

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА СКОРОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ
ГИДРОГЕНИЗАЦИИ 2-НИТРО-2'-ГИДРОКСИ-5'-МЕТИЛАЗОБЕНЗОЛА НА ПРОМОТИРОВАННЫХ
НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

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

Изучение влияния различных факторов на кинетические особенности и селективность жидкофазной каталитической гидрогенизации соединений, содержащих несколько реакционноспособных групп, имеет теоретическую и практическую значимость. В представленной работе исследована гидрогенизация 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола с целью выяснения причин и характера зависимости скорости и выхода целевых продуктов, содержащих бензотриазольный цикл, от состава каталитической системы. В частности, рассмотрено влияние состава водных растворов 2-пропанола с различным содержанием гидроксида натрия и промотирующих добавок титана и молибдена к скелетному никелевому катализатору. Согласно полученным данным, определяющее воздействие на закономерности протекания процесса оказывает состав жидкой фазы, а не природа промотора в катализаторе. Введение в растворитель гидроксида натрия приводит к изменению соотношения скоростей параллельных стадий гидрогенизации азо- и нитрогруппы в исходном соединении в значительно большей степени, чем введение промотора. Соответственно, изменяется общая скорость и селективность гидрогенизации 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола по соответствующему бензотриазолу и его N-оксиду, а также по ароматическим аминам. На основании данных УФ-спектроскопии и квантово-химических расчетов обоснована возможность формирования в адсорбционном слое катализатора ассоциативного комплекса, замещенного нитроазобензола (НАБ) с водородом, перестройка связей в котором может привести к циклизации с образованием N-оксида бензотриазола. Установлено, что для получения соединений, содержащих бензотриазольный цикл, с выходом не менее 80% рекомендуется, независимо от природы промотирующей добавки в составе катализатора, поддерживать молярное соотношение $n_{\text{НАБ}}:n_{\text{NaOH}}=0,5-1,5$ и использовать водные растворы 2-пропанола с содержанием 0,2-0,5 м.д. спирта и 150-300 моль/м³ гидроксида натрия.

Ключевые слова: каталитическая гидрогенизация, скелетный никель, промотированный никелевый катализатор, титан, молибден, 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензол, 2-пропанол, гидроксид натрия, скорость, константа скорости, кинетические кривые, селективность

Для цитирования:

Лефедова О.В., Немцева М.П. Влияние состава растворителя на скорость и селективность гидрогенизации 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на промотированных никелевых катализаторах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 5. С. 101–111. DOI: 10.6060/ivkkt.20256805.7116.

For citation:

Lefedova O.V., Nemtseva M.P. Effect of solvent composition on the rate and selectivity of 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene hydrogenation on promoted nickel catalysts. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 5. P. 101–111. DOI: 10.6060/ivkkt.20256805.7116.

EFFECT OF SOLVENT COMPOSITION ON THE RATE AND SELECTIVITY OF 2-NITRO-2'-HYDROXY-5'-METHYLAZOBENZENE HYDROGENATION ON PROMOTED NICKEL CATALYSTS

O.V. Lefedova, M.P. Nemtzeva

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

The study of the influence of various factors on the kinetic characteristics and selectivity of liquid-phase catalytic hydrogenation of compounds containing several reactive groups is of theoretical and practical significance. In the presented work, the hydrogenation of 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene was studied in order to elucidate the reasons and nature of the dependence of the rate and yield of the target products containing the benzotriazole ring on the composition of the catalytic system. In particular, the influence of the composition of aqueous solutions of 2-propanol with different contents of sodium hydroxide and promoting additives of titanium and molybdenum to the skeletal nickel catalyst was considered. According to the data obtained, the determining influence on the patterns of the process is the composition of the liquid phase, and not the nature of the promoter in the catalyst. The introduction of sodium hydroxide into the solvent leads to a change in the ratio of the rates of parallel stages of hydrogenation of the azo and nitro groups in the starting compounds to a much greater extent than the introduction of a promoter. Accordingly, the overall rate and selectivity of hydrogenation of 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene to the corresponding benzotriazole and its N-oxide, as well as to aromatic amines, changes. Based on UV spectroscopy data and quantum chemical calculations, the possibility of forming an associative complex of substituted nitroazobenzene with hydrogen in the adsorption layer of the catalyst is substantiated, the rearrangement of bonds in which can lead to cyclization with the formation of benzotriazole N-oxide. It has been established that to obtain compounds containing a benzotriazole ring with a yield of at least 80%, it is recommended, regardless of the nature of the promoting additive in the catalyst, to maintain the molar ratio $n_{\text{NAB}}:n_{\text{NaOH}}=0.5-1.5$ and use aqueous solutions of 2-propanol containing 0.2-0.5 m.p. of alcohol and 150-300 mol/m³ of sodium hydroxide.

Keywords: hydrogenation, skeleton nickel, promoted skeleton nickel, titan, molybdenum, 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene, 2-propanol, sodium hydroxide, kinetic curves, rate, selectivity

ВВЕДЕНИЕ

Жидкофазная гетерогенно-каталитическая гидрогенизация замещенных 2-гидроксинитроазобензолов наряду с процессами, которые протекают на поверхности контакта катализатора, включает также гомогенно-каталитические стадии с участием промежуточных соединений, происходящие в объеме раствора [1-5]. Важным элементом в схеме превращений замещенных 2-гидроксинитроазобензолов является образование продуктов, содержащих бензотриазольный цикл. Наличие бензотриазольного цикла обеспечивает возможность применения синтезируемых соединений в качестве высокоэффективных термо- и фотостабилизаторов полимеров, добавок к шинам и резинам, а также их использования в синтезе светостойких красителей, гербицидов, люминофоров, фармацев-

тических средств и пр. [6-10]. Имеющаяся в литературе информация [1-5, 11] в значительной степени касается превращения замещенных 2-гидроксинитроазобензолов в условиях гидрогенизации на скелетном никеле при атмосферном давлении водорода. При этом практически отсутствуют технологически значимые сведения о влиянии состава растворителя на скорость процесса и его селективность по продуктам, содержащим бензотриазольный цикл, при повышенных давлениях водорода на промотированных никелевых катализаторах.

