

На правах рукописи

Хоанг Ань

**ЖИДКОФАЗНАЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ
НИТРО-, АЗО- И НИТРОАЗОБЕНЗОЛОВ
НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕ**

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Иваново – 2019

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Лефёдова Ольга Валентиновна

Официальные оппоненты: **Клюев Михаил Васильевич**
доктор химических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет», кафедра органической и физической химии, профессор

Плисс Евгений Моисеевич
доктор химических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова», кафедра общей и физической химии, заведующий кафедрой

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет»

Защита состоится **16 сентября 2019 г. в 14⁰⁰ часов** на заседании диссертационного совета Д 212.063.06 при Ивановском государственном химико-технологическом университете по адресу: 153000 г. Иваново, пр. Шереметевский, 7 в ауд. Г–205.

Тел.: (4932) 32-54-33

Факс: (4932) 32-54-33

e-mail: dissovet@isuct.ru

С диссертацией можно ознакомиться в Информационном центре ИГХТУ по адресу: 153000 г. Иваново, пр. Шереметевский, 10 и на сайте университета <http://www.isuct.ru> по ссылке: https://www.isuct.ru/sites/default/files/department/ighu/dissertacionnye-sovety/files/hoang_an-10042019/dissertaciya.pdf

Автореферат разослан « ___ » _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.063.06

Егорова Елена Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы и степень разработанности темы. На сегодняшний день замещенные нитроароматические соединения и продукты их восстановления являются одними из наиболее востребованных соединений многоцелевого назначения. Это обуславливает необходимость иметь наиболее полную информацию об их электронном и пространственном строении как определяющих все многообразие химических превращений, об условиях их синтеза и влияния различных факторов на стадийность превращений исходных соединений и селективность реакций по отношению к целевым продуктам.

Замещенные 2-гидроксиинитроазобензолы занимают особое положение не только по причине наличия двух реакционноспособных групп в молекуле, но и возможного образования различных изомеров. Кроме того, реакция гидрогенизации 2-гидроксиинитроазобензолов в определенной степени является уникальной, так как включает одновременно протекающие гетерогенно-каталитические и гомогенные стадии превращений. Важным элементом стадий превращений *орто*-изомеров 2-гидроксиинитроазобензолов в условиях гидрогенизации является образование бензотриазольного цикла вследствие внутримолекулярной перегруппировки промежуточных продуктов. Наличие бензотриазольного цикла обеспечивает высокую эффективность использования данных соединений в качестве термо- и фотостабилизаторов полимеров, добавок к шинам и резинам, в синтезе светостойких красителей, гербицидов и пр. Поэтому продукты гидрогенизации *орто*-изомеров 2-гидроксиинитроазобензолов, в частности соответствующие N-оксиды и бензотриазолы, несомненно, представляют практический интерес.

Однако, имеющаяся на данный момент информация полностью не раскрывает причины формирования параллельных направлений на стадии образования промежуточных продуктов и их взаимосвязи с активностью нитро- и азогрупп в условиях гидрогенизации *орто*-изомеров 2-гидроксиинитроазобензолов с целью получения соединений, содержащих бензотриазольный цикл.

Исследования, направленные на изучение кинетики и механизмов гетерогенно-каталитических реакций с участием органических соединений, хорошо согласуются с приоритетными направлениями развития науки о катализе, которые сформулированы промышленной секцией Европейской Федерации каталитических обществ (EFCATS). Настоящее исследование выполнено в соответствии с программой стратегического развития ФГБОУ ВО ИГХТУ, утвержденной Решением Ученого совета протокол №10-б от 20.11.2017 г., направление «Техника и технологии будущего», раздел «Каталитические и мембранные технологии».

Цель работы – выяснение причин влияния природы и состава растворителя на скорость и стадийность превращения замещенных нитроазобензолов и промежуточных продуктов их гидрогенизации, содержащих нитро- или азогруппу, на скелетном никеле и нанесённых палладиевых катализаторах.

Задачи работы, обеспечивающие достижение поставленной цели:

- синтез 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола, 4-амино-2'-гидрокси-5'-метилазобензола и 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола и доказательство их структуры (элементный анализ, УФ- и ИК-спектроскопия, масс-спектроскопия);
- изучение зависимости скорости гидрогенизации 2-нитро- и 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензолов и промежуточных продуктов гидрогенизации последнего от природы и состава растворителя;

- проведение квантово-химических расчетов возможных изомерных структур 2-нитро- и 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола, квантово-химическое моделирование ассоциативного комплекса 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола с водородом;
- выяснение причин влияния природы и состава растворителя на скорость превращения и селективность гидрогенизации 2-нитро- и 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензолов и обоснование его роли в формировании параллельных направлений в схемах их превращений;
- установление характера влияния различных форм активного водорода на скорость превращения нитро- и азогрупп в замещенных бензолах с одной реакционно-способной группой и при их совместном присутствии, а также на селективность гидрогенизации 2-нитро- и 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензолов в растворителях различной природы и состава.

