

ЖИДКОФАЗНАЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ 2-НИТРО-2'-ГИДРОКСИ-5'-МЕТИЛАЗОБЕНЗОЛА НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕ С ЦЕЛЮ ПОЛУЧЕНИЯ ФОТОСТАБИЛИЗИРУЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ

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

Смесь 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазола и продукта его гидрирования 4,5,6,7-тетрагидро-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазола в мольном соотношении 3:2 обладает более сильным фотостабилизирующим действием, чем исходные компоненты. Для приготовления подобной композиции необходимы индивидуальные соединения, каждое из которых может быть получено в результате жидкофазной каталитической гидрогенизации соответствующих реагентов. 2-2'-Гидрокси-5'-метилфенилбензотриазол является продуктом гидрогенизации 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола, а 4,5,6,7-тетрагидро-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазол, как отмечено выше, образуется при гидрировании 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазола. Однако более целесообразным представляется вариант получения смеси заданного состава непосредственно при гидрогенизации замещенного нитроазобензола без выделения соответствующего бензотриазола. Таким образом, исследование влияния температуры, давления водорода и количества катализатора на кинетические закономерности и селективность гидрогенизации 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола по указанным выше соединениям представляет научный интерес и имеет практическую значимость. В качестве катализатора использовали скелетный никель, а в качестве жидкой фазы – 1 М водный раствор гидроксида натрия с дополнительным количеством NaOH, необходимым для перевода исходного реагента в фенолят. В работе рассмотрены зависимости скорости реакции, времени протекания процесса, объема поглощенного водорода, а также выходов продуктов, содержащих бензотриазольный цикл, от вышеуказанных параметров процесса. Показано, что увеличение температуры, давления водорода, а также количества катализатора или массового соотношения катализатор:реагент приводит к росту выхода 4,5,6,7-тетрагидро-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазола. Наибольшее влияние на суммарный выход 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазола и его тетрагидропроизводного оказывает давление водорода. Установлено, что зависимость мольного соотношения 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазол:4,5,6,7-тетрагидро-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазол от температуры и давления водорода проходит через максимум, а с увеличением количества катализатора это соотношение снижается. Оптимальными условиями получения смеси с выходом 60-63% при мольном соотношении компонентов в пределах 1-2 являются: температура – 353-363 К, давление водорода – 1,2-1,5 МПа и массовое соотношение катализатор:реагент, равное 0,10-0,15.

Ключевые слова: каталитическая гидрогенизация, 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазол, 4,5,6,7-тетрагидро-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазол, скелетный никель, гидроксид натрия, давление водорода, скорость, селективность

Для цитирования:

Лефедова О.В., Немцева М.П. Жидкофазная гидрогенизация 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на скелетном никеле с целью получения фотостабилизирующей композиции. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2025. Т. 68. Вып. 9. С. 106–114. DOI: 10.6060/ivkkt.20256809.7267.

For citation:

Lefedova O.V., Nemtzeva M.P. Liquid-phase hydrogenation of 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene on skeletal nickel to obtain a photo-stabilizing composition. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 9. P. 106–114. DOI: 10.6060/ivkkt.20256809.7267.

LIQUID-PHASE HYDROGENATION OF 2-NITRO-2'-HYDROXY-5'-METHYLAZOBENZENE ON SKELETAL NICKEL TO OBTAIN A PHOTO-STABILIZING COMPOSITION

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, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

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

A mixture of 2-2'-hydroxy-5'-methylphenylbenzotriazole and its hydrogenation product 4,5,6,7-tetrahydro-2'-hydroxy-5'-methylphenylbenzotriazole in a molar ratio of 3:2 has a stronger photostabilizing effect than the source components. To prepare such a composition, individual compounds are required, each of which can be obtained as a result of liquid-phase catalytic hydrogenation of the corresponding reagents. 2-2'-Hydroxy-5'-methylphenylbenzotriazole is a product of hydrogenation of 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene, and 4,5,6,7-tetrahydro-2'-hydroxy-5'-methylphenylbenzotriazole, as noted above, formed by hydrogenation of 2-2'-hydroxy-5'-methylphenylbenzotriazole. However, it seems more expedient to obtain a mixture of a given composition directly during hydrogenation of the nitroazoderivative without precipitation of the substituted benzotriazole. Thus, the study of the influence of temperature, hydrogen pressure and catalyst amount on the kinetic regularities and selectivity of the 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene hydrogenation according to the above compounds is of scientific interest and has practical significance. A skeletal nickel was used as a catalyst, and a 1 M aqueous solution of sodium hydroxide with an additional amount of NaOH necessary to convert the initial reagent into a phenolate was used as a liquid phase. The work considers the dependences of the reaction rate, process time, volume of absorbed hydrogen, and yields of products containing the benzotriazole cycle on the above mentioned process parameters. It is shown that an increase in temperature, hydrogen pressure, and also the amount of catalyst or the mass ratio of catalyst:reagent leads to an increase in the yield of 4,5,6,7-tetrahydro-2'-hydroxy-5'-methylphenylbenzotriazole. The most noticeable effect on the total yield of 2-2'-hydroxy-5'-methylphenylbenzotriazole and its tetrahydroderivative exerts hydrogen pressure. It was established that the dependence of the molar ratio of 2-2'-hydroxy-5'-methylphenylbenzotriazole:4,5,6,7-tetrahydro-2'-hydroxy-5'-methylphenylbenzotriazole on temperature and hydrogen pressure passes through a maximum, and with an increase in the amount of catalyst this ratio decreases. The optimal conditions for obtaining a mixture with a yield of 60-63% at a molar ratio of components within 1-2 are: temperature – 353-363 K, hydrogen pressure – 1.2-1.5 MPa and a catalyst: reagent mass ratio equal to 0.10-0.15.