Цель работы – выяснение причин влияния состава растворителя вода–2-пропанол–гидроксид натрия на скорость превращения и селективность гидрогенизации 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (НАБ) на промотированных титаном и молибденом никелевых катализаторах при повышенном давлении водорода и обоснование оптимальных условий проведения реакции.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Активные никелевые катализаторы получали выщелачиванием сплавов металлов с алюминием по стандартной методике [12]. Структура и свойства скелетных никелевых катализаторов описаны в работах [13, 14]. При приготовлении скелетного никеля использовали сплавы Ni:Al:Fe с массовым соотношением компонентов 50:48,8:0,2. Для получения промотированных катализаторов 8 масс. % никеля в составе сплава заменяли титаном или молибденом. Сплавы измельчали в мельнице ударно-отражательного действия с линейной скоростью рабочих органов последней ступени 150 м/с. После сепарации использовали фракцию сплава с диаметром частиц 5–50 мкм.

Гидрогенизацию НАБ проводили в термостатируемом автоклаве Вишневого при давлении водорода 1 МПа и температуре 348 ± 2 К. Интенсивное перемешивание жидкой фазы (50 об/с) исключало влияние внешнего массопереноса на кинетические параметры реакции. В качестве растворителей использовали водные растворы 2-пропанола с добавками гидроксида натрия. Содержание спирта (x_2) варьировали от 0,026 м.д. (10 об. %) до 0,68 м.д. (90 об. %), а концентрацию основания (C_{NaOH}) – от 0 до 800 моль/м³. В автоклав вносили 100 см³ жидкой фазы, $1,25 \pm 0,1$ г катализатора в виде водной суспензии и $10 \pm 0,1$ г технического НАБ с содержанием основного продукта 90% ($C_{\text{НАБ}} = 350 \pm 3,5$ моль/м³). Расход водорода в ходе реакции фиксировали с помощью высокоточного манометра. По расходу водорода за определенный промежуток времени, рассчитывалась скорость процесса (г, моль H₂/(с·г)) с погрешностью не более 5%. Сопоставление кинетических характеристик гидрогенизации НАБ в различных условиях проводили на основании значений скоростей реакции в момент расходования 10% от общего объема поглощенного водорода. Эти значения определяли по кинетическим зависимостям скорости реакции от объема поглощенного в ходе реакции водорода.

Строение НАБ и продуктов гидрогенизации подтверждали 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) и масс-спектрометрии (QMS 403 C Aeolos «Netzsch»). Содержание НАБ в техническом продукте определяли с использованием спектрального анализа в УФ-области на приборе «CARY 50 Scan UV-Visible Spectrophotometers» с чувствительностью не менее $(1 \div 3) \cdot 10^{-5}$ М.

В ходе процесса отбирали пробы реакционной массы и качественно анализировали их с помощью восходящей тонкослойной хроматографии, которую проводили на пластинках «Silufol-254» в смеси толуол–этилацетат в качестве элюента. С целью идентификации образующихся соединений после проявления оксидами азота или парами аммиака рабочие хроматограммы сопоставляли с хроматограммами индивидуальных веществ. В различные моменты времени в пробах гидрогенизата устойчиво фиксировали НАБ, 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазол (БТ), его N-оксид (НО), а также продукты, не содержащие бензотриазольный цикл – аминокazo- и аминоказидропроизводные, которые по завершении реакции восстанавливались до соответствующих конечных ароматических аминов – 1,2-дифениламина и 3-амино-4-гидрокси-толуола (А).

По окончании поглощения водорода гидрогенизат отфильтровывали от катализатора и отгоняли из него 2-пропанол. Выделение продуктов реакции, содержащих бензотриазольный цикл, проводили путем дробного подкисления полученного кубового остатка соляной кислотой. Целевой БТ выпадал в осадок при pH 10, а НО – при pH 2. Конечные ароматические амины при этом оставались в растворе. Осадки отфильтровывали, сушили при температуре 333 ± 5 К до постоянной массы, взвешивали и рассчитывали выход БТ ($S_{\text{БТ}}$) и НО ($S_{\text{НО}}$), по которым судили о селективности процесса по соединениям, содержащим бензотриазольный цикл. Согласно данным тонкослойной хроматографии в конце опыта в гидрогенизате присутствовали только БТ, НО и А, поэтому выход суммарный выход конечных аминов определяли по разности: $S_{\text{А}} = 100 - S_{\text{БТ}} - S_{\text{НО}}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Схема и особенности превращения НАБ в условиях гидрогенизации на переходных металлах в жидкой фазе подробно рассмотрены в работах [1–5], в которых показано, что процесс реализуется через ряд параллельно-последовательных стадий с образованием соединений, содержащих бензотриазольный цикл (НО и БТ), а также промежуточных и конечных продуктов гидрирования нитро- и азогруппы.

Бензотриазольная циклизация с образованием НО может протекать как на поверхности контакта, так и за счет гомогенно-каталитического превращения промежуточных соединений в объеме жидкой фазы [1–4, 15, 16]. Наиболее вероятно,

что таким интермедиатом является 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилгидразобензол (НГБ) [1-4]. Однако, экспериментально было обнаружено, что при высокой исходной концентрации НАБ при выделении продукта гидрогенизации при $pH = 2$ получалась вязкая масса, которая постепенно превращалась в аморфный осадок, идентифицированный как НО. Известно [17], что нитрозосоединения в растворах легко образуют димеры, имеющие вязкую смоло-

образную консистенцию. Следовательно, при гидрогенизации НАБ наряду с НГБ не исключена возможность образования 2-нитрозо-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (НЗБ). Согласно [1-4] при температурах 274÷333 К и атмосферном давлении водорода введение гидроксида натрия в водный раствор 2-пропанола способствует росту выхода БТ, в том числе вследствие ускорения гомогенной циклизации НГБ или НЗБ до НО.

