнивали общее количество продуктов реакции с количеством прореагировавшего 2НАБ. Разница в данных величинах, как в начальные моменты реакции, так и по ее завершению не превышала 0,2 ммоль, что отвечало значениям величин адсорбции нитросоединений или продуктов их восстановления на катализаторе [2, 8, 10]. Число анализируемых соединений в каждом эксперименте составляло не

менее 92% от общего числа возможных промежуточных и конечных продуктов реакции. Это позволило сделать объективное заключение о стадийности превращения замещенных 2НАБ в условиях гидрогенизации и свидетельствовало о высокой надежности полученных результатов. Об изменении направления протекания реакции, т.е. о ее селективности, судили, сопоставляя максимальное содержание того или иного промежуточного продукта реакции ($n_{(max)}$, ммоль), которое наблюдалось в ходе гидрогенизации 2НАБ с различными заместителями и в различных средах. Для оценки соотношения вкладов параллельных направлений в общей схеме превращений замещенных 2-нитроазобензолов в текст введен показатель ($n_{НО}/n_{НГБ}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим влияние состава растворителя на селективность на примере гидрогенизации 2НАБМ. На рис. 1 приведены зависимости, иллюстрирующие изменение содержания 2НОМ и 2НГБМ в ходе реакции в различных средах.

Установлено, что в водном растворе 2-пропанола максимальное количество образующихся 2НОМ (кривая 1а-I) и 2НГБМ (кривая 1б-I) практически одинаковы – 1,5 ммоль и 1,8 ммоль, соответственно. Эти результаты согласуются с положением о близости реакционной способности по отношению к водороду как нитро-, так и азогруппы в нейтральной среде [2, 4, 5, 10, 17]. Авторами работы [14, 18] отмечается, что замещенные нитроазобензолы полностью компланарны, поэтому можно полагать, что нитро- и азогруппы в молекуле станут равнодоступными для восстановления адсорбированным на поверхности катализатора водородом. Состояние молекулы 2НАБМ может отвечать нескольким таутомерным формам. Согласно квантово-химическим расчетам, наиболее вероятен изомер, отвечающий компланарной форме с сохранением внутримолекулярной водородной связи между атомом водорода гидроксигруппы и β -атомом азота азогруппы [18, 19]. Поэтому, как и отмечалось выше, нитро- и азогруппы становятся равнодоступными для атаки водородом в условиях гидрогенизации как 2НАБМ, так и 4НАБМ.

В присутствии кислоты максимальное количество 2НГБМ (кривая 1б-II) заметно больше, чем 2НОМ (кривая 1а-II). Как отмечалось ранее, при введении в состав растворителя добавок кислоты скорость взаимодействия водорода с азогруппой возрастает в большей степени, чем с нитрогруппой [1-3, 7]. По-видимому, это способствует

увеличению вклада стадии превращения 2НАБМ, приводящей к образованию 2НГБМ, скорость триазольной циклизации которого до 2НОМ в кислой среде крайне мала [9, 11].