Keywords: catalytic hydrogenation, 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene 2-2'-hydroxy-5'-methylphenylbenzotriazole, 4,5,6,7-tetrahydro-2'-hydroxy-5'-methylphenylbenzotriazole, skeletal nickel, sodium hydroxide, hydrogen pressure, catalyst:reagent mass ratio, rate, selectivity

ВВЕДЕНИЕ

Высокая фотостабилизирующая активность, отсутствие канцерогенного действия и токсичности, а также ряд других отличительных физико-химических свойств обуславливают возможность широкого практического использования производных 2-фенил-2Н-бензотриазола. Эти соединения успешно применяются как эффективные УФ-абсорберы и

светостабилизаторы полимерных материалов [1-6], в том числе полиэтилена и полистирола, потребление которых постоянно растет. Также имеются сведения об использовании замещенных 2-фенил-2Н-бензотриазолов в медицине [7, 8]. Например, результаты исследования [8] свидетельствуют о перспективности таких соединений при лечении некоторых типов мышечной дистрофии. Авторы [9-13]

рассматривают их в качестве реагентов для синтеза новых абсорберов УФ излучения и флуоресцентных красителей. Среди соединений класса бензотриазолов заметное место занимает 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазол (БТ) [1-6], который обладает высокой абсорбционной способностью с резким снижением интенсивности поглощения у границы видимой области.

Исходными соединениями для синтеза большинства замещенных 2Н-бензотриазолов являются замещенные азобензолы, содержащие нитро- или аминогруппу в *орто*-положении [14-25]. В первом случае проводится восстановительная, а во втором – окислительная циклизация. В качестве объекта настоящего исследования нами выбран 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензол (НАБ), жидкофазная гидрогенизация которого на скелетном никеле протекает через промежуточные соединения, образующиеся вследствие неполного превращения нитро- и азогруппы, соответственно через 2-нитрозо-2'-гидрокси-5'-метилазобензол (НЗАБ) и 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилгидразобензол (НГБ). За счет бензотриазольной циклизации как НЗАБ, так и НГБ могут превращаться в N-оксид 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазола (НОБТ) и на поверхности катализатора, и в объеме жидкой фазы. При этом, высокая селективность по БТ может быть достигнута при условии, что скорость перегруппировки НЗАБ и НГБ до НОБТ будет значительно выше, чем скорость их восстановления до побочных соединений – ароматических аминов (А). Промежуточный НОБТ далее практически количественно способен восстанавливаться до БТ, который в свою очередь может гидрироваться до 4,5,6,7-тетрагидро-2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазола (ТГБТ) и далее до 1,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазола (ОГБТ) [6, 18-21, 26, 28]. Таким образом, выход БТ определяется не только скоростью бензотриазольной циклизации, приводящей к образованию НОБТ, но и скоростью гидрирования БТ до ТГБТ и ОГБТ [6, 21, 26]. Следует отметить, что скорости отдельных стадий гидрогенизации НАБ зависят от состава растворителя и условий проведения реакции [18-22]. Стадийность превращения НАБ при жидкофазной гидрогенизации, которая ранее обсуждалась в работах [6, 18-22, 26], представлена на рис. 1.

Применение БТ в качестве фотостабилизирующих добавок к полимерам, обусловлено наличием внутримолекулярной водородной связи между

o-гидроксильной группой фенильного ядра и азольным фрагментом, сила которой в значительной степени влияет на спектрально-люминесцентные характеристики. Введение БТ в состав полимеров в значительной степени повышает срок их эксплуатации без изменения их цвета и механических свойств. Авторами [6] было экспериментально установлено, что ТГБТ – продукт гидрирования замещенного бензотриазола обладает светостабилизирующей активностью, несколько меньшей чем у БТ. В результате проведения испытаний было установлено, что смесь БТ и ТГБТ с соотношением $n_{\text{БТ}}:n_{\text{ТГБТ}} = 3:2$ проявляет синергический эффект, и фотостабилизирующая способность такой композиции в полиэтилене и полистироле на 20% превышает эффективность чистого БТ [6]. Для производства подобной смеси необходимо проведение следующих операций: гидрогенизация НАБ до БТ, выделение БТ, гидрирование БТ до ТГБТ, выделение ТГБТ, приготовление композиции БТ и ТГБТ. С точки зрения эффективности производства и снижения энергозатрат более рациональным методом представляется получение смеси непосредственно в условиях гидрогенизации НАБ с последующим ее выделением.

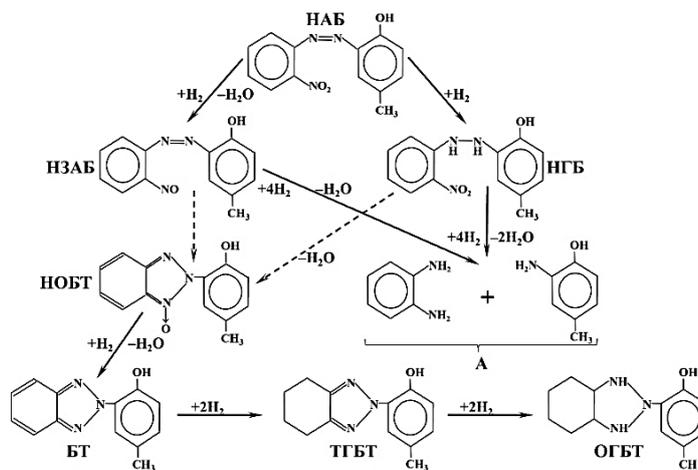


Рис. 1. Стадийность превращения НАБ в условиях гидрогенизации на скелетном никеле в жидкой фазе. Сплошные стрелки – гетерогенно-каталитические стадии, пунктирные стрелки – гомогенно-каталитические стадии