Таблица 1

Влияние состава каталитической системы на скорость и селективность гидрогенизации НАБ
Table 1. Influence of the composition of the catalytic system on the rate and selectivity of hydrogenation of NAB

Промотированный титаном скелетный никелевый катализатор						
Содержание спирта (x ₂), м.д.	C _{NaOH} , моль/м ³	пн ₂ /п _{НАБ}	гн ₂ , моль/(с·кг)	S _{БТ} , %	S _{НО} , %	S _А , %
0,68	0	2,65	0,54	52,0	9,0	39,0
	62,5	2,19	0,92	54,3	9,0	36,7
	125	1,91	0,49	48,2	10,4	41
	250	1,39	0,15	29,1	57,9	13,0
	400	1,22	0,07	6,2	86,7	7,1
0,26	0	2,68	0,47	72,6	4,7	22,7
	125	2,46	0,88	76,8	5,0	18,0
	200	4,77	0,74	79,7	6,2	14,1
	400	2,68	0,61	69,7	9,1	21,2
	800	3,83	0,47	63,4	10,6	26,0
0,11	75	2,46	0,42	65,4	8,6	26,0
	150	2,14	0,57	64,2	13,5	22,3
	225	2,31	0,88	76,6	4,4	19,0
	375	2,30	0,44	74,4	6,6	19,0
	500	2,46	0,28	74,9	7,5	17,6
0,026	625	3,23	0,18	66,2	14,7	19,1
	0	3,92	0,04	16,6	9,2	74,2
	125	2,31	0,22	40,0	20,2	39,8
	250	2,31	0,45	38,0	38,2	23,8
	375	1,66	0,27	19,7	71,1	9,2
	500	1,11	0,16	5,3	91,3	3,4
Промотированный молибденом скелетный никелевый катализатор						
Содержание спирта, м.д.	C _{NaOH} , моль/м ³	пн ₂ /п _{НАБ}	гн ₂ , моль/(с·кг)	S _{БТ} , %	S _{НО} , %	S _А , %
0,68	0	2,00	0,84	62,8	8,5	28,7
	62,5	2,00	1,04	71,7	5,6	22,7
	125	2,00	0,65	64,1	8,1	27,8
	250	1,54	0,05	26,8	63,6	9,6
	375	1,08	0,02	0,0	95,0	5,0
0,26	0	2,15	0,78	70,3	5,8	23,9
	62,5	2,23	0,81	78,9	3,8	17,3
	125	2,15	0,62	81,4	4,5	14,1
	250	2,31	0,49	78,9	3,9	17,2
	500	2,46	0,05	76,0	7,7	16,3
0,11	0	2,08	0,54	14,9	55,3	29,8
	125	1,46	0,49	11,0	68,5	20,5
	250	1,46	0,47	24,4	65,1	10,5
	375	2,23	0,53	77,9	7,3	14,8
	500	2,23	0,34	77,4	5,6	17,0
	625	3,92	0,08	73,4	5,7	20,9

Продолжение таблицы 1

0,026	0	1,39	0,25	0,9	16,1	83,0
	125	1,42	0,28	6,6	56,3	37,1
	250	1,23	0,39	1,1	68,9	30,0
	375	1,08	0,22	7,7	85,4	6,9
	500	1,23	0,33	17,5	76,2	6,3
	625	1,23	0,24	13,9	79,2	6,9
	750	1,54	0,18	27,9	62,2	9,9
Не промотированный скелетный никелевый катализатор						
Содержание спирта (x_2), м.д.	C_{NaOH} , моль/м ³	η_{H_2}/η_{HAB}	η_{H_2} , моль/(с·кг)	S_{BT} , %	S_{HO} , %	S_A , %
0,68	0	2,56	1,06	73,8	5,6	20,6
	62,5	2,49	1,46	73,5	7,6	18,9
	125	2,37	0,74	74,6	8,6	16,8
	250	2,45	0,22	74,9	7,7	17,4
	375	1,66	0,08	26,0	64,0	10,0
0,26	0,00	2,04	0,71	73,0	8,5	18,5
0,11	0,00	1,89	0,41	21,0	15,1	63,9
0,026	0	4,22	0,24	1,0	18,8	80,2
	125	2,93	0,49	0,8	51,2	48,0
	250	2,08	0,45	2,3	71,4	26,3
	500	1,42	0,49	10,0	82,5	4,4
	625	1,48	0,41	18,2	74,4	7,4

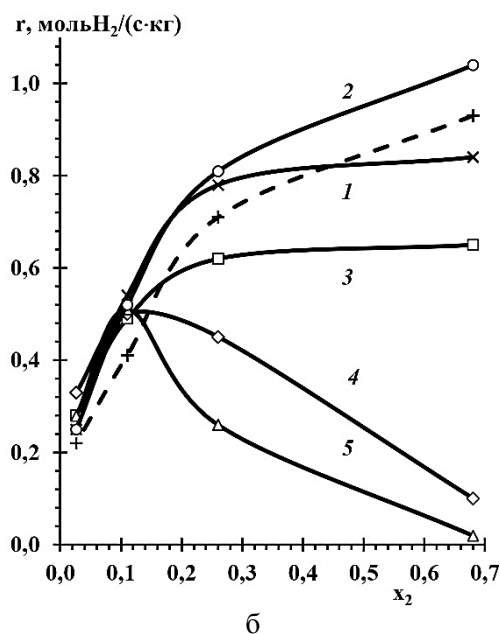
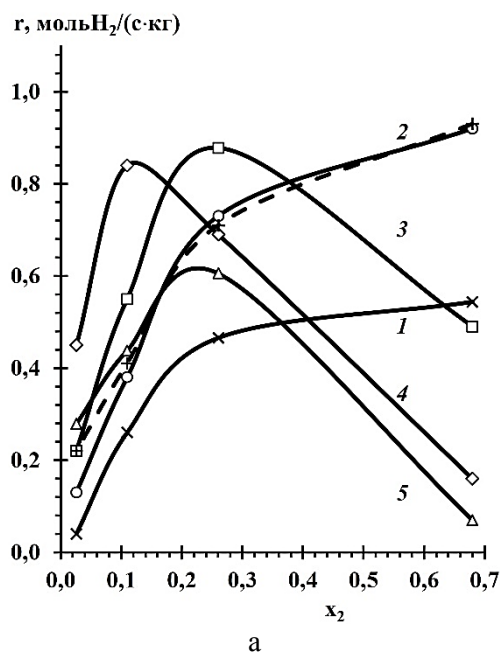


