

## СКОРОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ 2-НИТРО-2'-ГИДРОКСИ-5'-МЕТИЛАЗОБЕНЗОЛА НА НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ

О.В. Лефедова, М.П. Немцева

Ольга Валентиновна Лефедова (ORCID 0000-0001-8385-2732) \*, Марина Павловна Немцева (ORCID 0000-0001-9373-0456)

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

*Выяснение причин и характера влияния состава и природы растворителя на кинетические закономерности и селективность реакций гидрогенизации соединений, содержащих несколько реакционноспособных групп, имеет теоретическую и практическую значимость. В представленной работе рассмотрен процесс каталитической гидрогенизации 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола в жидкой фазе с целью получения соответствующего бензотриазола – эффективного УФ-стабилизатора полимерных материалов. Процесс проводили на скелетном никелевом катализаторе в водных растворах с различным содержанием алифатических спиртов, как при атмосферном, так и при повышенном давлении водорода. Экспериментально установлено, что форма кинетических кривых гидрогенизации определяется составом водно-спиртового растворителя и меняется от зависимости с максимумом в средах с низким содержанием спирта до кривой, имеющей ступенчатый вид, в концентрированных растворах. Зависимости скорости реакции от содержания алифатического спирта носят сложный характер, причем максимальные скорости гидрогенизации наблюдаются в растворителях с содержанием 0,6-0,7 м.д. спирта. Изменение скорости процесса связано с изменением растворимости, величины адсорбции и реакционной способности исходного соединения и водорода. Эти факторы определяют также селективность процесса вследствие их влияния на скорости отдельных стадий в схеме превращения 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола, в частности на скорость циклизации поверхностного комплекса «нитроазобензол-Н<sub>2</sub>» ассоциативного типа. Продуктом циклизации комплекса является промежуточное соединение – N-оксид бензотриазола, восстановление которого приводит к образованию замещенного бензотриазола. Показано, что максимальный выход целевого продукта составляет 48±3% при атмосферном давлении водорода, и возрастает до 73,5±0,5% при P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 1 МПа.*

**Ключевые слова:** каталитическая гидрогенизация, скелетный никель, алифатические спирты, 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензол, скорость, кинетические кривые, селективность

## RATE AND SELECTIVITY OF HYDROGENATION OF 2-NITRO-2'-HYDROXY-5'-METHYLAZOBENZE OVER NICKEL CATALYST IN AQUEOUS SOLUTIONS OF ALIPHATIC ALCOHOLS

O.V. Lefedova, M.P. Nemtseva

Olga V. Lefedova (ORCID 0000-0001-8385-2732) \*, Marina P. Nemtseva (ORCID 0000-0001-9373-0456)

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

*Elucidation of the causes and character of the composition and nature solvent influence on the kinetic regularities and selectivity of hydrogenation reactions of compounds containing several reactive groups is of theoretical and practical significance. In the present work, the process of 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene catalytic hydrogenation in the liquid phase is considered in order to obtain the corresponding benzotriazole, an effective UV stabilizer of polymeric materials. The process was carried out on a skeletal nickel catalyst in aqueous solutions with different contents of aliphatic alcohols, both at atmospheric and elevated hydrogen pressures. It has been experimentally established that the shape of the hydrogenation kinetic curves is determined by the composition of the water-alcohol solvent and is transformed from the dependence with a maximum in media with low alcohol content to the stepped curve in concentrated solutions. The dependences of the reaction rate on the content of aliphatic alcohol are complex, and the maximum hydrogenation rates are observed in solvents with a content  $0.6 \div 0.7$  ppm. of alcohol. The change in the process rate is associated with a change in the solubility, value of adsorption and reactivity of the starting compound and hydrogen. These factors also determine the selectivity of the process due to their influence on the rates of individual steps in the 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene conversion scheme, in particular, on the cyclization rate of the associative surface complex "nitroazobenzene- $H_2$ ". The cyclization product of the complex is an intermediate compound, benzotriazole N-oxide, the reduction of which leads to the formation of a substituted benzotriazole. It is shown that the maximum yield of the target product is  $48 \div 3\%$  at atmospheric hydrogen pressure, and increases to  $73.5-0.5\%$  at  $P_{H_2} = 1$  MPa.*

**Key words:** catalytic hydrogenation, skeletal nickel, aliphatic alcohols, 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene, rate, kinetic curves, selectivity

**Для цитирования:**

Лефедова О.В., Немцева М.П. Скорость и селективность гидрогенизации 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на никелевом катализаторе в водных растворах алифатических спиртов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 3. С. 53–62. DOI: 10.6060/ivkkt.20246703.6932.

**For citation:**

Lefedova O.V., Nemtseva M.P. Rate and selectivity of hydrogenation of 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene over nickel catalyst in aqueous solutions of aliphatic alcohols. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 3. P. 53–62. DOI: 10.6060/ivkkt.20246703.6932.

## ВВЕДЕНИЕ

Благодаря высокой фотостабилизирующей активности и вследствие отсутствия канцерогенного действия, низких токсичности и кумулятивности [1], производные 2'-гидрокси-2Н-бензотриазолов находят применение как эффективные фотостабилизаторы и УФ-абсорберы различных материалов [1-7]. При этом область практического использования замещенных бензотриазолов непрерывно расширяется, поэтому проблема создания эффективных методов их получения остается в настоящее время актуальной [8-10]. Среди соединений класса бензотриазолов заметное место занимает 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазол (БТ) [4, 5], который обладает высокой абсорбционной способностью с резким снижением интенсивности поглощения у границы видимой области.