Fig. 1. Stages of NAB conversion under hydrogenation conditions on skeletal nickel in the liquid phase. Solid arrows – heterogeneous catalytic stages, dotted arrows – homogeneous catalytic stages

Цель настоящей работы – определение возможности проведения жидкофазной гидрогенизации НАБ на скелетном никеле с целью получения композиции БТ и ТГБТ, обладающей высокой светостабилизирующей активностью, и подбор оптимальных условий процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве катализатора использовался скелетный никель, который готовился из никель-алюминиевого сплава с радиусом частиц 4,8 мкм путем обработки 7,5 М водным раствором гидроксида натрия сначала 1 ч при температуре 273 К, а затем 4 ч при 373 К. Активный катализатор отмывался дистиллированной водой до нейтральной реакции методом декантации. Удельная поверхность и пористость полученного катализатора соответствовали 85 ± 5 мг²/г Ni и $0,45 \pm 0,5$ [27]. Содержание НАБ в исходном техническом реагенте, определенное полярографическим методом, составило 90%. Гидрогенизация НАБ проводилась при интенсивном перемешивании жидкой фазы в автоклаве Вишневого, оборудованном высокоточным манометром. Процесс осуществлялся при повышенных давлениях водорода в циклическом режиме, когда фиксировалось время снижения давления на определенную величину. При падении давления до заданного значения в автоклав подавался водород из баллона до достижения первоначального давления. При проведении процесса при атмосферном давлении водород поступал в реактор из электролизеров через систему из двух газовых бюреток, по которым в течение времени фиксировался объем поглощенного водорода. В обоих случаях по расходу газа за определенный промежуток времени рассчитывались скорость поглощения водорода и его суммарный объем (V_{H_2}). Для сопоставления кинетических особенностей гидрирования НАБ в различных условиях использовались значения начальной удельной скорости поглощения водорода (r_0).

По завершении реакции из реактора отбиралась проба гидрогенизата для проведения качественного анализа с помощью восходящей тонкослойной хроматографии (ТСХ). ТСХ проводилась поэтапно на пластинках «Silufol-254» с использованием на первом этапе в качестве элюента смеси толуол-ацетон в равных объемах, на втором – толуола, и оксидов азота или ацетата меди в качестве проявителя. Для выделения продуктов отфильтрованная от катализатора реакционная масса подкислялась сначала до pH 10, в результате чего осаждались БТ и ТГБТ. Затем значение pH раствора доводилось до 2, что приводило к выпадению НОБТ, а побочные аминопроизводные оставались в растворе. Выпавшие осадки отфильтровывались, промывались водой и высушивались при температуре 323 К до постоянной массы, по которой рассчитывались общий выход БТ и ТГБТ (Y_{10}) и выход НОБТ (Y_2). Величина $Y_{10} + Y_2$ характеризует селек-

тивность реакции по всем продуктам, содержащим бензотриазольный цикл. Для определения количественного содержания и мольного соотношения БТ и ТГБТ в выделенных продуктах ($n_{БТ}:n_{ТГБТ}$) применялся газожидкостной хроматограф «Chrom-4». Необходимо подчеркнуть, что ОГБТ в осажденных образцах хроматографически не был зафиксирован.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения смеси БТ и ТГБТ с высоким выходом гидрогенизацию НАБ необходимо проводить в условиях, обеспечивающих, с одной стороны, селективное восстановление НАБ до БТ, а не до аминопроизводных, с другой стороны быстрое гидрирование БТ до ТГБТ. В практике каталитической гидрогенизации в качестве растворителей успешно применяются алифатические спирты и водные растворы щелочей [18, 20-22, 26, 28]. Проведенные ранее исследования показали, что гидрирование БТ до ТГБТ может протекать как в 2-пропанол, так и в 1М растворе гидроксида натрия, причем в спиртовой среде скорости процесса выше [6, 26]. Однако для гидрогенизации НАБ с целью синтеза смеси БТ и ТГБТ спирт не может быть использован, поскольку в этом случае реакция протекает с образованием большого количества побочных аминов и селективность по БТ невелика [18-22]. Кроме того, в 2-пропанол БТ легко гидрируется не только до ТГБТ, но и до ОГБТ [6, 26]. Введение гидроксида натрия в водно-спиртовые растворы за счет ускорения бензотриазольной циклизации приводит к увеличению выхода БТ [18, 21, 22], а скорость его дальнейшего гидрирования до ТГБТ заметно снижается [6, 26].

С целью установления возможности получения смеси БТ и ТГБТ в 1М растворе гидроксида натрия были проведены предварительные опыты по гидрогенизации НАБ при температуре 333 К и атмосферном давлении водорода ($P_{H_2} = 0,1$ Мпа). В автоклав загружались 100 см³ жидкой фазы и заданные навески технического НАБ ($m_{НАБ} = 1$ г) и скелетного никеля ($m_{кат}$) в виде суспензии. При содержании катализатора в реакторе $m_{кат} = 1,25$ г в начале процесса наблюдались высокие скорости поглощения водорода ($r_0 = 127$ см³H₂/(мин·г)), которые резко снижались после поглощения 2 моль водорода на моль НАБ (174 см³), что по стехиометрии соответствовало образованию БТ. Далее удельные скорости реакции оставались постоянными, равными 1.0 см³H₂/(мин·г). Общее количество поглощенного водорода составило 85% от теоретически необходимого для превращения НАБ в ТГБТ