Рис. 1. Зависимость скорости гидрогенизации НАБ на скелетных никелевых катализаторах, промотированных титаном (а) и молибденом (б) от содержания 2-пропанола (x_2) в водных растворах с различной концентрацией гидроксида натрия. C_{NaOH} (моль/м³): 1 – 0; 2 – 62,5; 3 – 125; 4 – 250; 5 – 375. Пунктир – не промотированный скелетный никель при $C_{NaOH} = 0$

Fig. 1. Dependence of the NAB hydrogenation rate on skeletal nickel catalysts promoted with titanium (a) and molybdenum (б) on the content of 2-propanol (x_2) in aqueous solutions with different concentrations of sodium hydroxide. C_{NaOH} (mol/m³): 1 – 0; 2 – 62.5; 3 – 125; 4 – 250; 5 – 375. Dashed line – un-promoted skeletal nickel, $C_{NaOH} = 0$

Полученные экспериментальные данные по влиянию состава каталитической системы на скорость и селективность гидрогенизации НАБ представлены в табл. 1. Отношение η_{H_2}/η_{HAB} , кото-

рое показывает количество поглощенного водорода на 1 моль НАБ, также, как и величина S_A , отражает селективность процесса. Водородный эквивалент превращения 1 моль НАБ до НО составляет 1 моль, до БТ – 2 моль, а до А – 5 моль.

На рис. 1 приведены зависимости скорости гидрогенизации НАБ на скелетном никеле, промотированном титаном (а) и молибденом (б), от состава водного раствора 2-пропанола с различным содержанием гидроксида натрия. Согласно полученным данным при концентрации основания не более 125 моль/м³ зависимости представляют собой кривые с насыщением (кривые 1, 2 и пунктир). Причем их характер сохраняется таким же, как при гидрогенизации НАБ на непромотированном скелетном никеле. При увеличении содержания гидроксида натрия зависимости приобретают экстремальный характер (кривые 4, 5).

Рассмотрим влияние промотора в катализаторе и состава растворителя на выход продуктов, содержащих бензотриазольный цикл ($S_{\text{БТ+НО}}$). Из приведенных на рис. 2 данных следует, что зависимости величины $S_{\text{БТ+НО}}$ от содержания 2-пропанола

имеют сложный характер. В интервале содержания спирта в растворителе 0,1÷0,4 м.д. в нейтральных средах и при невысокой концентрации гидроксида натрия кривые проходят через максимум (кривые 1, 2 и пунктир), а при концентрации более 300 моль/м³ наблюдается минимум (кривые 4). Следует отметить, что введение промотора способствует достижению величины $S_{\text{БТ+НО}}$ до 92% на никель-титановом и до 95% на никель-молибденовом катализаторе в разбавленных и концентрированных водных растворах 2-пропанола при $C_{\text{NaOH}} = 375$ моль/м³. При уменьшении концентрации гидроксида натрия до 250 моль/м³ в указанных средах выход соединений, содержащих бензотриазольный цикл (НО и БТ), резко снижается, а выход ароматических аминов соответственно возрастает.