Анализ работ, посвященных синтезу производных бензотриазолов, свидетельствует о том, что с этой целью преимущественно используется

восстановительная циклизация соответствующих нитроазосоединений [5-7, 11-16]. Эффективным и наиболее экологически безопасным способом получения БТ является жидкофазная гидрогенизация 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (НАБ) с использованием каталитических систем, состоящих из никелевых или палладиевых катализаторов и многокомпонентных растворителей. Достаточно часто в качестве растворителей применяют водные растворы алифатических спиртов [5, 13-16]. Для создания экспериментальной и теоретической базы, необходимой для разработки оптимальных способов получения БТ, требуется детальное исследование влияния состава каталитической системы на скорость и селективность реакции.

Цель работы заключалась в определении зависимости скорости и селективности гидрогенизации НАБ при атмосферном и повышенном давлении водорода от концентрации различных низкомолекулярных алифатических спиртов в водных растворах на скелетном никелевом катализаторе.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения скелетного никеля использовали сплав с массовым соотношением компонентов Ni:Al:Fe – 50:48,8:0,2. Активные катализаторы получали выщелачиванием сплава концентрированным раствором гидроксида натрия по стандартной методике [17]. Структура и свойства скелетного никелевого катализатора описаны в работах [17, 18].

Строение НАБ и БТ подтверждалось с помощью элементного анализа, ЯМР-спектроскопии (спектрофотометр высокого разрешения DS-587 «Tesla»), ИК-спектроскопии (спектрометр ИК-Фурье с приставкой диффузионного отражения Tenzor 27 Bruker Optics). Содержание основного вещества в исходном НАБ определялось по данным УФ-спектроскопии на приборе «CARY 50 Scan UV-Visible Spectrophotometers».

Гидрогенизация НАБ проводилась в герметичном термостатируемом с точностью до 0,2 К реакторе объемом 400 см<sup>3</sup>, с вмонтированными штуцерами для ввода и вывода водорода, а также пробоотборником. Интенсивное перемешивание жидкой фазы (50 об/с) обеспечило исключение влияния внешнего массопереноса на кинетические параметры реакции. В реактор вносились растворитель, катализатор ( $m_k$ ), суспендированный в используемом растворителе, и навеска НАБ. В качестве растворителя использовались водные растворы 2-пропанола, этанола и метанола. Содержание спирта ( $x_2$ ) контролировалось по плотности и показателю преломления растворов и варьировалось в пределах 0,025–0,99 м.д. Общий объем жидкой фазы ( $V_p$ ) составлял 100 см<sup>3</sup>. Первоначально исследования проводились при атмосферном давлении водорода. В этом случае в реактор загружались 1 г чистого реагента и 0,63 г скелетного никеля, что соответствовало концентрации НАБ –  $C_R = 38,9$  моль/м<sup>3</sup> и концентрации катализатора –  $m_k/V_p = 6,3$  кг/м<sup>3</sup> с радиусом частиц  $R_k = 3,1$  мкм. С целью адаптации процесса к условиям, применяемым в химической промышленности при восстановлении нитросоединений, гидрогенизацию НАБ осуществляли при давлении водорода 1 МПа и при загрузке 10 г технического продукта с содержанием основного вещества 90 масс.% ( $C_R = 350$  моль/м<sup>3</sup>) и 1,25 г катализатора ( $m_k/V_p = 12,5$  кг/м<sup>3</sup>,  $R_k = 10$ –30 мкм).

При атмосферном давлении объем водорода в ходе реакции ( $V_{H_2}$ ) измерялся по двум газовым бюреткам, в которые газ поступал из электролизеров. При повышенном давлении расход водо-

рода фиксировался с помощью высокоточного манометра. При падении давления до заданного значения в реактор из баллона подавался водород до достижения первоначального уровня. По расходу водорода за определенный промежуток времени, рассчитывалась наблюдаемая скорость процесса (г, см<sup>3</sup>H<sub>2</sub>/(мин·г)). Используемая методика проведения гидрогенизации позволяла определять скорости реакции с погрешностью не более 5%.

В ходе процесса через пробоотборник отбирались пробы гидрогенизата для проведения качественного анализа с помощью восходящей тонкослойной хроматографии (ТСХ), которая проводилась на пластинках «Silufol-254» с использованием смеси толуол–этилацетат в качестве элюента и оксидов азота в качестве проявителя. Идентификация продуктов проводилась по хроматограммам индивидуальных чистых веществ. По результатам ТСХ установлено, что помимо НАБ, промежуточного продукта его превращения N-оксида 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазола (НО) и целевого БТ, в пробах гидрогенизата устойчиво фиксировались продукты, не содержащие бензотриазольный цикл – аминоказо-, аминокгидразопроизводные, которые в условиях гидрогенизации восстанавливались до соответствующих аминов – 1,2-дифениламина и 3-амино-4-гидрокситолуола (далее обозначены как «А»).

По окончании процесса из отфильтрованного гидрогенизата отгонялся растворитель. Кубовый остаток подкислялся до pH 10, в результате чего БТ осаждался, а побочные и промежуточные продукты, в частности, НО и аминокгидразопроизводные, оставались в растворе. Осадок отфильтровывался, промывался водой и высушивался при температуре 323 К до постоянной массы, на основании которой рассчитывался выход целевого продукта ( $Y$ , %). Согласно данным ТСХ, в полученных образцах кроме БТ обнаруживались следы НО, аминоказо-, аминокгидразопроизводных и А.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [5, 14–16], что в связи с особенностью строения молекулы НАБ при его гидрогенизации на переходных металлах реализуются параллельно-последовательные стадии с образованием большого числа промежуточных и конечных продуктов.