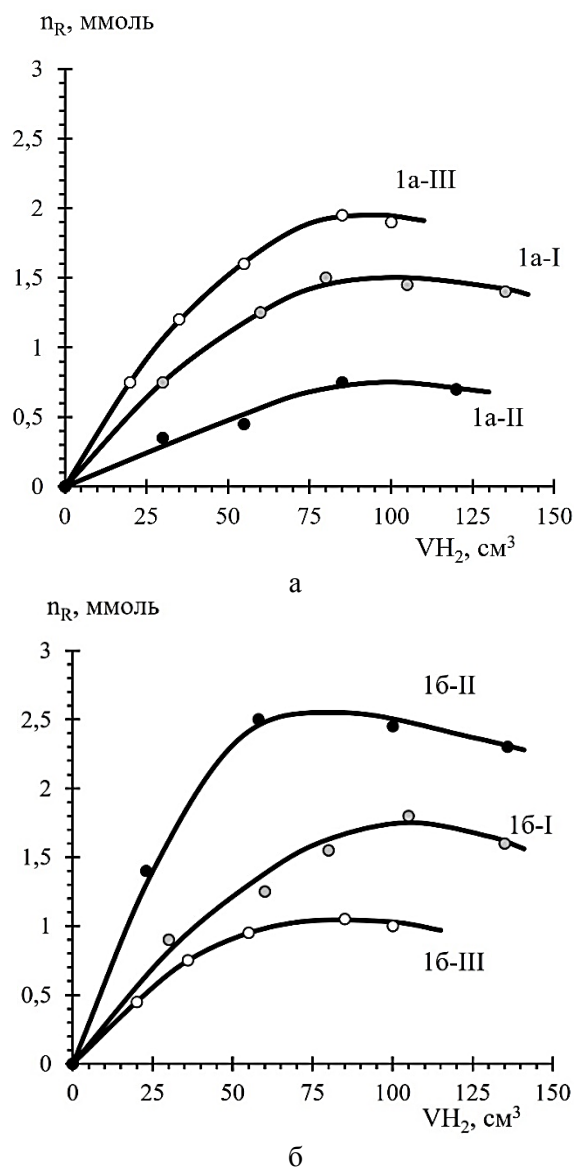


Рис. 1. Зависимость количества 2НОМ (а) и 2НГБМ (б) от объема поглощенного водорода при гидрогенизации 2НАБМ ($\circ - 1$) в водном растворе 2-пропанола: I – без добавок (серые точки), II – с добавкой кислоты (черные точки), III – с добавкой гидроксида натрия (белые точки)

Fig. 1. Dependence of the amount of 2NOM (a) and 2NGBM (б) on the volume of absorbed hydrogen during the hydrogenation of 2NABM ($\circ - 1$) in aqueous solution of 2-propanol: I - with the addition of acid (black dots), II - without additives (gray dots), III - with the addition of sodium hydroxide (white dots)

При переходе к жидкой фазе с добавкой гидроксида натрия (растворитель III), напротив, количество 2НОМ (кривая 1б-III) резко возрастает, а 2НГБМ – резко снижается (кривая 1а-III). Это свя-

зано с увеличением скорости взаимодействия нитрогруппы с водородом, а значит и с ростом вклада направления, связанного с ее превращением, в общей схеме гидрогенизации 2НАБМ. Кроме того, в присутствии основания значительно ускоряется циклизация 2НГБМ до 2НОМ в объеме раствора [9, 10].

Следует отметить, что образование промежуточных соединений конденсационного типа – азо- и азоксиазосоединений характерно для жидкофазной гидрогенизации нитробензолов. Авторами работы [20] показано, что при каталитическом восстановлении нитробензола в метаноле на Pt/C при увеличении концентрации гидроксида натрия с 1% до 3,23% максимальный выход азоксибензола возрастает с 40 до 60%. Доказано, что образование азоксибензола при восстановлении нитробензолов возможно при образовании полугидрированных форм промежуточных соединений [21].

Вновь полученные данные хорошо согласуются с ранее высказанным нами предположением, приведенном в работах [5, 8, 10] о том, что более высокий выход 2НОМ наблюдается в случае, когда скорость присоединения водорода по нитрогруппе выше, чем по азогруппе. Кинетические исследования гидрогенизации 4НАБМ в водном растворе 2-пропанола показали, что введение кислоты в состав водного раствора 2-пропанола приводит к росту содержания продуктов гидрирования азогруппы по сравнению с данным растворителем без добавок. В присутствии гидроксида натрия, напротив, возможность присоединения водорода по азогруппе подавляется.

Получена представленная ниже зависимость максимального количества 4НА ($n_{НА}$) и 4ААБМ ($n_{ААБМ}$) от состава среды [5-8]:

$$n_{НА} III > n_{НА} I > n_{НА} II; n_{ААБМ} III > n_{ААБМ} I > n_{ААБМ} II.$$

Очевидно, что влияние добавок кислоты и основания на скорость гидрогенизации нитро- и азогруппы носит антибатный характер. Изменяются и вклады параллельных направлений в общей схеме превращений 4НАБМ, связанных с нитро- ($n_{НО}$) и азогруппой ($n_{НГБ}$).

По данным [9, 10] зависимость соотношения ($n_{НО}/n_{НГБ}$) от растворителя описывается следующей последовательностью:

$$(n_{НО}/n_{НГБ}) III > (n_{НО}/n_{НГБ}) I > (n_{НО}/n_{НГБ}) II.$$

Согласно приведенной последовательности, присутствие основания в составе растворителя приводит к возрастанию вклада направления, связанного с превращением нитрогруппы, в то время как присутствие кислоты способствует присоединению водорода по азогруппе при гидрогенизации замещенного 2НАБ.