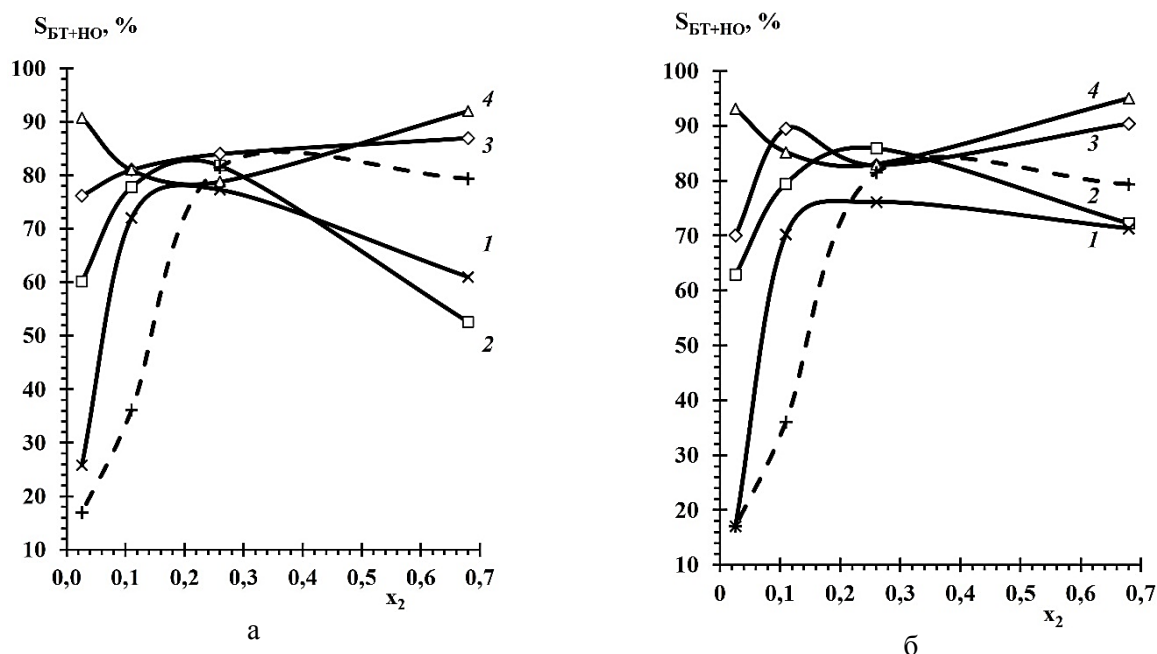


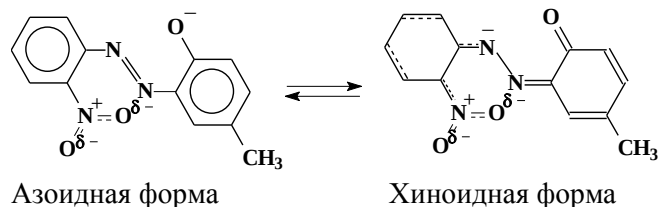
Рис. 2. Зависимость суммарного выхода БТ и НО при гидрогенизации НАБ на скелетных никелевых катализаторах, промотированных титаном (а) и молибденом (б) от содержания 2-пропанола (x_2) в водных растворах с различной концентрацией гидроксида натрия. C_{NaOH} (моль/м³): 1 – 0; 2 – 125; 3 – 250; 4 – 375. Пунктир – не промотированный скелетный никель при $C_{\text{NaOH}} = 0$.
Fig. 2. Dependence of the BT total yield during the NAB hydrogenation on skeletal nickel catalysts promoted with titanium (a) and molybdenum (b) on the content of 2-propanol (x_2) in aqueous solutions with different concentrations of sodium hydroxide. C_{NaOH} (mol/m³): 1 – 0; 2 – 125; 3 – 250; 4 – 375. Dashed line – unpromoted skeletal nickel, $C_{\text{NaOH}} = 0$.

Можно констатировать, что наиболее существенное изменение скорости и селективности гидрогенизации НАБ вызывает изменение состава растворителя, а не введение в состав катализатора промотора. Это связано с изменением растворимости и реакционной способности НАБ и промежуточных продуктов гидрогенизации, а также водорода в средах с различным содержанием спирта и основания [1, 4, 18-23]. Адсорбционные свойства

поверхности катализатора по отношению к исходному соединению и водороду будут определять скорости отдельных стадий и селективность реакции по отношению к промежуточным продуктам гидрогенизации НАБ, в том числе, не содержащим бензотриазольный цикл.

На основании исследований [17, 24] можно сделать вывод, что в растворе гетероароматиче-

ские соединения, подобные НАБ, могут существовать как в азоидной-, так и хиноидной форме, равновесие между которыми устанавливается очень быстро, а их соотношение зависит от pH среды.



Квантово-химические расчеты, проведенные с помощью пакета программ Gaussian03 [25] в рамках теории (DFT), с использованием функционала B3LYP и базиса 6-311++G (d, p), показали, что наиболее энергетически устойчивой является структура НАБ, отвечающая азоидной форме [26, 27]. Данная структура имеет высокую компланарность за счет сохранения ВМВС в молекуле и не исключает одновременного взаимодействия водорода как с нитро-, так и с азогруппой. Следовательно, в условиях гидрогенизации в адсорбционном слое возможно образование ассоциативных комплексов «НАБ-Н₂» различного строения, в том числе с образованием полугидрированных форм реагента [4, 28].

Функцией отклика на изменение электронного состояния молекул в растворах является число и положение максимумов поглощения в УФ-спектрах. Результаты спектральных исследований растворов НАБ представлены в табл. 2.

В электронных спектрах замещенных 2-гидроксиазосоединений можно отметить наличие трех основных пиков, лежащих в областях длин волн: $\lambda_1 \approx 300$ нм, $\lambda_2 \approx 350$ нм, $\lambda_3 \approx 480-550$ нм. Наличие первого пика связано с повышением электронной плотности на азогруппе от бензольного и фенольного колец, связанным с $\pi-\pi^*$ переходами. Наличие максимума поглощения в области 420-440 нм свидетельствует о росте общей цепи сопряжения, увеличении электронной плотности на азогруппе за счет переноса с фенильного кольца, связанного $\pi-\pi^*$ переходами, и смещения равновесия от хиноидной к азоидной форме [17, 24].

Появление максимума поглощения в спектре 2-гидроксиазосоединения в области $\lambda_3 \approx 480-550$ нм наблюдается при диссоциации гидроксигруппы, что свидетельствует о смещении равновесия от азоидной- к хиноидной структуре красителя, диссоциации гидроксигруппы и усилении электронной плотности на β -атоме азота азогруппы [17, 24].

Анализ положения максимумов поглощения в электронных спектрах поглощения в водных

растворах 2-пропанола свидетельствует о том, что состояние молекул НАБ отвечает азоидной форме. Однако, при переходе к чисто водным растворам NaOH в спектре наблюдается гипохромный эффект при $\lambda=330$ нм и максимум поглощения при $\lambda = 496$ нм, что свидетельствует о разрушении внутримолекулярной водородной связи (ВМВС) в молекуле НАБ и смещении равновесия к хиноидной структуре исходного соединения [17, 24]. Можно констатировать, что ионизация НАБ наблюдается даже в разбавленных водных растворах гидроксида натрия, в то время для водно-спиртовых растворов - это не характерно.