Основные стадии превращения НАБ в условиях жидкофазной гидрогенизации приведены на рис. 1. В результате активированной адсорбции

НАБ на поверхности катализатора возможно образование комплекса ассоциативного типа «НАБ·Н<sub>2</sub>», за счет перестройки связей в котором образуется 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилгидразобензол (НГБ), легко десорбирующийся в раствор. Если в адсорбционном слое от комплекса «НАБ·Н<sub>2</sub>» отщепляется молекула воды, то происходит циклизация с образованием НО [8, 9], который также десорбируется в объем жидкой фазы. Стадии образования НГБ и НО обозначены на рис. 1 пунктирными линиями.

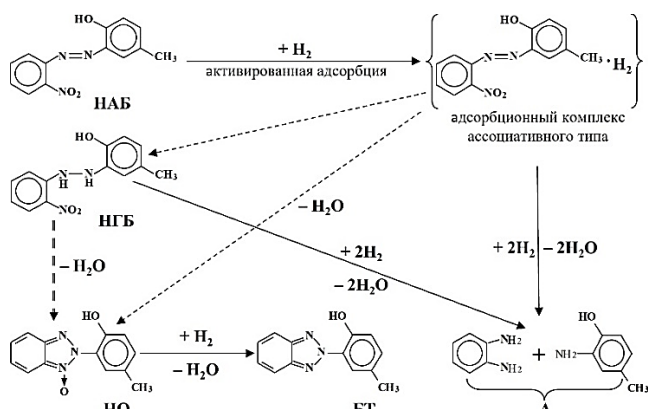


Рис. 1. Основные стадии превращения НАБ в условиях жидкофазной гидрогенизации

Fig. 1. The main stages of NAB transformation under liquid-phase hydrogenation conditions

Квантово-химические расчеты позволили установить структуру молекулы НАБ [19, 20]. Расчеты осуществлялись с помощью пакета программ Gaussian03 [16] в рамках теории (DFT) с основным используемым функционалом B3LYP и 6-311++G (d, p) в качестве базиса. Наиболее энергетически устойчивой представляется структура НАБ, приведенная на рис. 2. Данная структура имеет высокую компланарность за счет сохранения ВМВС в молекуле, и не исключает одновременного взаимодействия адсорбированного водорода как с нитро-, так и с азогруппой, что не противоречит предположению о возможности возникновения комплекса «НАБ·Н<sub>2</sub>» ассоциативного типа. Также нельзя исключать возможность образования полугидрированных форм при взаимодействии нитрогруппы в составе НАБ с адсорбированным водородом, что подробно рассмотрено на примере восстановления нитробензола на нанесенном палладиевом катализаторе в работе [21].

Следует обратить внимание на особенность гидрогенизации НАБ, которая заключается в том, что в ходе процесса одновременно реализуются как гетерогенные, так и гомогенные стадии. К гомогенным стадиям относится бензотриазольная циклизация НГБ в НО в объеме жидкой фазы, которая на

рис. 1 указана двойным пунктиром. О возможности протекания подобной перегруппировки на примере других органических соединений, содержащих две реакционноспособные группы, свидетельствуют данные работ [22-24]. Скорость циклизации НГБ в растворе значительно возрастает с увеличением pH среды [5, 14]. В результате протекания гетерогенно-каталитических стадий с участием водорода, которые отмечены в схеме сплошными линиями, НО восстанавливается до БТ, а НГБ и комплекс «НАБ·Н<sub>2</sub>» – до ароматических аминов (А).

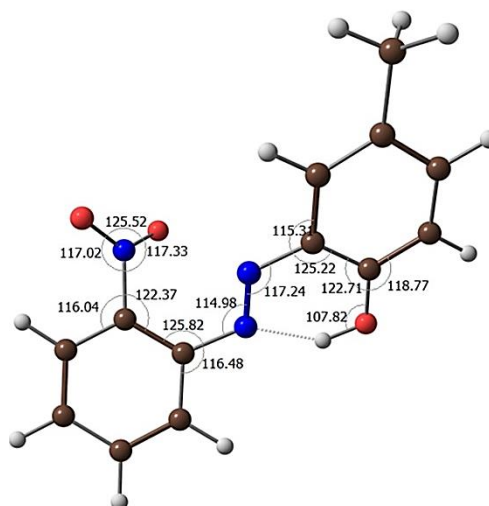


Рис. 2. Результаты оптимизационных расчетов структуры НАБ

Fig. 2. Results of optimization calculations of the NAB structure

В практике каталитической гидрогенизации различных соединений кинетические кривые часто приводятся в координатах  $\tau = f(V_{H_2})$  [25, 26]. В данном случае их применение неудобно в связи с тем, что объемы поглощенного водорода при изменении условий проведения исследуемой реакции значительно отличаются. На наш взгляд, наиболее информативны кинетические кривые, отражающие зависимость скорости поглощения водорода от степени завершенности реакции ( $\alpha$ ). Степень завершенности определяли по соотношению  $\alpha = V_{H_2}/V_{H_2}^\infty$ , где  $V_{H_2}^\infty$  – объем поглощенного водорода в конце реакции.

На рис. 3 (кривые 3 и 4) и рис. 4 (кривая 1) приведены примеры кинетических кривых в координатах  $\tau = f(\alpha)$  при гидрогенизации НАБ при атмосферном давлении в водных растворах 2-пропанола. Изменение формы кинетических кривых может быть связано с изменением адсорбционной и реакционной способности НАБ, промежуточных продуктов и водорода, а также с изменением их растворимости в водных растворах с различным содержанием спирта. На кинетических кривых для

сред с содержанием 2-пропанола менее 0,07 м.д. характерно наличие максимума (кривая 4, рис. 3), после которого наблюдается резкое падение скорости поглощения водорода до нуля. В данных условиях процесс завершался на стадии образования НО, а катализатор полностью утрачивал свою активность. Низкая растворимость НАБ при малой мольной доле 2-пропанола сопровождается ростом его адсорбции, и реакция протекает в условиях дефицита водорода в адсорбционном слое, что приводит к окислению поверхностных атомов никеля и падению активности катализатора [5, 25-27]. Поэтому полное восстановление НО до БТ стало возможным только при введении в реактор свежей порции катализатора.