С целью оценки влияния природы заместителя в *para*-положении к гидроксигруппе на селективность гидрогенизации в качестве исходных соединений были использованы 2НАБ с метильной, 1,1'-тетраметилбутильной и карбоксильной группами. Согласно представленным на рис. 2 экспериментальным данным, при проведении процесса в водном растворе 2-пропанола (растворитель I) природа заместителя действительно оказывает влияние на содержание основных промежуточных продуктов гидрогенизации.

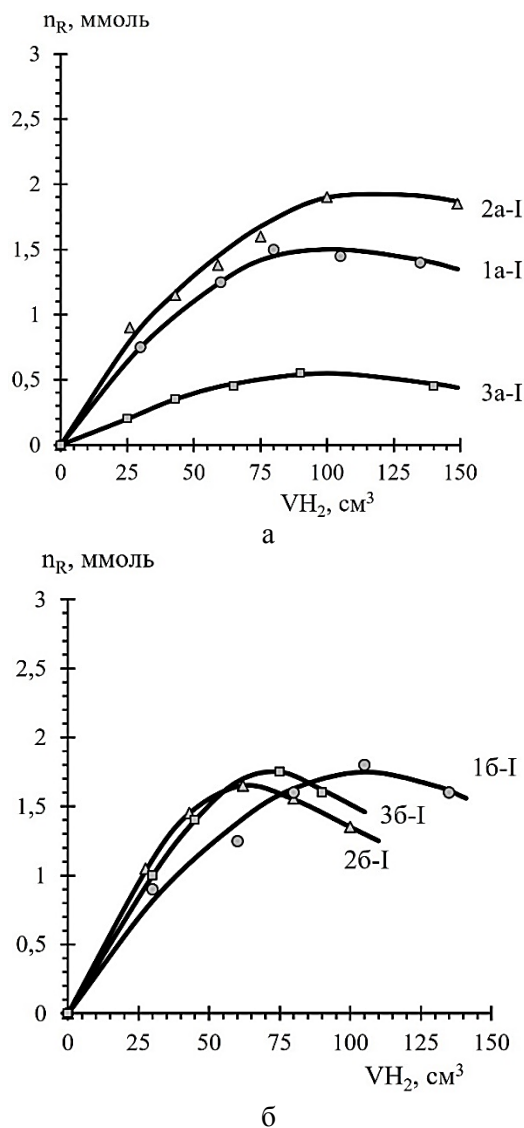


Рис. 2. Зависимость количества соответствующего N-оксида бензотриазола (а) и нитрогидразопроизводного (б) от объема поглощенного водорода при гидрогенизации 2НАБМ (○ – 1), 2НАБТМ (Δ – 2) и 2НАБК (□ – 3) в нейтральном водном растворе 2-пропанола (растворитель I)

Fig. 2. Dependence of the amount of corresponding N-oxide of benzotriazole (a) and nitrohydrazo derivative (б) on the volume of absorbed hydrogen during the hydrogenation of 2NABTM (○ – 1), 2NABM (Δ – 2) and 2NABK (□ – 3) in a neutral aqueous solution of 2-propanol (solvent I)

Установлено, что максимальное содержание замещенных N-оксидов бензотриазола несколько уменьшается при переходе от 2НАБТМ к 2НАБМ (кривые 2а-I и 1а-I), соответственно с 1,9 ммоль до 1,5 ммоль. В случае 2НАБК (кривая 3а-I) максимальное число моль N-оксида значительно снижается до 0,55 ммоль. Однако максимальное количество нитрогидразопроизводных (кривые (1-3)б-I) практически не зависит от характера заместителя и отличается не более чем на 8%.

В работе [22] подробно обсужден вопрос о влиянии ЭД и ЭА заместителей на скорость превращения нитро- и азогрупп при химическом восстановлении *para*- и *meta*-диметилгидроксиинитроазобензолов (4ДМНАБ) и *meta*-диметилгидроксиаминоазобензолов (4ДААБ).

Анализ данных в табл. 1, которые были получены авторами работы [22], позволяет сделать вывод, что при увеличении константы Гаммета константы скорости превращения нитро- и азогрупп в замещенных нитроазобензолах возрастают. Характерно, что при замене ЭД на ЭА заместитель в *para*-изомерах константы скорости превращения нитрогруппы возрастают в большей степени, чем азогруппы. Для *meta*-замещенных соединений эта разница при смене заместителя становится менее заметной [22].