Таблица 2

Значения длин волн максимумов поглощения в УФ-спектрах НАБ в растворах различного состава

Table 2. The values of the wavelengths of the absorption maxima in the UV spectra of NAB in water and in aqueous solutions of 2-propanol of various compositions

2-Пропанол-вода					
x ₂	0,26	0,48	0,68	0,78	1,00
λ , нм (lgε)	328 (1,3)	328 (4,4)	328 (3,62)	328 (4,37)	328 (3,25)
λ , нм (lgε)	410 (0,93)	412 (4,05)	414 (3,25)	414 (3,99)	414 (2,88)
2-Пропанол-вода-гидроксид натрия, x ₂ = 0,68					
C _{NaOH} , моль/м ³	10	70	220	280	350
λ , нм (lgε)	328 (3,75)	328 (3,85)	328 (3,92)	328 (3,78)	328 (3,75)
λ , нм (lgε)	416 (3,39)	414 (3,49)	414 (3,58)	414 (3,42)	414 (3,39)
Вода-гидроксид натрия					
C _{NaOH} , моль/м ³	10	100	1000		
λ , нм (lgε)	330 (2,22)	330 (2,11)	330 (3,31)		
λ , нм (lgε)	496 (2,23)	496 (2,04)	496 (3,30)		

Смещение равновесия к хиноидной форме НАБ в водных растворах гидроксида натрия способствует замедлению образования бензотриазольного цикла, вероятно вследствие нарушения компланарности молекулы и сокращения цепи сопряжения [26, 27].

Известно [4, 21-23], что водород, адсорбированный на поверхности скелетных катализаторов, отвечает трем основным реакционноспособным формам – двум прочносвязанным и одной слабосвязанной форме. Прочносвязанные отвечают атомарным формам – частично ионизированным Н^δ и Н^{δ+} (β) и неионизированной Н (γ). Слабосвязанная форма (α) является молекулярной с частичным перенесением заряда на d-орбиталь катализатора – Н₂^{δ+}. Прочносвязанные формы водорода наиболее активны в восстановлении нитрогруппы,

в то время как слабосвязанные – в гидрировании двойной связи. Согласно [21], уменьшение мольной доли 2-пропанола в водных растворах приводит к росту адсорбционных коэффициентов (b) прочносвязанных форм водорода. При снижении содержания спирта от 0,68 м.д. до 0,026 м.д. соотношение $b_{\alpha}:b_{\gamma}:b_{\beta}$ изменяется от 1:5:20 до 1:50:50 при сохранении практически неизменных значений теплот адсорбции всех форм водорода. Аналогичная картина наблюдается при увеличении pH водного раствора. При переходе от водного раствора с pH = 5 к раствору с pH = 13 соотношение $b_{\alpha}:b_{\gamma}:b_{\beta}$ изменяется от 1:13:3 до 1:13:29 [21, 22].

При введении в состав растворителя гидроксида натрия следует ожидать повышения активности взаимодействия реакционноспособных групп в НАБ с прочносвязанными формами водорода, причем в наибольшей для нитрогруппы [4, 23]. Согласно представленным экспериментальным данным при увеличении содержания гидроксида натрия до 375-500 моль/м³, то есть при мольном соотношении $n_{\text{НАБ}}:n_{\text{NaOH}} = 1-1,5$, в водных растворах с содержанием 0,026 м.д. и 0,68 м.д. 2-пропанола действительно выход НО возрастает до 80% и более, и соответственно селективность по соединениям с бензотриазольным циклом – до 92-95%, что не противоречит ранее предложенным схемам превращения замещенных нитро-, азо- и нитроазобензолов в условиях гидрогенизации [1-5, 11, 28-30]. Однако, значительное повышение концентрации гидроксида натрия неблагоприятно, так как при этом превращение нитрогруппы НАБ может протекать через образование на поверхности катализатора НЗ (2-нитрозо-2'-гидрокси-5'-метилазобензол), которое обладает высоким окислительным потенциалом. Вследствие этого возможна дезактивация скелетного никеля за счет реализации механизма попеременного окисления-восстановления поверхности [1, 4, 19], что приведет к «торможению» процесса на стадии гидрогенизации НАБ до НО.

Введение гидроксида натрия в водно-спиртовой растворитель оптимального состава позволяет увеличить суммарный выход НО и БТ при промотировании скелетного никелевого катализатора титаном на 20%, а молибденом на 25% по сравнению с нейтральной средой.

При гидрогенизации НАБ в водных растворах 2-пропанола любого состава в отсутствии гидроксида натрия наблюдается высокий выход конечных аминов. Как отмечалось выше, в нейтральных средах увеличивается содержание слабосвязанной α -формы адсорбированного водорода за

счет снижения адсорбционных коэффициентов его прочносвязанных форм [4, 21]. Слабосвязанная форма адсорбированного водорода наиболее активна в гидрировании двойной связи [4, 5, 23, 30], поэтому азогруппа достаточно легко гидрируется, и селективность процесса по ароматическим аминам S_A существенно возрастает.

Наличие разнообразных форм водорода, проявляющих различную активность по отношению к нитро- и азогруппе, не исключает возможность его присоединения с одновременной их атакой к молекуле исходного реагента с формированием адсорбционного комплекса «НАБ·Н₂» ассоциативного типа. Перестройка связей в таком комплексе может сопровождаться образованием НО непосредственно в поверхностном слое катализатора [4, 28].

Растворители с содержанием 0,11-0,68 м.д. 2-пропанола характеризуются наличием стабильных протяженных водно-спиртовых структур [31], а количественное соотношение атомарных и молекулярных форм водорода в указанных средах остается практически постоянным [4, 21] в отличие от растворов с меньшим или большим содержанием спирта. При этом состояние НАБ отвечает азоидной форме, характеризующейся высокой компланарностью молекулы и отсутствием стерических затруднений, что благоприятно для образования бензотриазольного цикла. Квантово-химический расчет энергии вращения нитрогруппы, вдоль связи «С–N» показал, что она не превышает 13 кДж/моль [26, 27, 32]. Кроме того, несмотря на разделение зарядов между нитро- и азогруппой вероятность смещения электронной плотности в молекуле НАБ сохраняется за счет высокой степени сопряжения. Можно полагать, что при перераспределении связей в адсорбционном комплексе «НАБ·Н₂» бензотриазольная циклизация будет происходить по синхронному механизму по типу «голова к голове», рассмотренному для ряда органических соединений в работе [33].