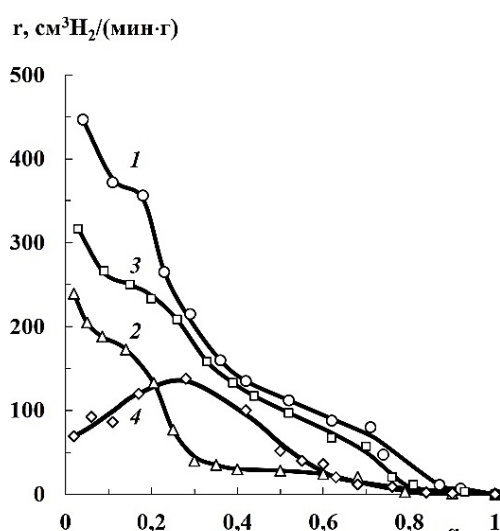


Рис. 3. Кинетические кривые гидрогенизации НАБ в водных растворах спиртов при атмосферном давлении. 1 – этанол ( $x_2 = 0,66$  м.д.), 2 – метанол ( $x_2 = 0,99$  м.д.), 3 – 2-пропанол ( $x_2 = 0,25$  м.д.), 4 – 2-пропанол ( $x_2 = 0,025$  м.д.).  $m_k/V_P = 6,3$  кг/м³,  $C_R = 38,9$  моль/м³,  $R_k = 3,1$  мкм; 1, 3, 4 –  $T = 333$  К, 2 –  $T = 323$  К

Fig. 3. Kinetic curves of NAB hydrogenation in aqueous solutions of alcohols at atmospheric pressure. 1 – ethanol ( $x_2 = 0.66$  m.p.), 2 – methanol ( $x_2 = 0.99$  m.p.), 3 – 2-propanol ( $x_2 = 0.26$  m.p.), 4 – 2-propanol ( $x_2 = 0.025$  m.p.).  $m_k/V_P = 6.3$  kg/m³,  $C_R = 38.9$  mol/m³,  $R_k = 3.1$   $\mu$ m,  $T = 333$  K (1, 3, 4),  $T = 323$  K (2)

С ростом содержания 2-пропанола в растворителе максимум на кинетической кривой исчезает, и зависимость  $r = f(\alpha)$  приобретает ступенчатый вид (кривая 3 рис. 3, кривая 1 рис. 4). По мере протекания реакции скорость поглощения водорода снижается, при  $\alpha = 0,1-0,25$  она остается практически постоянной, а затем наблюдается ее плавное снижение до нуля. Подобный вид кинетических кривых характерен для восстановления ряда нитросоединений [5, 25, 26], хотя при гидрогенизации НАБ протяженность участка с постоянной скоростью значительно меньше. Молекулы НАБ, за

счет высокой адсорбционной способности нитро-группы, вытесняют с поверхности катализатора адсорбированный водород и затрудняют его возобновление из газовой фазы, что и приводит к резкому падению скорости поглощения водорода в начале реакции [25]. Не исключено, что сокращение протяженности участка с постоянной скоростью и ее снижение могут быть связаны с появлением на поверхности катализатора промежуточных продуктов, восстанавливающихся медленнее, чем НАБ.

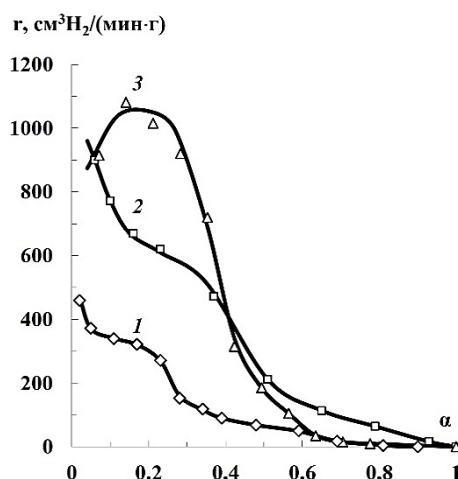


Рис. 4. Кинетические кривые гидрогенизации НАБ в водных растворах 2-пропанола ( $x_2 = 0,66$  м.д.). 1, 2 –  $C_R = 38,9$  моль/м³,  $R_k = 3,1$  мкм,  $T = 333$  К; 1 –  $m_k/V_P = 6,3$  кг/м³, атмосферное давление; 2 –  $m_k/V_P = 1,9$  кг/м³,  $P_{H_2} = 0,5$  МПа; 3 –  $C_R = 350$  моль/м³,  $R_k = 10-30$  мкм,  $T = 348$  К,  $m_k/V_P = 12,5$  кг/м³,  $P_{H_2} = 1$  МПа

Fig. 4. Kinetic curves of NAB hydrogenation in aqueous solutions of 2-propanol ( $x_2 = 0.66$  m.p.). 1, 2 –  $C_R = 38.9$  mol/m³,  $R_k = 3.1$   $\mu$ m,  $T = 333$  K; 1 –  $m_k/V_P = 6.3$  kg/m³, atmospheric pressure; 2 –  $m_k/V_P = 1.9$  kg/m³,  $P_{H_2} = 0.5$  MPa; 3 –  $C_R = 350$  mol/m³,  $R_k = 10-30$   $\mu$ m,  $T = 348$  K,  $m_k/V_P = 12.5$  kg/m³,  $P_{H_2} = 1$  MPa

Следует отметить, что в более концентрированных растворах спирта быстрое падение скорости наблюдается при меньшей степени превращения, и протяженность участка с постоянным значением скорости поглощения водорода уменьшается. При этом полное исчезновение НАБ из реакционной массы происходит позднее, чем в более разбавленных растворах спирта. Так, в растворителях с содержанием 2-пропанола 0,025 м. д. и 0,99 м.д. отсутствие НАБ наблюдалось соответственно при  $\alpha = 0,65$  и при  $\alpha = 0,85$ . Процессу гидрогенизации промежуточных продуктов соответствует участок кинетической кривой при  $\alpha > 0,4$ , характеризующийся плавным падением скорости поглощения водорода, обусловленное снижением концентрации реагентов. Так как реакция протекает до полного восстановления НО, то снижение скорости не

может быть связано с дезактивацией катализатора, как в разбавленных водных растворах спиртов.