Таблица 1

Изменение константы скорости превращения нитро- и азогрупп в 4ДМНАБ и 4ДААБ в зависимости от константы Гаммета заместителя [22]

Table 1. Change in the rate constant of nitro and azo groups transformation in 4DMNAB and 4DAAB depending on the Hammett constant of the substituent [22]

Заместитель	Константа Гаммета, σ	$\lg k$ (к, моль/мин)
4ДМНАБ, нитрогруппа		
-Cl	0,24	-3,15
-H	0,00	-3,45
-CH ₃	-0,20	-3,70
-OCH ₃	-0,37	-3,80
-NH ₂	-0,62	-4,25
-OH	-0,92	-4,77
4ДМНАБ, азогруппа		
-NPh	-0,42	-4,15
-N(CH ₃) ₂	-0,60	-4,25
-NH ₂	-0,62	-4,30
-OH	-0,92	-4,45
4ДААБ, азогруппа		
-NO ₂	0,8	-4,30
-Cl	0,25	-4,35
-H	0,00	-4,42
-CH ₃	-0,23	-4,50
-OCH ₃	-0,35	-4,55
-NH ₂	-0,62	-4,65
-OH	-0,95	-4,75

Таким образом, можно ожидать, что при гидрогенизации 2НАБ введение в молекулу ЭА карбоксильной группы окажет большее влияние на активность нитро-, чем азогруппы.

На рис. 3 приведены зависимости, иллюстрирующие влияние добавок кислоты и гидроксида натрия на селективности гидрогенизации 2НАБ с 1,1'-тетраметилбутильной и карбоксильной группами в водных растворах 2-пропанола.

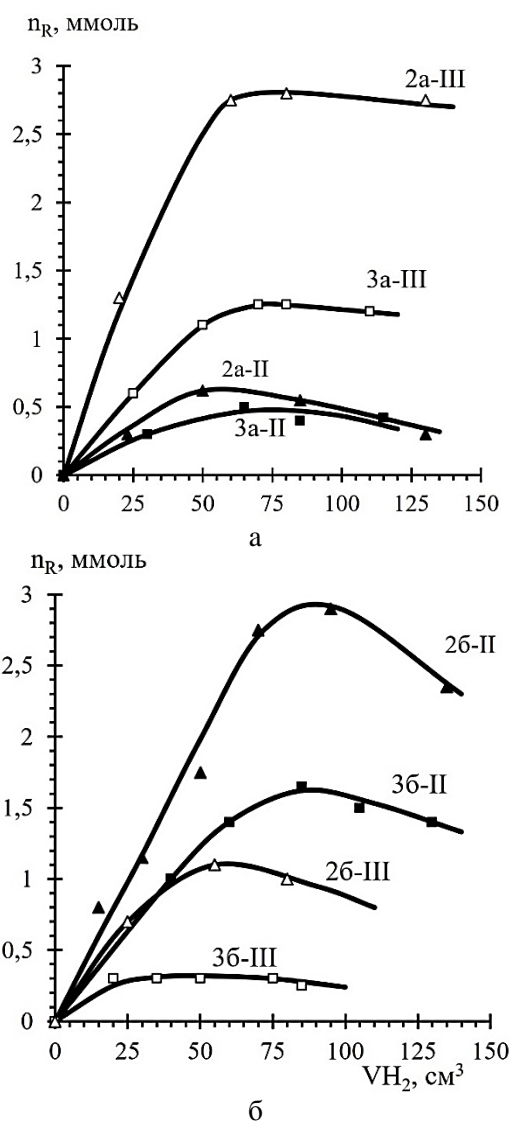


Рис. 3. Зависимость количества соответствующего N-оксида бензотриазола (а) и нитрогидразопроизводного (б) от объема поглощенного водорода при гидрогенизации 2НАБТМ (Δ – 2) и 2НАБК (\square – 3) в водном растворе 2-пропанола: II – с добавкой кислоты (черные точки), III – с добавкой гидроксида натрия (белые точки)

Fig. 3. Dependence of the amount of corresponding benzotriazole N-oxide (a) and nitrohydrazone derivative (b) on the volume of absorbed hydrogen during hydrogenation of 2NABTM (Δ – 2) and 2NABK (\square – 3) in an aqueous solution of 2-propanol: II – with the addition of acid (black dots), III – with the addition of sodium hydroxide (white dots)