($V_{H_2} = 295 \text{ см}^3$). Согласно ТСХ анализу в гидрогенизате кроме БТ и ТГБТ обнаруживались аминопроизводные и следы НОБТ. При этом выход продуктов, содержащих бензотриазольный цикл $Y_{10}+Y_2$, составил лишь 63% вследствие образования значительного количества аминов. Полученные данные свидетельствуют о том, что при соотношении $m_{кат}:m_{НАБ} \approx 1$ скорости перегруппировки НЗАБ и НГБ до НОБТ и их восстановления до побочных ароматических аминов были сопоставимы. Снижение скорости гетерогенно-каталитических стадий возможно за счет уменьшения количества катализатора. При загрузке $m_{кат} = 0,31 \text{ г}$ начальная скорость гидрогенизации упала в десять раз и процесс прекратился на стадии образования НОБТ, поэтому в реактор было дополнительно введено еще 1,25 г катализатора. По окончании процесса в гидрогенизате было зафиксировано наличие ТГБТ, следов БТ и аминов. Общее время процесса увеличилось в 3,5 раза, объем поглощенного водорода незначительно возрос, а величина $Y_{10}+Y_2$ достигла 97%. Таким образом, установлена принципиальная возможность использования 1М раствора гидроксида для гидрогенизации НАБ на скелетном никеле с целью получения смеси БТ и ТГБТ, поэтому при определении оптимальных условий процесса эксперименты проводились в указанном растворителе с введением дополнительного количества гидроксида натрия, стехиометрически необходимого для перевода НАБ в фенолят.

Известно, что выход продуктов гидрогенизации органических соединений существенным образом зависит от температуры, давления водорода и количества катализатора [18, 20, 22]. Экспериментальные данные по исследованию влияния названных факторов на закономерности гидрогенизации НАБ на скелетном никеле при загрузке в реактор 10 г технического реагента и 1,6 г NaOH для получения фенолята приведены в таблице и на рис. 2-4. В таблице представлены значения общего объема водорода (V_{H_2}), удельной начальной скорости поглощения водорода (r_0), времени процесса (τ) и данные ТСХ проб гидрогенизата, отобранных по завершении восстановления НАБ. Рис. 2-4 иллюстрируют зависимости выходов БТ (1) и ТГБТ (2), суммарного выхода БТ и ТГБТ (3), а также соотношения $n_{БТ}:n_{ТГБТ}$ (4) от различных условий проведения восстановления НАБ.

Опыты по оценке влияния температуры осуществлялись при давлении водорода 1,0 МПа и $m_{кат} = 1,25 \text{ г}$. Установлено, что при повышении температуры на каждые 20 К начальная скорость гидрогенизации НАБ возрастала примерно в 2 раза.

Однако время процесса при этом не уменьшилось, а напротив, увеличилось в связи с более глубоким протеканием реакции, о чем свидетельствовало возрастание объема поглощенного водорода.

Таблица

Влияние условий проведения процесса на скорость и селективность гидрогенизации НАБ в 1М растворе гидроксида натрия. $V_{жф} = 100 \text{ см}^3$, $m_{НАБ} = 10 \text{ г}$
Table. Influence of process conditions on the rate and selectivity of hydrogenation of NAB in 1M sodium hydroxide solution. $V_{if} = 100 \text{ cm}^3$, $m_{NAB} = 10 \text{ g}$

Параметр	V_{H_2} , см^3	r_0 , $\frac{\text{см}^3 H_2}{\text{мин} \cdot \text{г}}$	τ , мин	ТСХ гидрогенизата
Т, К	Влияние температуры. $P_{H_2} = 1,0 \text{ МПа}$, $m_{кат} = 1,25 \text{ г}$			
333	900	197	25	НОБТ, БТ, сл.ТГБТ, А
353	2200	348	145	БТ, сл.НОБТ, сл.ТГБТ, А
373	3160	876	215	ТГБТ, БТ, А
P_{H_2} , МПа	Влияние давления водорода. $T = 353 \text{ К}$, $m_{кат} = 1,25 \text{ г}$			
0,5	1450	208	110	НОБТ, БТ, сл.ТГБТ, А
1,0	2200	348	145	БТ, НОБТ, сл.ТГБТ, А
1,5	2640	447	265	БТ, ТГБТ, сл.НОБТ
$m_{кат}$, г	Влияние количества катализатора. $T = 353 \text{ К}$, $P_{H_2} = 1,5 \text{ МПа}$			
1,25	2200	348	265	БТ, ТГБТ, сл.НОБТ, А
2,50	3150	415	245	ТГБТ, БТ, А
3,75	4010	387	300	ТГБТ, сл.БТ, А

Результаты ТСХ, приведенные в таблице, показали, что восстановление НАБ при 333 К останавливалось на стадии образования в основном смеси НОБТ и БТ, а выход НОБТ или Y_2 составил 45%. Вместе с этим при температуре выше 353 К наблюдался резкий рост селективности по ТГБТ с 12% до 40%, что вызвано ускорением стадий гидрогенизации НОБТ до БТ, и БТ до ТГБТ. На основании вышесказанного можно сделать вывод о том, что максимум на зависимости выхода БТ от температуры, приведенной на рис. 2, объясняется неполным восстановлением НОБТ до БТ при более низких температурах и гидрированием последнего до ТГБТ при более высоких.