Вид кинетических кривых, полученных при использовании смесей 2-пропанол-вода, сохранялся при проведении гидрогенизации НАБ в водных растворах этанола и метанола (рис. 3, кривые 1 и 2) в аналогичных условиях, а также при повышении давления водорода до 0,5 МПа (кривая 2 рис. 4).

Увеличение давления водорода до 1 МПа при концентрации НАБ до 350 моль/м<sup>3</sup> способствовало увеличению скорости процесса и некоторому изменению формы кинетических кривых (кривая 3 рис. 4). В этом случае участок, отвечающий постоянной скорости, формируется после некоторого ее повышения в начале реакции, причем практически при тех же значениях  $\alpha$ , что и при атмосферном давлении водорода. Наличие максимума в данном случае можно объяснить возможностью быстрого возобновления водорода на поверхности катализатора после его обезводороживания вследствие высокой адсорбционной способности НАБ в начальной фазе реакции. Таким образом, повышение давления водорода позволяет сохранить активность катализатора, поэтому гидрогенизация НАБ не прекращается на стадии образования НО, как в случае проведения процесса при атмосферном давлении водорода при содержании 2-пропанола менее 0,07 м.д., а протекает далее до образования БТ и А.

В качестве сравнительной кинетической характеристики гидрогенизации НАБ в различных условиях была выбрана скорость поглощения водорода, приведенная к его стандартному давлению с учетом давления насыщенных паров растворителя ( $r_n^*$ , моль  $\text{H}_2/(\text{с} \cdot \text{кг})$ ) при  $\alpha = 0,05$ , когда в реакционной системе практически отсутствовали продукты реакции. Величина  $r_n^*$  рассчитывалась по значению наблюдаемой скорости  $r_n$  (моль  $\cdot \text{H}_2/(\text{с} \cdot \text{г})$ ), которое определялось по соотношению  $r_n = 0,05 V_{\text{H}_2}^\infty / (\tau_\alpha \cdot m_k)$ . Период времени ( $\tau_\alpha$ ), в течение которого поглощался объем водорода  $V_{\text{H}_2} = 0,05 V_{\text{H}_2}^\infty$ , находился по графику зависимости  $V_{\text{H}_2} = f(\tau)$ .

Зависимости  $r_n^*$  от состава водных растворов метанола, этанола и 2-пропанола при атмосферном и повышенном давлении водорода на скелетном никеле, представленные на рис. 5, имеют сложный характер. Во всех случаях наблюдается возрастание скорости гидрогенизации НАБ по мере увеличения содержания спирта в растворителе до  $x_2 = 0,6-0,7$  м.д.

Исследования при атмосферном давлении показали, что в высококонцентрированных растворах с содержанием спирта более 0,85 м.д. скорость процесса снижается. Это может быть связано с ростом растворимости водорода и его эффективного коэффициента диффузии [25, 26]. Такое изменение скорости процесса в водно-спиртовых средах, характерное для ряда нитросоединений, связано с уменьшением константы скорости реакции на поверхности катализатора и объясняется снижением величины адсорбции нитропродукта вследствие увеличения его растворимости [25, 26]. При увеличении давления водорода до 1 МПа и концентрации НАБ до 350 моль/м<sup>3</sup> характер зависимости скорости реакции от состава растворителя сохраняется.

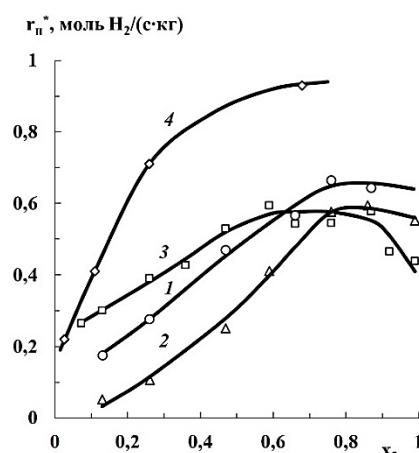


Рис. 5. Зависимость скорости гидрогенизации НАБ от концентрации спирта в водных растворах. 1 – этанол, 2 – метанол, 3, 4 – 2-пропанол; 1-3 – атмосферное давление,  $m_k/V_p = 6,3$  кг/м<sup>3</sup>,  $C_R = 38,9$  моль/м<sup>3</sup>,  $R_k = 3,1$  мкм; 4 –  $P_{\text{H}_2} = 1$  МПа,  $m_k/V_p = 12,5$  кг/м<sup>3</sup>,  $C_R = 350$  моль/м<sup>3</sup>,  $R_k = 10-30$  мкм; 1, 3 –  $T = 333$  К, 2 –  $T = 323$  К, 4 –  $T = 348$  К