Поскольку в кислой среде гидрирование азогруппы ускоряется сильнее, чем нитрогруппы [1-5], можно ожидать, что изменение природы заместителя в молекуле 2НАБ при гидрогенизации в таком растворителе в большей степени окажет влияние на селективность по нитрогидразопроизводному. Действительно, если при гидрогенизации 2НАБМ (кривая 1б-II) и 2НАБТМ (кривая 2б-II) в присутствии уксусной кислоты максимальное содержание нитрогидразопроизводных отличалось на 15% и составило не менее 2,5 ммоль, то в случае 2НАБК (кривая 3б-II) оно снизилось в 1,5 раза до 1,65 ммоль. Таким образом, введение более ЭД заместителя в молекулу 2НАБ приводит к незначительному росту, а ЭА заместителя – к ощутимому снижению содержания нитрогидразосоединений. При этом максимальное количество соответствующих N-оксидов практически не зависело от характера заместителя и находилось в пределах $0,6 \pm 0,1$ ммоль. Следовательно, в кислой среде выход соединений с бензотриазольным циклом был в 3 – 4 раза меньше, чем нитрогидразопроизводных.

Ранее отмечено, что введение гидроксида натрия в водный раствор 2-пропанола должно приводить к росту вклада направления, связанного с восстановлением нитрогруппы, а также к росту скорости циклизации нитрогидразопроизводных в объеме раствора [9-11]. Согласно [1-3, 5, 6, 23], в присутствии основания переход от ЭД к ЭА заместителю приводит к значительным изменениям скорости восстановления нитросоединений, поэтому может варьироваться и соотношение скоростей параллельных стадий превращения нитро- и азогрупп в условиях гидрогенизации замещенных 2НАБ. В связи с этим влияние заместителя в щелочной среде может проявиться в изменении содержания как нитрогидразопроизводных, так и соответствующих N-оксидов бензотриазолов. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в присутствии основания селективность реакции по основным промежуточным продуктам реакции действительно зависит от природы заместителя. По сравнению с нейтральной средой наиболее резко максимальное количество N-оксида увеличилось до 2,8 ммоль при гидрогенизации 2НАБТМ (кривая 2а-III), а в случае 2НАБМ (кривая 1а-III), оно составило 1,95 ммоль. При гидрогенизации 2НАБК, (кривая 3а-III) максимальное содержание N-оксида достигло 1,25 ммоль. Следовательно, введение более ЭД заместителя благоприятствует образованию бензотриазольного цикла. Селективность по нитрогидразосоединениям в

присутствии гидроксида натрия, напротив, снизилась. Их максимальное количество отвечало 1,15 ммоль при использовании 2НАБТМ (кривая 2б-III), 1,05 ммоль – 2НАБМ (кривая 1б-III), 0,3 ммоль – 2НАБК (кривая 3б-III). Таким образом, в щелочной среде максимальное количество N-оксидов бензотриазолов оказалось выше, чем нитрогидразопроизводных, при этом с ростом константы Гаммета заместителя содержание указанных продуктов монотонно уменьшалось.

Данные, приведенные в табл. 2, позволяют оценить влияние состава растворителя на максимальное количество замещенных N-оксидов и 2-нитрогидразобензолов, а также на соотношение вкладов параллельных направлений ($n_{НО}/n_{НГБ}$) в общей схеме превращений 2НАБ с различными заместителями.

Таблица 2

Влияние состава растворителя на максимальное количество N-оксидов ($n_{НО}$) и 2-нитрогидразобензолов ($n_{НГБ}$) и их соотношения ($n_{НО}/n_{НГБ}$) при гидрогенизации замещенных 2-нитроазобензолов

Table 2. Influence of the solvent composition on the maximum amount of N-oxides (n_{NO}) and 2-nitrohydrazobenzenes (n_{NHV}) and the ratio (n_{NO}/n_{NHV}) during the hydrogenation of 2NAB with various substituents

2НАБ	$n_{НО}$, ммоль	$n_{НГБ}$, ммоль	$n_{НО}/n_{НГБ}$
2-пропанол – вода (растворитель I)			
2НАБТМ	1,90	1,65	1,1
2НАБМ	1,50	1,80	0,8
2НАБК	0,55	1,75	0,3
2-пропанол – вода – H^+ (растворитель II)			
2НАБТМ	0,65	2,90	0,2
2НАБМ	0,75	2,50	0,3
2НАБК	0,50	1,65	0,3
2-пропанол – вода – OH^- (растворитель III)			
2НАБТМ	2,80	1,15	2,4
2НАБМ	1,95	1,05	1,9
2НАБК	1,25	0,30	4,1

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы.