Проведенные исследования показали, что для получения БТ с высоким выходом наиболее предпочтительны водные растворы с содержанием 0,2-0,5 м.д. 2-пропанола и 150-300 моль/м³ гидроксида натрия при мольном соотношении $n_{\text{НАБ}}:n_{\text{NaOH}} = 0,5-1,5$ независимо от наличия титана или молибдена в качестве промотора в составе катализатора.

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 of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лefeldова 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.
2. Лefeldова 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.
3. Лefeldова 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. DOI: 10.1134/S0023158406050090.
4. Теория и практика процессов жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов. Под ред. О.И. Койфмана. М.: КРАСАНД. 2016. 528 с.
5. Лefeldова 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.
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. 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. DOI: 10.1016/j.bmcl.2011.06.047.
8. Machura B., Wolff M., Kruszynski R., Kusz J. Novel Oxorhenium Complexes with 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazolato Ligand. X-ray Studies, Spectroscopic Characterization and DFT Calculations. *Polyhedron*. 2009. V. 28. P. 1211-1220. DOI: 10.1016/j.poly.2009.02.002.
9. Лefeldова О.В., Немцева М.П. 2-2'-Гидрокси-5'-метилфенилбензотриазол и продукты его гидрогенизации в стабилизации полистирола. *ЖПХ*. 2012. Т. 85. № 7. С. 1163-1167. DOI: 10.1134/S1070427212070245.
10. Refat M.S. Synthesis, spectroscopic characterization, thermal, and photostability studies of 2-(2'-Hydroxy-5'-phenyl)-5-aminobenzotriazole complexes. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010. V. 102. P. 1095-1103. DOI: 10.1007/s10973-010-0822-9.
11. Ань Хоанг, Немцева М.П., Лefeldова 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.
12. Осадчая Т.Ю., Афиневский А.В., Прозоров Д.А., Кочетков С.П., Румянцев Р.Н., Лукин М.В. Состав и

REFERENCES

1. 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 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246703.6932.
2. 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.
3. 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. *Kinet. Catal.* 2006. T. 47. N 5. P. 715-718. DOI: 10.1134/S0023158406050090.
4. Theory and practice of liquid-phase hydrogenation of substituted nitrobenzenes processes. Ed. by O.I. Koifman. M.: KRASAND. 2016. 528 p. (in Russian).
5. 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.
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. 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. DOI: 10.1016/j.bmcl.2011.06.047.
8. Machura B., Wolff M., Kruszynski R., Kusz J. Novel Oxorhenium Complexes with 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazolato Ligand. X-ray Studies, Spectroscopic Characterization and DFT Calculations. *Polyhedron*. 2009. V. 28. P. 1211-1220. DOI: 10.1016/j.poly.2009.02.002.
9. Lefedova O.V., Nemtseva M.P. 2-2'-Hydroxy-5'-methylphenylbenzotriazole and Its hydrogenation products in polystyrene stabilization. *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. V. 85. N 7. P. 1128-1132. DOI: 10.1134/S1070427212070245.
10. Refat M.S. Synthesis, spectroscopic characterization, thermal, and photostability studies of 2-(2'-Hydroxy-5'-phenyl)-5-aminobenzotriazole complexes. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010. V. 102. P. 1095-1103. DOI: 10.1007/s10973-010-0822-9.
11. Hoang Anh, 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. 2279-2282. DOI: 10.1134/S0036024417110085.

- структура пирофорных никелевых катализаторов по данным рентгеновской спектроскопии. *ЖФХ*. 2017. Т. 91. № 1. С. 34-39. DOI: 10.7868/S0044453717010204.
13. **Rodella C., Kellermann G., Francisco M., Jordao M.H., Zanchet D.** 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.
14. **Гильденбрант Е.И., Фасман А.Б.** Скелетные катализаторы в органической химии. Алма-Ата: Наука. 1982. 200 с.
15. **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.
16. **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/ γ -Al₂O₃. *RSC Adv.* 2016. N 6. P. 16766-16771. DOI: 10.1039/c5ra26800a.
17. **Zollinger H.** Diazo chemistry I. Aromatic and heteroaromatic compounds. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH. 1994. 453 p. DOI: 10.1002/3527601724.
18. **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.
19. **Смирнова И.В., Немцева М.П., Лефедова О.В., Луковичина 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.
20. **Немцева М.П., Шаронов Н.Ю.** Взаимосвязь скорости каталитического восстановления и растворимости изомеров нитробензойной кислоты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 6. С. 53-59.
21. **Барбов А.В., Меркин А.А., Шепелев М.В., Улитин М.В.** О возможности регулирования адсорбционных состояний водорода на скелетном никеле действием растворителя. *ЖФХ*. 2014. Т. 88. № 12. С. 1982-1988. DOI: 10.1134/S0036024414120036.
22. **Барбов А.В., Шепелев М.В., Денисов С.В., Улитин М.В.** Влияние pH водных растворов на термодинамические характеристики индивидуальных форм водорода, адсорбированного на поверхности пористого никеля. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2007. Т. 50. Вып. 8. С. 25-29.
23. **Меркин А.А., Романенко Ю.Е., Лефедова О.В.** Роль адсорбированного водорода в реакциях жидкофазной гидрогенизации соединений, содержащих нитрогруппу или связь "углерод-углерод" на никелевых катализаторах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 6. С. 68-73.
24. **Травень В.Ф.** Электронные спектры и свойства органических молекул. М.: Химия. 1989. 383 с.
25. **Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; 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.**
12. **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 diffraction data. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2017. V. 91. N 1. P. 30-35. DOI: 10.1134/S0036024417010204.
13. **Rodella C., Kellermann G., Francisco M., Jordao M.H., Zanchet D.** Textural and structural analyses of industrial Raney nickel catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47. N 22. P. 8612-8618. DOI: 10.1021/ie800543t.
14. **Gildenbrant E.I., Fasman A.B.** Skeleton catalysts in organic chemistry. Alma-Ata.: Nauka. 1982. 200 p. (in Russian).
15. **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.
16. **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/ γ -Al₂O₃. *RSC Adv.* 2016. N 6. P. 16766-16771. DOI: 10.1039/c5ra26800a.
17. **Zollinger H.** Diazo chemistry I. Aromatic and heteroaromatic compounds. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH. 1994. 453 p. DOI: 10.1002/3527601724.
18. **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).
19. **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).
20. **Nemtseva M.P., Sharonov N.Yu.** Interrelation between catalytic reduction rate and solubility of nitrobenzoic acid isomers. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 6. P. 53-59 (in Russian).
21. **Barbov A.V., Merkin A.A., Shepelev M.V., Ulitin M.V.** Using solvents to control hydrogen adsorption on skeletal nickel. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2014. V. 88. N 12. P. 2197-2202. DOI: 10.1134/S0036024414120036.
22. **Barbov A.V., Shepelev M.V., Denisov S.V., Ulitin M.V.** Influence of pH of aqueous solutions on the thermodynamic characteristics of individual forms of hydrogen adsorbed on the surface of porous nickel. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2007. V. 50. N 8. P. 25-29 (in Russian).
23. **Merkin A.A., Romanenko Yu.E., Lefedova O.V.** The role of adsorbed hydrogen in liquid-phase hydrogenation reactions of compounds containing a nitro group or a carbon-carbon bond on nickel catalysts. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2014. V. 57. N 6. P. 68-73 (in Russian).
24. **Traven V.F.** Electronic spectra and properties of organic molecules. M.: Khimiya. 1989. 383 p. (in Russian).
25. **Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; 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.**