Fig. 5. Dependence of the NAB hydrogenation rate on the concentration of alcohol in aqueous solutions. 1 – ethanol, 2 – methanol, 3, 4 – 2-propanol; 1-3 – atmospheric pressure,  $m_k/V_p = 6.3$  kg/m<sup>3</sup>,  $C_R = 38.9$  mol/m<sup>3</sup>,  $R_k = 3.1$   $\mu\text{m}$ ; 4 –  $P_{\text{H}_2} = 1$  MPa,  $m_k/V_p = 12.5$  kg/m<sup>3</sup>,  $C_R = 350$  mol/m<sup>3</sup>,  $R_k = 10-30$   $\mu\text{m}$ ; 1, 3 –  $T = 333$  K, 2 –  $T = 323$  K, 4 –  $T = 348$  K

По результатам эксперимента, приведенным в таблице, установлено, что состав растворителя оказывает влияние не только на скорость гидрогенизации НАБ, но и на селективность реакции по БТ(У). В интервале составов растворов, содержащих 0,3-0,9 м.д. спирта, при атмосферном давлении выход целевого продукта составляет  $48 \pm 3\%$ , а при давлении водорода 1,0 МПа –  $73,5 \pm 0,5\%$ . Увеличение селективности гидрогенизации по БТ при одновременном повышении давления водорода и исходного количества НАБ можно объяснить по-

вышением концентрации ассоциативного комплекса «НАБ·Н<sub>2</sub>», способного на поверхности скелетного никеля претерпевать бензотриазольную циклизацию до НО, который далее восстанавливается до БТ.

**Таблица**

**Влияние состава бинарного растворителя спирт–вода на селективность гидрогенизации НАБ (Y, %) при атмосферном ( $m_k/V_p = 6,3 \text{ кг/м}^3$ ,  $C_R = 38,9 \text{ моль/м}^3$ ,  $R_k = 3,1 \text{ мкм}$ ) и при повышенном давлении водорода ( $m_k/V_p = 12,5 \text{ кг/м}^3$ ,  $C_R = 350 \text{ моль/м}^3$ ,  $R_k = 10\text{--}30 \text{ мкм}$ )**

**Table. Influence of the composition of the binary alcohol–water solvent on the selectivity of hydrogenation of NAB (Y, %) at atmospheric ( $m_k/V_p = 6.3 \text{ kg/m}^3$ ,  $C_R = 38.9 \text{ mol/m}^3$ ,  $R_k = 3.1 \text{ }\mu\text{m}$ ) and at elevated hydrogen pressure ( $m_k/V_p = 12.5 \text{ kg/m}^3$ ,  $C_R = 350 \text{ mol/m}^3$ ,  $R_k = 10\text{--}30 \text{ }\mu\text{m}$ )**

| $P_{H_2}$ | атмосферное |        |            | 1 МПа |
|-----------|-------------|--------|------------|-------|
| T, K      | 323         | 333    |            | 343   |
| $x_2$     | метанол     | этанол | 2-пропанол |       |
| 0,025     | –           | –      | 36         | 1     |
| 0,11      | 35          | 37     | 43         | 21    |
| 0,26      | 45          | 50     | 46         | 73    |
| 0,47      | 51          | –      | 47         | –     |
| 0,66      | 49          | 48     | 47         | 74    |
| 0,87      | –           | 45     | 48         | –     |
| 0,99      | 25          | –      | 35         | –     |

Минимальный выход БТ наблюдается в растворителях с низкой и высокой концентрацией спирта. Снижение выхода БТ при содержании спирта менее 0,2 м.д. связано с уменьшением растворимости НАБ, вследствие чего катализатор находится в его насыщенном растворе. Известно [25–27], что при восстановлении нитросоединений в растворителях с содержанием 2-пропанола около 0,1 м.д. лимитирующей стадией является диффузия водорода к внутренней поверхности катализатора. Поскольку процесс адсорбции протекает по механизму объемного заполнения пор катализатора, то, величина адсорбции НАБ на поверхности может быть выше, чем в объеме раствора. Указанные факторы неизбежно способствуют обезводороживанию поверхности скелетного никеля и его дезактивации [5, 27], в связи с чем, как отмечалось выше, в разбавленных растворах спирта НО восстанавливается до БТ не полностью и выход целевого продукта в результате снижается.

Переход к более концентрированным водным растворам спирта способствует увеличению растворимости и снижению адсорбции НАБ на по-

верхности катализатора. Это подтверждалось данными ТСХ, согласно которым в пробах гидрогенизата НАБ фиксировался до степени превращения 0,85. Увеличение коэффициента диффузии водорода и его растворимости при повышении содержания спирта также приводит к росту концентрации водорода на поверхности катализатора. Эти условия, как и в случае повышения давления водорода, благоприятны для образования ассоциативного комплекса «НАБ·Н<sub>2</sub>» и способствуют увеличению селективности реакции по БТ. Некоторое ее снижение в растворителях с содержанием 0,99 м.д. спирта связано с возрастанием скорости гидрогенизации комплекса «НАБ·Н<sub>2</sub>» до ароматических аминов А.

На основании экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что, образование БТ в условиях гидрогенизации НАБ на скелетном никелевом катализаторе в водных растворах алифатических спиртов происходит через НО, который получается преимущественно за счет бензотриазольной циклизации поверхностного ассоциативного комплекса «НАБ·Н<sub>2</sub>», а не в результате гомогенной перегруппировки НГБ в объеме жидкой фазы. Также установлено, что при повышении давления водорода и концентрации исходного продукта характер влияния состава водно-спиртового растворителя на кинетические закономерности и селективность процесса сохраняется, но выход целевого продукта при этом возрастает. Таким образом, экспериментальные данные, полученные при атмосферном давлении, могут служить теоретической основой при разработке технологии жидкофазной каталитической гидрогенизации НАБ с целью получения БТ.