Следует отметить, что во всех случаях объем поглощенного водорода не соответствовал стехиометрически необходимому для превращения НАБ до указанных соединений. С помощью ТСХ зафик-

сировано присутствие аминпроизводных, количество которых при более высоких температурах возрастало. Следовательно, кроме приведенных ранее причин, увеличение V_{H_2} при повышении температуры с 333 К до 373 К также связано с ростом скорости гидрогенизации НАБ и НГБ до аминов, за счет чего выход соединений, содержащих бензотриазольный цикл ($Y_{10} + Y_2$), снижался с 90% до 64%. Необходимое для фотостабилизирующей композиции соотношение $n_{BT}:n_{TGBT} = 3:2$ (или 1,5) было достигнуто при $T = 363$ К при максимальном суммарном выходе БТ и ТГБТ 58%, поэтому дальнейшее повышение температуры гидрогенизации НАБ с целью получения композиции БТ и ТГБТ нерацационально.

При исследовании влияния давления водорода гидрогенизация НАБ проводилась при 353 К и $m_{кат} = 1,25$ г. Наблюдаемые в этом случае закономерности, которые представлены в таблице и на рис. 3, аналогичны обнаруженным при анализе влияния температуры.

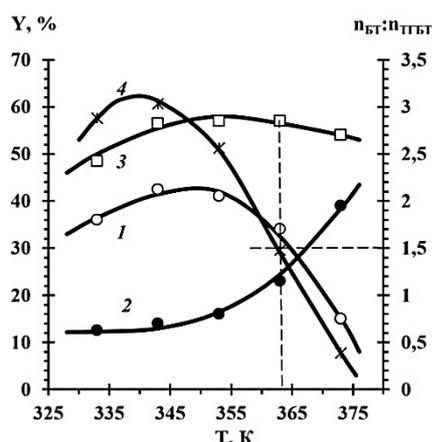


Рис. 2. Влияние температуры на выход БТ (1) и ТГБТ (2), суммарный выход БТ и ТГБТ (3), соотношение $n_{BT}:n_{TGBT}$ (4).

$P_{H_2} = 1,0$ МПа, $m_{кат} = 1,25$ г, $m_{НАБ} = 10$ г

Fig. 2. Effect of temperature on the yield of BT (1) and THBT (2), sum yield of BT and THBT (3), ratio $n_{BT}:n_{THBT}$ (4). $P_{H_2} = 1,0$ МПа, $m_{кат} = 1,25$ г, $m_{НАБ} = 10$ г

Увеличение давления также способствовало возрастанию величин V_{H_2} , τ_0 , и τ , то есть более глубокому протеканию гидрогенизации НАБ. Например, выход НОБТ изменялся следующим образом: при $P_{H_2} = 0,5$ МПа – $Y_2 = 61\%$, а при $P_{H_2} = 1,0$ МПа – $Y_2 = 24\%$. При этом общий выход продуктов, содержащих бензотриазольный цикл ($Y_{10} + Y_2$), снижался с 90% до 83%, что свидетельствовало о возрастании доли НАБ, восстанавливающегося до аминпроизводных. В отличие от зависимостей, приведенных на рис. 2, суммарный выход БТ и ТГБТ резко возрастал при варьировании

давления водорода от 0,5 МПа до 1,0 МПа, а затем изменялся незначительно, достигая 62%. Фотостабилизирующая смесь с оптимальным соотношением $n_{BT}:n_{TGBT} = 1,5$ может быть получена при $P_{H_2} = 1,35$ МПа.

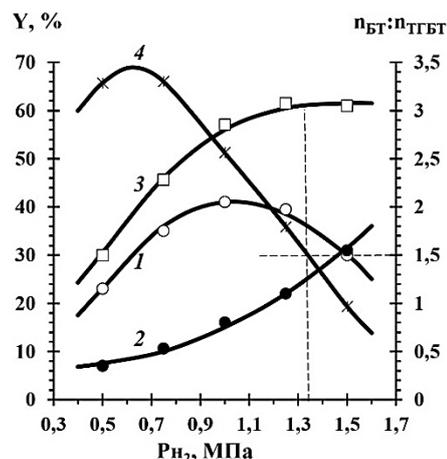


Рис. 3. Влияние давления водорода на выход БТ (1) и ТГБТ (2), суммарный выход БТ и ТГБТ (3), соотношение $n_{BT}:n_{TGBT}$ (4). $T = 353$ К, $m_{кат} = 1,25$ г, $m_{НАБ} = 10$ г

Fig. 3. Effect of hydrogen pressure on the yield of BT (1) and THBT (2), sum yield of BT and THBT (3), ratio $n_{BT}:n_{THBT}$ (4). $T = 353$ К, $m_{кат} = 1,25$ г, $m_{НАБ} = 10$ г

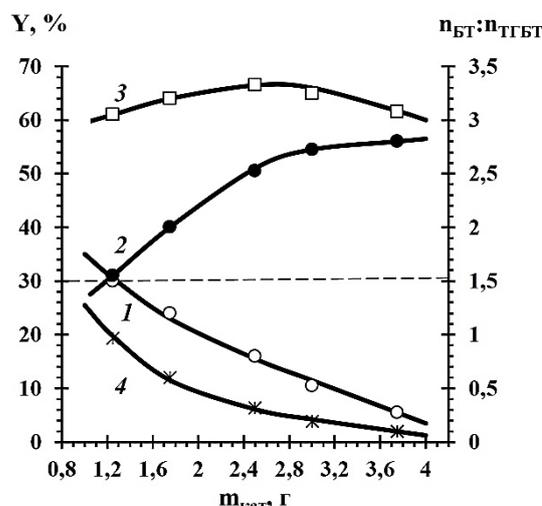


Рис. 4. Влияние количества катализатора на выход БТ (1) и ТГБТ (2), суммарный выход БТ и ТГБТ (3), соотношение $n_{BT}:n_{TGBT}$ (4). $T = 353$ К, $P_{H_2} = 1,5$ МПа, $m_{НАБ} = 10$ г