- 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.
26. Федорова А.А., Удадьцов А.А., Лефедова О.В. Теоретическое изучение внутримолекулярного переноса протона в молекуле 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола. Сб. тр. IV Всеросс. науч. симпози. «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». Иваново-Суздаль: ИГХТУ. 2019. С. 417-419.
 27. Федорова А.А., Лефедова О.В., Шлыков С.А. Структура молекулы 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола: Теоретическое и спектральное исследование. *Тонкие хим. технологии*. 2023. Т. 18. № 4. С. 315-327. DOI: 10.32362/2410-6593-2023-18-4-315-327.
 28. 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.
 29. Хоанг А., Калашникова В.А., Лефедова О.В., Филиппов Д.В. 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.
 30. Хоанг А., Белова А.В., Лефедова О.В., 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.
 31. McGregor J., Li R., Zeitler J.A., D'Agostino C., Collins J.H.P., Mantle M.D., Manyar H., Holbrey J.D., Falkowska M., Youngs T.G.A., Hardacre Ch., Stitt E.H., Gladden L.F. Structure and dynamics of aqueous 2-propanol: a THz-TDS, NMR and neutron diffraction study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 45. N 17. P. 30481-30491. DOI: 10.1039/c5cp01132a.
 32. Блохин И.В., Антрощенко Ю.М., Шахкельдян И.В., Блохина Н.И., Никишина М.Б. Квантово-химическое моделирование относительной стабильности интермедиатов реакции гидридных аддуктов м-динитробензола с катионом фенилдиазония. *Изв. ТулГУ. Естеств. науки*. 2019. № 2. С. 15-22.
 33. Реакционная способность и пути реакции. Под ред. Клопмана Г. М.: Мир. 1977. 383 с.
 - 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.
 26. Fedorova A.A., Udaltsov A.A., Lefedova O.V. Theoretical study of intramolecular proton transfer in the 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene molecule. *Sat. tr. All-Russ. scient. symp. «Actual problems of the theory and practice of heterogeneous catalysts and adsorbents»*. Ivanovo-Suzdal: IGKhTU. 2019. P. 417-419 (in Russian).
 27. Fedorova A.A., Lefedova O.V., Shlykov S.A. Structure of 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene: Theoretical and spectroscopic study. *Tonkie Khim. Tekhnol.* 2023. V. 18. N. 4. P. 315-327 (in Russian). DOI: 10.32362/2410-6593-2023-18-4-315-327.
 28. 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.
 29. Hoang A., Kalashnikova V.A., Lefedova O.V., Filippov D.V. The influence 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/ivkkt.20186108.5752.
 30. Hoang A., Belova A.V., Lefedova O.V., Latypova A.R., Filippov D.V. Hydrogenization of substituted nitro-, azobenzenes, their mixture and substituted nitroazobenzenes on skeletal nickel in aqueous 2-propanol solutions. *ChemChemTech [Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 3. P. 50-56 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196203.5942.
 31. McGregor J., Li R., Zeitler J.A., D'Agostino C., Collins J.H.P., Mantle M.D., Manyar H., Holbrey J.D., Falkowska M., Youngs T.G.A., Hardacre Ch., Stitt E.H., Gladden L.F. Structure and dynamics of aqueous 2-propanol: a THz-TDS, NMR and neutron diffraction study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 45. N 17. P. 30481-30491. DOI: 10.1039/c5cp01132a.
 32. Blokhin I.V., Antroshchenko Yu.M., Shakhkeldyan I.V., Blokhina N.I., Nikishina M.B. Quantum chemical modeling of the relative stability of intermediates in the reaction of hydride adducts of m-dinitrobenzene with a phenyldiazonium cation. *Izv. TulGU. Yestestv. Nauki*. 2019. N 2. P. 15-22 (in Russian).
 33. Chemical reactivity and reaction paths. Ed. by G. Klopman. New York: Wiley. 1974. 369 p.

Поступила в редакцию 07.06.2024

Принята к опубликованию 04.02.2025

Received 07.06.2024

Accepted 04.02.2025