При смене состава растворителя влияние заместителя наиболее ярко проявлялось для той группы, скорость превращения которой выше: в присутствии кислоты наиболее заметно это влияние отражается для азо-, а в присутствии основания для нитрогруппы. Максимальное количество образующихся N-оксидов и 2-нитрогидразопроизводных при варьировании заместителя соответствуют изменению значений констант Гаммета. Полученные данные не противоречат приведенным выше рядам, иллюстрирующим превращения азо- и нитро-

робензолов, а также изменение реакционной способности нитро- и азогрупп в общей схеме превращения 4НАБМ в условиях гидрогенизации [1, 4-7, 24].

Селективность гидрогенизации замещенных 2НАБ по отношению к промежуточным продуктам определяется сочетанием двух факторов: характером заместителя и составом растворителя. Очевидно, что более значимым является растворитель, в частности природа добавок в его составе. Это в первую очередь обусловлено возможностью реализации гомогенно-каталитической стадии триазольной циклизации, скорость которой зависит от рН среды. Следует отметить, что в нейтральном водном растворе 2-пропанола и с добавкой кислоты наличие ЭА заместителя в 2НАБ приводит к снижению вклада направления, приводящего к образованию N-оксида бензотриазола, что не характерно для среды с добавкой основания.

В целом введение ЭА заместителя в молекулу 2НАБ во всех составах растворителя приводит к снижению селективности гидрогенизации по отношению как к N-оксиду, так и к нитрогидразо-производному. Однако, наиболее ярко это проявляется при введении в состав растворителя гидроксида натрия, что не противоречит данным, приведенным в работах [5, 8-10].

Можно констатировать, что для увеличения селективности реакции по отношению к соединениям, содержащим триазольный цикл, необходимо использование растворителей с добавкой основания. Это не противоречит данным литературы и ранее полученным экспериментальным результатам, касающимся гетерогенно-каталитической гидрогенизации замещенных 2НАБ с целью получения соответствующих 2-2'-гидроксибензотриазолов [8-10].

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, соглашение № 075-15-2021-671).

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

The study was carried out using the resources of the Center for Shared Use of Scientific Equipment of the ISUCT (with the support of the Ministry of Science and Higher Education of Russia, grant No. 075-15-2021-671).

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

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. Лefeldova O.V., Нгуен Тхи Тху Ха, Комаров А.А., Буданов М.А. Особенности каталитической гидрогенизации азобензолов в водных растворах 2-пропанола с добавками кислоты или основания. *ЖФХ*. 2012. Т. 86. № 1. С. 37-41.
2. Лefeldova O.V., Смирнова И.В., Немцева М.П. Влияние природы заместителя на адсорбционную способность и скорость жидкофазной гидрогенизации нитробензолов. *ЖХФ*. 2009. Т. 83. № 10. С. 1911-1914.
3. Смирнова И.В., Немцева М.П., Лefeldova O.V. Гидрогенизация замещенных нитробензолов в среде 2-пропанол-вода в присутствии кислот и оснований. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2010. Т. 53. Вып. 11. С. 40-43.
4. Ань Х., Немцева М.П., Лefeldova O.V. Влияние индивидуальных растворителей на скорость гидрогенизации замещенных нитро-, азо- и нитроазобензолов на скелетном никеле. *ЖФХ*. 2017. Т. 91. № 11. С. 1995-1998. DOI: 10.7868/S0044453717110097.
5. Ань Хоанг, 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. 50-56. DOI: 10.6060/ivkkt.20196203.5942.
6. Ань Хоанг, 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/ivkkt.20186108.5752.
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. Lefedova O.V., Smirnova I.V., Nemtseva M.P. The influence of the nature of substituents on adsorbability and the rate of liquid-phase hydrogenation of nitrobenzenes. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2009. V. 83. N 10. P. 1727-1730. DOI: 10.1134/S0036024409100173.
3. Smirnova I.V., Nemtseva M.P., Lefedova O.V. Hydrogenation of substituted nitrobenzenes in 2-propanol-water in the presence of acids and bases. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2010. V. 53. N 11. P. 40-43 (in Russian).
4. Anh Hoang, Nemtzeva M.P., Lefedova O.V. Effect of individual solvents on the rates of hydrogenation for substituted nitro-, azo- and nitroazobenzenes on skeletal nickel. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2017. V. 91. N 11. P. 2279-2283. DOI: 10.1134/S0036024417110085.
5. Anh Hoang, Belova A.V., Lefedova O.V., Latupova 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. 50-56 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196203.5942.
6. Anh Hoang, Kaiachnikova 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