*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

1. Шефтель В.О. Вредные вещества в пластмассах: Справочник. М.: Химия. 1991. С. 294.
2. Tai W.J., Li C.Y., Lin P.H., Li J.Y., Chen M.J., Ko B.T. Synthesis and Characterization of Aluminium Complexes Based on Amino-benzotriazole Phenoxide Ligand: Luminescent properties and Catalysis for Ring-opening Polymerization. *Appl. Organometal. Chem.* 2012. V. 26. P. 518-527.
3. Machura B., Wolff M., Kruszynski R., Kusz J. Novel Oxorhenium Complexes with 2-(2'-Hydroxy-5'-methyl-phenyl)benzotriazolato Ligand. X-ray Studies, Spectroscopic Characterization and DFT Calculations. *Polyhedron.* 2009. V. 28. P. 1211-1220.
4. Лефедова О.В., Немцева М.П. 2-2'-Гидроксид-5'-метил-фенилбензотриазол и продукты его гидрогенизации в стабилизации полистирола. *ЖПХ.* 2012. Т. 85. № 7. С. 1163-1167.
5. Теория и практика процессов жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов. Под ред. О.И. Койфмана. М.: КРАСАНД. 2016. 528 с.
6. Пешина Т.С., Мирошников В.С., Перевалов В.П. Синтез УФ-абсорберов на основе 2-гидроксифенил-2Н-бензотриазола. *Усп. в химии и хим. технологии.* 2018. Т. 32. № 5. С. 109-111.
7. Ивлев А.А., Колдаева Т.Ю., Мирошников В.С., Перевалов В.П. Разработка метода получения 4-амино-6-(2Н-бензотриазол-2-ил)резорцина для синтеза потенциальных УФ-абсорберов. *Хим. промыш. сегодня.* 2013. № 7. С. 22-26.
8. Moor O.D., Dorgan C.R., Johnson P.D., Lambert A.G., Lecci C., Maillol C., Nugent G., Poignant S.D., Price P.D., Pye R.J., Storer R., Tinsley J.M., Vickers R., Well R., Wilkes F.J., Wilson F.X., Wren S.P., Wynne G.M. Discovery and SAR of 2-arylbenzotriazoles and 2-arylindazoles as potential treatments for Duchenne muscular dystrophy. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2011. V. 21. P. 4828-4831.
9. Джилл Джасбир С., Могхадам Шаян, Миллер Томас М. Производные бензотриазола и толлитриазола для снижения коррозии. РФ патент № 2749854. 2021.
10. 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.
11. Ивлев А.А., Егоров Р.Н., Колдаева Т.Ю., Перевалов В.П. Синтез 2Н-бензотриазолов, содержащих кумариновый фрагмент. *Усп. в химии и хим. технологии.* 2008. Т. 22. № 6. С. 42-44.
12. Wang B., Si L., Yuan Y., Li Y., Chen L., Yan X. Reductive cyclization of 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene to benzotriazole over K-doped Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *RSC Adv.* 2016. N 6. P. 16766-16771. DOI: 10.1039/c5ra26800a.
13. Лефедова О.В., Немцева М.П., Шаронов Н.Ю. Влияние природы растворителя и заместителя на селективность гидрогенизации 2-нитроазобензола на скелетном никеле. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 5. С. 110-119. DOI: 10.6060/ivkkt.20236605.6772.
14. Хоанг А., Белова А.В., Лефедова О.В., Латыпова А.Р., Филиппов Д.В. Гидрогенизация замещенных нитро-, азобензолов, их смеси и замещенного нитроазобензола

## REFERENCES

1. Sheftel V.O. Harmful substances in plastics: Directory. M.: Khimiya. 1991. P. 294 (in Russian).
2. Tai W.J., Li C.Y., Lin P.H., Li J.Y., Chen M.J., Ko B.T. Synthesis and Characterization of Aluminium Complexes Based on Amino-benzotriazole Phenoxide Ligand: Luminescent properties and Catalysis for Ring-opening Polymerization. *Appl. Organometal. Chem.* 2012. V. 26. P. 518-527.
3. Machura B., Wolff M., Kruszynski R., Kusz J. Novel Oxorhenium Complexes with 2-(2'-Hydroxy-5'-methyl-phenyl)benzotriazolato Ligand. X-ray Studies, Spectroscopic Characterization and DFT Calculations. *Polyhedron.* 2009. V. 28. P. 1211-1220.
4. Lefedova O.V., Nemtseva M.P. 2-(2-Hydroxy-5-methyl-phenyl)benzotriazole and Its Hydrogenation Products in Polystyrene Stabilization. *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. V. 85. N 7. P. 1128-1132.
5. Theory and practice of liquid-phase hydrogenation of substituted nitrobenzenes processes. Ed. by O.I. Koifman. M.: KRASAND. 2016. 528 p. (in Russian).
6. Peshina T.S., Miroshnikov V.S., Perevalov V.P. Synthesis of UV-absorbers on the basis of 2-hydroxyphenyl-2H-benzotriazole. *Usp. Khim. Khim. Tekhnol.* 2008. V. 32. N 5. P. 109-111 (in Russian).
7. Ivlev A.A., Koldaeva T.Yu., Miroshnikov V.S., Perevalov V.P. Development of a method for obtaining 4-amino-6-(2n-benzotriazol-2-yl)resorcinol for the synthesis of potential UV absorbers. *Khim. Prom. Segodnya.* 2013. N 7. P. 22-26 (in Russian).
8. Moor O.D., Dorgan C.R., Johnson P.D., Lambert A.G., Lecci C., Maillol C., Nugent G., Poignant S.D., Price P.D., Pye R.J., Storer R., Tinsley J.M., Vickers R., Well R., Wilkes F.J., Wilson F.X., Wren S.P., Wynne G.M. Discovery and SAR of 2-arylbenzotriazoles and 2-arylindazoles as potential treatments for Duchenne muscular dystrophy. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2011. V. 21. P. 4828-4831.
9. Gill Jasbir S., Moghadam Shayan, Miller Thomas M. Benzotriazol and tolyltriazole derivatives to reduce corrosion. RF patent N 2749854. 2021 (in Russian).
10. 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.
11. Ivlev A.A., Egorov R.N., Koldaeva T.Yu., Perevalov V.P. Synthesis of 2H-benzotriazoles containing a coumarin fragment. *Usp. Khim. Khim. Tekhnol.* 2008. V. 22. N 6. P. 42-44 (in Russian).
12. Wang B., Si L., Yuan Y., Li Y., Chen L., Yan X. Reductive cyclization of 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene to benzotriazole over K-doped Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *RSC Adv.* 2016. N 6. P. 16766-16771. DOI: 10.1039/c5ra26800a.
13. Lefedova O.V., Nemtseva 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 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236605.6772.
14. 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