Fig. 4. Effect of the amount of catalyst on the yield of BT (1) and THBT (2), sum yield (of BT and THBT) (3), the ratio $n_{BT}:n_{THBT}$ (4). $T = 353$ К, $P_{H_2} = 1,5$ МПа, $m_{НАБ} = 10$ г

Согласно результатам, которые представлены в табл. 1, удельная начальная скорость гидрогенизации НАБ и время процесса при $T = 353$ К и $P_{H_2} = 1,5$ МПа изменялись незначительно в зависимости от содержания катализатора в реакторе или от соотношения $m_{кат}:m_{НАБ}$ при постоянной массе загружаемого НАБ ($m_{НАБ} = 10$ г). Однако данные,

приведенные на рис. 4, свидетельствуют о том, что глубина протекания процесса в значительной степени зависит от количества катализатора. С увеличением $m_{\text{кат}}$ селективность по ТГБТ постепенно повышалась от 32% до 54%, а выход БТ снижался с 31% до 6%. В связи с этим наблюдался рост объема поглощенного водорода в два раза и уменьшалось соотношение $n_{\text{БТ}}:n_{\text{ТГБТ}}$ в интервале $m_{\text{кат}} = 1,25-3,75$ г. Максимум на зависимости суммарного выхода БТ и ТГБТ при более низких концентрациях скелетного никеля объясняется неполным восстановлением НОБТ до БТ, а при более высоких – гидрированием БТ до ТГБТ, а также НЗАБ и НГБ до аминов, что подтверждается данными ТСХ. Следует отметить, что в рассматриваемом интервале варьирования количества катализатора требуемое значение $n_{\text{БТ}}:n_{\text{ТГБТ}} = 1,5$ достигнуто не было, и увеличение $m_{\text{кат}}$ представляется целесообразным только с точки зрения синтеза чистого ТГБТ.

В результате проведенных исследований показана принципиальная возможность проведения жидкофазной гидрогенизации НАБ на скелетном никеле с целью получения смеси БТ и ТГБТ. Исходя из экспериментальных данных, можно сделать заключение, что поддержание более жестких условий проведения гидрогенизации НАБ по температуре и давлению водорода, а также увеличение количества катализатора или соотношения $m_{\text{кат}}:m_{\text{НАБ}}$ приводит к росту выхода ТГБТ, с параллельным снижением доли БТ по отношению к ТГБТ. Наиболее приемлемыми условиями получения композиции БТ и ТГБТ с выходом 60-63% при варьировании мольного соотношения компонентов в пределах 1-2 являются: растворитель – 1М водный раствор NaOH с введением дополнительного количества гидроксида натрия, стехиометрически необходимого для перевода НАБ в его фенолят, $T = 353-363$ К, $P_{\text{H}_2} = 1,2-1,5$ МПа, показатель $m_{\text{кат}}:m_{\text{НАБ}} = 0,10-0,15$.

Необходимо подчеркнуть, что производство смеси БТ и ТГБТ с соотношением $n_{\text{БТ}}:n_{\text{ТГБТ}} = 3:2$, обладающей повышенным фотостабилизирующим

действием, затруднительно, поскольку для этого необходимо соблюдение строго определенных значений температуры, давления и количества катализатора при заданной концентрации исходного реагента. Решение данной проблемы возможно при организации гидрогенизации НАБ в условиях, гарантирующих получение смеси с повышенным содержанием ТГБТ, с последующим добавлением к ней БТ для доведения соотношения $n_{\text{БТ}}:n_{\text{ТГБТ}}$ до оптимального значения. Другой подход может быть связан с поэтапным проведением процесса. На первом этапе возможно восстановление НАБ при давлении водорода 0,5-0,7 МПа, температуре 333 К и при соотношении $m_{\text{кат}}:m_{\text{НАБ}} < 0,1$ с целью синтеза НОБТ с высоким выходом за счет снижения селективности процесса по аминам. Следующий этап предполагает гидрогенизацию НОБТ до смеси БТ и ТГБТ при введении дополнительного количества катализатора и при увеличении давления и температуры. Этот подход, вероятно, позволит увеличить выход смеси БТ и ТГБТ, поскольку НОБТ восстанавливается до БТ практически количественно [28]. Получение экспериментальных данных для разработки подобного метода может быть предметом дальнейших исследований.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

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. El-Hiti G.A., Ahmed D.S., Yousif E., Al-Khazrajy O.S., Abdallah M., Alanazi S.A. Modifications of polymers through the addition of ultraviolet absorbers to reduce the aging effect of accelerated and natural irradiation. *Polymers*. 2021. V. 14. N 1. P. 1-16. DOI: 10.3390/polym14010020.
2. Claramunt R.M., Santa María D., Pinilla E., Torres M.R., Elguero J. Structural studies of two Tinuvin P analogs: 2-(2,4-dimethylphenyl)-2H-benzotriazole and 2-phenyl-2H-benzotriazole. *Molecules*. 2007. V. 12. P. 2201-2214. DOI: 10.3390/12092201.

REFERENCES

1. El-Hiti G.A., Ahmed D.S., Yousif E., Al-Khazrajy O.S., Abdallah M., Alanazi S.A. Modifications of polymers through the addition of ultraviolet absorbers to reduce the aging effect of accelerated and natural irradiation. *Polymers*. 2021. V. 14. N 1. P. 1-16. DOI: 10.3390/polym14010020.
2. Claramunt R.M., Santa María D., Pinilla E., Torres M.R., Elguero J. Structural studies of two Tinuvin P analogs: 2-(2,4-dimethylphenyl)-2H-benzotriazole and 2-phenyl-2H-benzotriazole. *Molecules*. 2007. V. 12. P. 2201-2214. DOI: 10.3390/12092201.