7. Лефедова О.В., Удальцов А.А., 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.
8. Лефедова О.В., Гостикин В.П., Улитин М.В. Реакционная способность нитро- и азогрупп в жидкофазной гидрогенизации 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола. *ЖФХ*. 2001. Т. 75. № 9. С.1573-1578.
9. Лефедова О.В., Немцева М.П., Зуенко М.А., Гостикин В.П. Роль гомогенных стадий в гетерогенно-каталитической гидрогенизации 2-нитроазобензолов. *Кинетика и катализ*. 2006. Т. 47. № 5. С.738-741.
10. Теория и практика процессов жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов. Под ред. О.И. Коифмана. М.: Красанд. 2016. 528 с.
11. 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.
12. Finšgar M., Milošev I. Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole. *Corros. Sci.* 2010. V. 52. N 9. P. 2737-2749. DOI: 10.1016/j.corsci.2010.05.002.
13. Ань Х., Немцева М.П., Лефедова О.В. Концентрационные эффекты при гидрогенизации 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на скелетном никеле в водном растворе 2-пропанола. *ЖФХ*. 2018. Т. 92. № 4. С. 567-572. DOI: 10.7868/S0044453718040088.
14. Хоанг А., Калашникова В.А., Лефедова О.В. Кинетика гидрогенизации 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на скелетном никеле в водном растворе 2-пропанола. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 3. С. 10-15. DOI: 10.6060/tcct.20186103.5604.
15. Осадчая Т.Ю., Афиневский А.В., Прозоров Д.А., Кочетков С.П., Румянцев Р.Н., Лукин М.В. Состав и структура пиррофорных никелевых катализаторов по данным рентгеновской спектроскопии. *ЖФХ*. 2017. Т. 91. № 1. С. 34-39. DOI: 10.7868/S0044453717010204.
16. 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.
17. Романенко Ю.Е., Комаров А.А., Буданов М.А., Лефедова О.В. Кинетическая модель реакций гидрогенизации промежуточных продуктов восстановления нитрогруппы. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. Вып. 6. С. 28-32.
18. Федорова А.А., Удальцов А.А., Лефедова О.В. Теоретическое изучение внутримолекулярного переноса протона в молекуле 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола. Сб. тр. Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов. Иваново-Суздаль: Изд-во ИГХТУ. 2019. С. 417-419.
19. Блохин И.В., Антрощенко Ю.М., Шахкельдян И.В., Блохина Н.И., Никишина М.Б. Квантово-химическое моделирование относительной стабильности интермедиатов реакции гидридных аддуктов мета-динитробензола с катионом фенилдиазония. *Изв. ТалГУ. Естеств. науки*. 2019. № 2. С. 15-22.
20. Karwa S.L., Rajadhyaksha R.A. Selective Catalytic Hydrogenation of Nitrobenzene to Hydrazobenzene. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1988. V. 27. N 1. P. 21-24. DOI: 10.1002/CHIN.198809152.
- 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/ivkkt.20186108.5752.
7. Lefedova O.V., Udaltsov A.A., Belova A.V., Filippov D.V. Effect of solvent composition on the kinetics of hydrogenation of 4-nitro-2'-hydroxy-5-methylazobenzene on skeletal nickel in aqueous solutions of 2-propanol. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 11. P. 13-19 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.6653.
8. Lefedova O.V., Gostikin V.P., Ulitin M.V. The reactivity of nitro and azo groups in liquid-phase hydrogenation of 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2001. V. 75. N 9. P. 1433-1437.
9. Lefedova O.V., Nemtseva M.P., Zuenko M.A., Gostikin V.P. Role of homogeneous steps in the heterogeneous catalytic hydrogenation of substituted 2-nitroazobenzenes. *Kinetics Catal.* 2006. V. 47. N 5. P. 715-718. DOI: 10.1134/S0023158406050090.
10. Theory and practice of liquid-phase hydrogenation of substituted nitrobenzenes processes. Ed. by O.I. Koifman. M.: KRASAND. 2016. 528 p. (in Russian).
11. 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.
12. Finšgar M., Milošev I. Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole. *Corros. Sci.* 2010. V. 52. N 9. P. 2737-2749. DOI: 10.1016/j.corsci.2010.05.002.
13. Anh H., Nemtseva M.P., Lefedova O.V. Concentration effects in the hydrogenation 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene over skeletal nickel in an aqueous 2-propanole solution. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2018. V. 92. N 4. P. 669-673. DOI: 10.1134/S0036024418040131.
14. Hoang A., Kalachnikova 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. DOI: 10.6060/tcct.20186103.5604.
15. Osadchaya T.Yu., Afineevsky A.V., Prozorov D.A., Rumyantsev R.N., Lukin M.V., Kochetkov S.P. 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.
16. 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.
17. Romanenko Yu.E., Komarov A.A., Budanov M.A., Lefedova O.V. Kinetic model of hydrogenation reactions of intermediate products of the formation of the nitro group Proceedings of higher educational institutions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2013. V. 56. N 6. P. 28-32 (in Russian).
18. Fedorova A.A., Udaltsov A.A., Lefedova O.V. Theoretical study of intramolecular proton transfer in the 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene molecule. Coll. of presentation of Actual problems of the theory and practice of heterogeneous catalysts and adsorbents. Ivanovo-Suzdal: Izd-vo ISUCT. 2019. P. 417-419 (in Russian).
19. Blokhin N.V., Antroshchenko Yu.A., Shakhkeldyan I.V., Blokhina N.I., Nikishina M.B. Quantum-chemical modeling of the relative stability of intermediates of the reaction of hydride adducts of metadinitrobenzene with phenyldiazonium cation. *Izv. TalGU. Estestv. Nauki*. 2019. N 2. P. 15-22.