В работе использовали:

- в качестве исходных соединений - 4-нитроанилин (4НА), 4-амино-2'-гидрокси-5'-метилазобензол (4ААБ), 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензол (4НАБ), 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензол (2НАБ);
- в качестве растворителей – толуол, метанол, этанол, 2-пропанол, диметилформамид, водные растворы метанола, этанола, 2-пропанола с различным содержанием спирта: ($x_2=0.26, 0.48, 0.96$) для метанола, ($x_2=0.24, 0.66, 0.86$) для этанола, ($x_2=0.36, 0.68, 0.76, 0.86$) для 2-пропанола, водные растворы 2-пропанола азеотропного состава ($x_2=0.68$) с добавками уксусной кислоты (0.01 М) или гидроксида натрия (0.01 М);
- в качестве катализатора – скелетный никелевый катализатор (скелетный никель, никель Ренея) и нанесенный на угли марок АРД и сибунит палладиевый катализатор – Pd/C (4 %).

Научная новизна. Впервые проведено систематическое исследование стадийности превращений и кинетики реакций гидрогенизации 4НАБ на скелетном никеле в индивидуальных растворителях и водных растворах 2-пропанола, в том числе, с добавками уксусной кислоты и гидроксида натрия ($x_2=0.68$).

Впервые проведены квантово-химические расчеты изомеров 4НАБ и 2НАБ, а также ассоциативного комплекса «2НАБ-водород».

Получены значения интегральной селективности гидрогенизации 2НАБ в индивидуальных растворителях, в водных растворах алифатических спиртов различного состава, ранее не обсуждаемые в литературе.

На основании полученных результатов теоретически и экспериментально доказано, что имеются устойчивые взаимосвязи между скоростями гидрогенизации нитро- и азогрупп в индивидуальных соединениях и скоростями превращения данных групп при их совместном присутствии в дизамещенных бензолах.

При гидрогенизации 2НАБ в условиях, обеспечивающих более высокие скорости активации нитрогруппы по сравнению с азогруппой, наблюдается рост селективности реакции по отношению к соединениям, содержащим бензотриазольный цикл.

Результаты квантово-химического моделирования возможной структуры комплекса 2НАБ с водородом свидетельствуют о том, что высокие скорости циклизации следует ожидать для ассоциативного комплекса «смешанного типа», то есть при атаке водорода как по связи «азот-кислород» нитрогруппы, так и по связи «азот-азот» азогруппы. Для сохранения высокой селективности гидрогенизации по отношению к продуктам, содержащим бензотриазольный цикл, скорость взаимодействия нитрогруппы с адсорбированным водородом, по сравнению с азогруппой, должна быть более высокой.

Теоретическая и практическая значимость работы. Сопоставление скоростей гидрогенизации монозамещенных нитро- и азобензолов со скоростями превращения данных групп в 2НАБ и 4НАБ может служить основанием для раскрытия причин влияния природы и состава растворителя на их реакционную способность. Изучение кинетики гидрогенизации 4НАБ, в отличие от 2НАБ, позволяет провести сравнение реакционной способности групп в различных растворителях при исключении стадии циклизации промежуточных продуктов и получить более объективную информацию о формировании параллельных направлений в схемах превращений данных соединений.

При анализе и обсуждении экспериментальных данных привлекались результаты ранее проведенных на кафедре работ по кинетике гидрогенизации нитро- и азобензолов и данные адсорбционно-калориметрических исследований состояния водорода на поверхности никелевых и палладиевых катализаторов в индивидуальных растворителях и в водных растворах алифатических спиртов с различным значением рН.

Методология и методы исследования. Для достижения поставленных в работе задач применялись следующие экспериментальные и аналитические методы: органический синтез, кинетический метод, тонкослойная и жидкостная хроматография, ИК- и УФ-спектроскопия, элементный анализ, ^1H ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия для подтверждения строения синтезированных соединений. Обработка экспериментальных результатов проводилась с использованием пакетов традиционных расчетных программ. Для представления геометрии молекул 4НАБ и 2НАБ и ассоциативного комплекса «2НАБ-водород» выполнены квантово-химические расчеты в приближении газовой фазы с использованием пакета программ "Gaussian 03" в рамках теории функционала электронной плотности DFT с использованием трёхпараметрического гибридного функционала B3LYP для базисного набора 6-311⁺⁺ G(d, p).