- Tasheh N.S., Nkungli N.K., Ghogomu J.N. A DFT and TD-DFT study of ESIPT-mediated NLO switching and UV absorption by 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole. *Theor. Chem. Acc.* 2019. V. 138. N 100. DOI: 10.1007/s00214-019-2488-0.
- Tasheh N.S., Tamafo Fouegue Ay.D., Ghogomu J.N. Investigation of the antioxidant and UV absorption properties of 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazole and its ortho-substituted derivatives via DFT/TD-DFT. *Comput. Chem.* 2021. V. 9. N 3. P. 161-196. DOI: 10.4236/cc.2021.93010.
- Pijeu S., Foster D., Hohenstein E.G. Excited-state dynamics of a benzotriazole photostabilizer: 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole. *J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 121. N 34. P. 6377–6387. DOI: 10.1021/acs.jpca.7b04504.
- Лефедова О.В., Немцева М.П. 2-2'-Гидроксид-5'-метил-фенилбензотриазол и продукты его гидрогенизации в стабилизации полистирола. *ЖИХ.* 2012. Т. 85. № 7. С. 1163-1167.
- Ueda S., Su M., Buchwald S.L. Highly N₂-selective palladium-catalyzed arylation of 1,2,3-triazoles. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. N 38. P. 8944-8947. DOI: 10.1002/anie.201103882.
- 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-arylindasoles 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.
- Бегунов Р.С., Хлопотинин А.И. Бензотриазолпроизводные дифениламина – новые абсорберы УФ излучения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2025. Т. 68. Вып. 5. С. 112-120. DOI: 10.6060/ivkkt.20256805.7200.
- Пешина Т.С., Мирошников В.С., Перевалов В.П. Синтез УФ-абсорберов на основе 2-гидроксифенил-2Н-бензотриазола. *Успехи в химии и хим. технологии.* 2018. Т. 32. № 5. С. 109-111.
- Ивлев А.А., Кoldaeva 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. пром-сть сегодня.* 2013. № 7. С. 22-26.
- El Awady M., Khalil M., Mohamed G., Salem A.N. Tinuvin-P metal complexes as new photo-stabilizers for PVC: Synthesis, characterization and DFT studies. *Egypt. J. Chem.* 2024. V. 67. N 7. P. 127-139. DOI: 10.21608/ejchem.2024.250821.8921.
- Uesaka T., Ishitani T., Sawada R., Maeda T., Yagi Sh. Fluorescent 2-phenyl-2H-benzotriazole dyes with intramolecular N–H···N hydrogen bonding: Synthesis and modulation of fluorescence properties by proton-donating substituents. *Dyes and Pigments.* 2020. V. 183. P. 108672. DOI: 10.1016/j.dyepig.2020.108672.
- 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.
- 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. N 10. P. 1637-1640. DOI: 10.1002/adsc.200700018.
- Farkas R., Törincsi M., Kolonits P., Alonso O.J., Novak L. One-pot synthesis of benzotriazoles and benzotriazole 1-
- Tasheh N.S., Nkungli N.K., Ghogomu J.N. A DFT and TD-DFT study of ESIPT-mediated NLO switching and UV absorption by 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole. *Theor. Chem. Acc.* 2019. V. 138. N 100. DOI: 10.1007/s00214-019-2488-0.
- Tasheh N.S., Tamafo Fouegue Ay.D., Ghogomu J.N. Investigation of the antioxidant and UV absorption properties of 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazole and its ortho-substituted derivatives via DFT/TD-DFT. *Comput. Chem.* 2021. V. 9. N 3. P. 161-196. DOI: 10.4236/cc.2021.93010.
- Pijeu S., Foster D., Hohenstein E.G. Excited-state dynamics of a benzotriazole photostabilizer: 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole. *J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 121. N 34. P. 6377–6387. DOI: 10.1021/acs.jpca.7b04504.
- Lefedova O.V., Nemtzeva M.P. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole and its hydrogenation products in polystyrene stabilization. *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. V. 85. N 7. P. 1128-1132. DOI: 10.1134/S1070427212070245.
- Ueda S., Su M., Buchwald S.L. Highly N₂-selective palladium-catalyzed arylation of 1,2,3-triazoles. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. N 38. P. 8944-8947. DOI: 10.1002/anie.201103882.
- 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-arylindasoles 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.
- Begunov R.S., Khlopotinin A.I. Benzotriazolederivatives of diphenylamine are new UV radiation absorbers. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2025. V. 68. N 5. P. 112-120 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20256805.7200.
- Peshina T.S., Miroshnikov V.S., Perevalov V.P. Synthesis of UV-absorbers on the basis of 2-hydroxyphenyl-2H-benzotriazole. *Uspekhi Khim. Khim. Tekhnol.* 2008. V. 32. N 5. P. 109-111 (in Russian).
- Ivlev A.A., Koldaeva T.Yu., Miroshnikov V.S., Perevalov V.P. Development of a method for obtaining 4-амино-6-(2н-бензотриазол-2-ил)резорцина for the synthesis of potential UV absorbers. *Khim. Promyshl. Segodnya.* 2013. N 7. P. 22-26 (in Russian).
- El Awady M., Khalil M., Mohamed G., Salem A.N. Tinuvin-P metal complexes as new photo-stabilizers for PVC: Synthesis, characterization and DFT studies. *Egypt. J. Chem.* 2024. V. 67. N 7. P. 127-139. DOI: 10.21608/ejchem.2024.250821.8921.
- Uesaka T., Ishitani T., Sawada R., Maeda T., Yagi Sh. Fluorescent 2-phenyl-2H-benzotriazole dyes with intramolecular N–H···N hydrogen bonding: Synthesis and modulation of fluorescence properties by proton-donating substituents. *Dyes Pigments.* 2020. V. 183. P. 108672. DOI: 10.1016/j.dyepig.2020.108672.
- 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.
- 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. N 10. P. 1637-1640. DOI: 10.1002/adsc.200700018.