21. Gelder E.A., Jackson S.D., Lok C.M. The hydrogenation of nitrobenzene to aniline: a new mechanism. *Chem. Commun.* 2005. N 4. P. 522-524. DOI: 10.1039/b411603h.
22. Baba K, Ono H, Itoh E, Itoh S, Noda K, Usui T, Ishihara K, Inamo M, Takagi HD, Asano T. Kinetic study of thermal z to e isomerization reactions of azobenzene and 4-dimethylamino-4'-nitroazobenzene in ionic liquids [1-R-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethylsulfonyl)-imide with R=butyl, pentyl, and hexyl]. *Chem. Eur. J.* 2006. V. 12. N 20. P. 5328-5333. DOI: 10.1002/chem.200600081.
23. Миненков Ю.В., Лefeldova O.V., Смирнова И.В., Немцева М.П. Термодинамические и кинетические характеристики жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов. *ЖФХ.* 2012. Т. 86. № 6. С. 1014-1018.
24. Lefedova O.V., Latupova A.R., Udaltsov A.A., Belova A.V., Filippov D.V. Hydrogenation of 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene on applied palladium catalysts and skeletal nickel. *J. Phys. Chem. A.* 2022. V. 96. N 11. P. 2353-2357.
20. Karwa S.L., Rajadhyaksha R.A. Selective Catalytic Hydrogenation of Nitrobenzene to Hydrazobenzene. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1988. V. 27. N 1. P. 21-24. DOI: 10.1002/CHIN.198809152.
21. Gelder E.A., Jackson S.D., Lok C.M. The hydrogenation of nitrobenzene to aniline: a new mechanism. *Chem. Commun.* 2005. N 4. P. 522-524. DOI: 10.1039/b411603h.
22. Baba K, Ono H, Itoh E, Itoh S, Noda K, Usui T, Ishihara K, Inamo M, Takagi HD, Asano T. Kinetic study of thermal z to e isomerization reactions of azobenzene and 4-dimethylamino-4'-nitroazobenzene in ionic liquids [1-R-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethylsulfonyl)-imide with R=butyl, pentyl, and hexyl]. *Chem. Eur. J.* 2006. V. 12. N 20. P. 5328-5333. DOI: 10.1002/chem.200600081.
23. Minenkov Y.V., Lefedova O.V., Smirnova I.V., Nemtseva M.P. Thermodynamic and kinetic characteristics of liquid phase hydrogenation of substituted nitrobenzenes. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2012. V. 86. N 6. P. 908-912. DOI: 10.1134/S003602441205024X.
24. Lefedova O.V., Latupova A.R., Udaltsov A.A., Belova A.V., Filippov D.V. Hydrogenation of 4-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene on applied palladium catalysts and skeletal nickel. *J. Phys. Chem. A.* 2022. V. 96. N 11. P. 2353-2357.

Поступила в редакцию 25.11.2022

Принята к опубликованию 18.01.2023

Received 25.11.2022

Accepted 18.01.2023