- на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 3. С. 50-55. DOI: 10.6060/ivkkt.20196203.5942.
15. **Ань Х., Немцева М.П., Лefeldova О.В.** 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.
  16. **Лefeldova О.В., Ань Х., Белова А.В., Немцева М.П.** Гидрогенизация замещенных бензолов, содержащих нитро- и азогруппы на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола. *ЖФХ*. 2020. Т. 94. № 4. С. 545-549. DOI: 10.31857/S0044453720030164.
  17. **Осадчая Т.Ю., Афинеевский 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.
  18. **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.
  19. **Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery Jr. J.A., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N.G., Petersson A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A.** Gaussian 03, revision B.04; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA. 2003.
  20. **Федорова А.А., Удальцов А.А., Лefeldova 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.
  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/b411 603h.
  22. **Чиркова Ж.В.** Синтез N-гидроксииндолов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 4. С. 4-20. DOI: 10.6060/tcct.2017604.5560.
  23. **Ефимова Т.П., Озерова О.Ю., Иванова М.П., Новикова Т.А.** 1-Амино-2-нитрогуанидин в синтезе азотистых гетероциклов. Сб. тр. Всерос. конф. «Химия нитро-соединений и родственных азот-кислородных систем». М.: 2019. С. 112-118.
  - 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.
  15. **Hoang Anh, Nemtseva 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.
  16. **Lefedova O.V., An' K., Belova A.V., Nemtseva M.P.** Hydrogenation of substituted benzenes containing nitro and azo groups over skeletal nickel in aqueous solutions of 2-propanol. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2020. V. 94. N 4. P. 720-724. DOI: 10.31857/S0044453720030164.
  17. **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. *Zhurn. Fizich. Khim.* 2017. V. 91. N 1. P. 34-39 (in Russian). DOI: 10.1134/S0036024417010204.
  18. **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.
  19. **Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery Jr. J.A., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N.G., Petersson A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A.** Gaussian 03, revision B.04; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA. 2003.
  20. **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).
  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/b411 603h.
  22. **Chirkova Zh.V.** Synthesis of n-hydroxyindoles. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2017. V. 60. N 4. P. 4-20 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.2017604.5560.
  23. **Efimova T.P., Ozerova O.Yu., Ivanova M.P., Novikova T.A.** 1-Amino-2-nitroguanidine in the synthesis of nitrogen heterocycles. Coll. of works of the all-russian conference «Chemistry of nitro compounds and related nitrogen-oxygen systems». M.: 2019. P. 112-118 (in Russian).
  24. **Drokin R.A., Gazizov D.A., Tiufiakov D.V., Voinkov E.K., Gorbunov E.B., Ulomsky E.N., Rusinov G.L.,**

24. Дрокин Р.А., Газизов Д.А., Тюфяков Д.В., Воинков Е.К., Горбунов Е.Б., Уломский Е.Н., Русинов Г.Л., Русинов В.Л. Калиевые соли нитрокарбонильных соединений в синтезе азотсодержащих гетероциклических соединений. Сб. тр. Всерос. конф. «Химия нитросоединений и родственных азот-кислородных систем» (АКС-2019). М.: 2019. С. 187-189.
25. Смирнова И.В., Немцева М.П., Лефедова О.В. Гидрогенизация замещенных нитро-бензолов в среде 2-пропанол-вода в присутствии кислот и оснований. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2010. Т. 53. Вып. 11. С. 40-43.
26. Смирнова И.В., Немцева М.П., Лефедова О.В. Влияние состава растворителя 2-пропанол-вода на скорость гидрогенизации замещенных нитробензолов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2009. Т. 52. Вып. 5. С. 25-28.
27. Смирнова И.В., Немцева М.П., Лефедова О.В., Луковицина М.К. Оценка степени дезактивации скелетного никелевого катализатора в условиях жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2012. Т. 55. Вып. 1. С. 51-55.
- Rusinov V.L. Potassium salts of nitrocarbonyl compounds in the synthesis of nitrogen-containing heterocyclic compounds. Coll. of works of the all-russian conference «Chemistry of nitro compounds and related nitrogen-oxygen systems». М.: 2019. P. 187-189 (in Russian).
25. 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).
26. Smirnova I.V., Nemtseva M.P., Lefedova O.V. Influence of the composition of the solvent 2-propanol-water on the rate of hydrogenation of substituted nitrobenzenes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2009. V. 52. N 5. P. 25-28 (in Russian).
27. Smirnova I.V., Nemtseva M.P., Lefedova O.V., Lukovitsina M.K. Evaluation of the degree of deactivation of a skeletal nickel catalyst under conditions of liquid-phase hydrogenation of substituted nitrobenzenes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2012. V. 55. N 1. P. 51-55 (in Russian).

Поступила в редакцию 04.07.2023

Принята к опубликованию 30.11.2023

Received 04.07.2023

Accepted 30.11.2023