- oxides by reductive cyclization of o-nitrophenylazocompounds with benzyl alcohol. *Heterocycles*. 2009. V. 78. N 10. P. 2579-2588. DOI: 10.3987/COM-09-11759.
17. **Yan L., Si L., Tao Q., Liu L., Wang B., Li Y.** Непрерывный синтез 2-(2'-гидрокси-5'-метилфенил)бензотриазола на катализаторе Cu/ γ -Al₂O₃. *Кинетика и катализ*. 2019. Т. 60. № 5. С. 635–641. DOI: 10.1134/S0453881119050149.
 18. Теория и практика процессов жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов. Под ред. О.И. Койфмана. М.: КРАСАНД. 2016. 528 с.
 19. **Ань Хоанг, Немцева М.П., Лефедова 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.
 20. **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.
 21. **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.
 22. **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.
 23. **Balli H., Gunzenhauser S.** Valenzisomerisierungsversuche an substituierten 2- phenyl-4-phenylazo-benzotriazolonen: Grenzen der Boulton-Katritzky-Umlagerung. *Helv. Chim. Acta*. 1978. V. 61. N 7. P. 2628-2645. DOI: 10.1002/hlca.19780610734.
 24. **Терпугова М.П., Амосов Ю.И., Котляревский И.Л.** Синтез бензотриазолов. *Изв. АН СССР. Отд. хим. наук*. 1982. Т. 31. № 5. С. 1040-1042. DOI: 10.1007/BF00949965.
 25. **Dyall L.K.** Oxidative Cyclizations. V. The oxidation of ortho-substituted benzenamines with lead(IV) tetraacetate. *Aust. J. Chem.* 1979. V. 32. P. 643- 651. DOI: 10.1071/CH9790643.
 26. **Базанова И.Н., Лефедова О.В., Гостикин В.П., Кудряшова Л.В.** Кинетика восстановления замещенного бензотриазола на никеле Ренея в спиртовой и водно-щелочной средах. *Кинетика и катализ*. 1987. Т. 28. № 6. С. 1364-1369.
 27. **Осадчая Т.Ю., Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Кочетков С.П., Румянцев Р.Н., Лукин М.В.** Состав и структура пирофорных никелевых катализаторов по данным рентгеновской спектроскопии. *ЖФХ*. 2017. Т. 91. № 1. С. 34-39. DOI: 10.7868/S0044453717010204.
 28. **Гостикин В.П., Лефедова О.В., Улитин М.В.** Влияние растворителя на селективность восстановления N-оксида 2-(2-окси-5-метилфенил)-бензотриазола водородом на скелетном никеле. *Кинетика и катализ*. 1987. Т. 28. № 2. С. 347-352.
 16. **Farkas R., Törincsi M., Kolonits P., Alonso O.J., Novak L.** One-pot synthesis of benzotriazoles and benzotriazole 1-oxides by reductive cyclization of o-nitrophenylazocompounds with benzyl alcohol. *Heterocycles*. 2009. V. 78. N 10. P. 2579-2588. DOI: 10.3987/COM-09-11759.
 17. **Yan L., Si L., Tao Q., Liu L., Wang B., Li Y.** Continuous synthesis of 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole on a Cu/ γ -Al₂O₃ catalyst. *Kinetik Katal*. 2019. V. 60. N 5. P. 635–641 (in Russian). DOI: 10.1134/S0453881119050149.
 18. Theory and practice of liquid-phase hydrogenation of substituted nitrobenzenes processes. Ed. by O.I. Koifman. M.: KRASAND. 2016. 528 p. (in Russian).
 19. **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. 2279-2283. DOI: 10.1134/S0036024417110085.
 20. **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.
 21. **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.
 22. **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 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20256805.7116.
 23. **Balli H., Gunzenhauser S.** Valenzisomerisierungsversuche an substituierten 2- phenyl-4-phenylazo-benzotriazolonen: Grenzen der Boulton-Katritzky-Umlagerung. *Helv. Chim. Acta*. 1978. V. 61. N 7. P. 2628-2645. DOI: 10.1002/hlca.19780610734.
 24. **Терпугова М.П., Амосов Ю.И., Котляревский И.Л.** Синтез бензотриазолов. *Изв. АН СССР. Отд. хим. наук*. 1982. Т. 31. № 5. С. 1040-1042 (in Russian). DOI: 10.1007/BF00949965.
 25. **Dyall L.K.** Oxidative Cyclizations. V. The oxidation of ortho-substituted benzenamines with lead(IV) tetraacetate. *Aust. J. Chem.* 1979. V. 32. P. 643- 651. DOI: 10.1071/CH9790643.
 26. **Bazanova I.N., Lefedova O.V., Gostikin V.P., Kudryashova L.V.** Kinetics of reduction of substituted benzotriazole on Raney nickel in alcohol and aqueous-alkaline media. *Kinetik. Katal*. 1987. V. 28. N. 6. P. 1364-1369 (in Russian).
 27. **Осадчая Т.Ю., Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Румянцев Р.Н., Лукин М.В., Кочетков С.П.** 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.
 28. **Gostikin V.P., Lefedova O.V., Ulitin M.V.** Effect of solvent on the selectivity of reduction of 2-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-benzotriazole N-oxide with hydrogen on skeletal nickel. *Kinetik. Katal*. 1987. V. 28. N 2. P. 347-352 (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 24.01.2025

Принята к опубликованию (Accepted) 13.05.2025