Положения, выносимые на защиту:

- результаты изучения кинетики гидрогенизации 2-нитро- и 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензолов и промежуточных продуктов гидрогенизации последнего в растворителях различной природы и состава;
- результаты квантово-химических расчетов возможных изомерных структур 2-нитро- и 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола, квантово-химическое моделирование ассоциативного комплекса 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола с водородом;
- обоснование причин влияния природы и состава растворителя на скорость превращения и селективность гидрогенизации 2-нитро- и 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензолов и его роли в формировании параллельных направлений в схемах превращений гидрируемых соединений;
- выяснение связи между скоростями превращения нитро- и азогрупп в замещенных бензолах с одной реакционноспособной группой и при их совместном присутствии с содержанием различных форм адсорбированного водорода, а также с селективностью гидрогенизации 2-нитро- и 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензолов в растворителях различной природы и состава.

Степень достоверности полученных результатов обеспечивается использованием комплекса независимых современных методов исследования, подтверждается воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных на современном оборудовании и публикациями в журналах из Перечня рецензируемых научных изданий.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях: Международная научная студенческая конференция МНСК-2016: Химия (Новосибирск, 2016); Шестая международная научная конференция

«химическая термодинамика и кинетика» (Тверь, 2016); III Российский конгресс по катализу "Роскатализ-2017" (Нижний Новгород, 2017); XX Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2017); Школа-конференция молодых ученых «Фундаментальные науки - специалисту нового века» («Дни науки в ИГХТУ») (Иваново, 2017); XX Всероссийская молодежная школа-конференция по органической химии (Казань, 2017); XI Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения) (Иваново, 2017); Международная научная студенческая конференция МНСК-2018: Химия (Новосибирск, 2018); Школа-конференция молодых ученых «Фундаментальные науки - специалисту нового века» («Дни науки в ИГХТУ») (Иваново, 2018); Международная Экологическая Студенческая Конференция «Экология России и сопредельных территорий» (Новосибирск, 2018); XXXVI Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике (Москва, 2019).

Личный вклад автора. Автор работы принимал непосредственное участие в постановке задач исследования, проведении экспериментов по кинетике гидрогенизации 4НА, 4ААБ, 4НАБ, 2НАБ. Автором лично систематизирован и обработан весь массив экспериментальных данных по кинетике гидрогенизации исходных соединений. Теоретические обобщения, интерпретация и обсуждение результатов, а также выводы к работе написаны при участии научного руководителя.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 статей в журналах из Перечня рецензируемых научных изданий, входящих в базу данных «Scopus», 13 тезисов докладов на научных конференциях различного уровня.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа включает общую характеристику работы, 3 главы основного содержания, заключение, список литературы, насчитывающего 171 библиографическую ссылку, и Приложение. Работа изложена на 159 страницах машинописного текста, включает 72 рисунка и 33 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе («Обзор литературы») обсуждены вопросы, связанные с превращениями нитробензола и его промежуточных продуктов, отмечены особенности гидрогенизации замещенных бензолов, имеющих две ненасыщенные группы, способные активно вступать во взаимодействие с адсорбированным водородом. Обсуждено влияние условий проведения гидрогенизации и состояния замещенных нитроазобензолов в индивидуальных растворителях, бинарных и смешанных растворах. Отдельно обсужден вопрос о влиянии природы и состава растворителя на состояние адсорбированного водорода как второго участника гидрогенизационного процесса. Анализ данных, приведенных в первоисточниках, свидетельствует о том, что скорости гидрогенизации замещенных нитро-, азо- и нитроазобензолов определяются как природой катализатора, так и составом растворителя. Катализатор и растворитель, как составляющие единой каталитической системы, определяют стадийность превращений и селективность реакции по отношению к промежуточным и целевым продуктам.

Вторая глава («Экспериментальная часть») включает описание методик синтеза 2НАБ и 4НАБ, характеристики приборов и условия проведения анализа: УФ-, ИК-, ¹H ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа веществ, тонкослойной и высокоэффективной жидкостной хроматографии, описана методика проведения кинетических исследований и квантово-химических расчетов. В работе рассмотрены результаты кинетики гидрогенизации 4НА, 4ААБ, 4НАБ, 2НАБ в инди-

видуальных растворителях, в бинарных водно-спиртовых растворах различного состава и водном растворе 2-пропанола азеотропного состава без добавки и с добавками уксусной кислоты (0.01М) или гидроксида натрия (0.01 М). В качестве катализатора использован скелетный никель и нанесенные на угли (АРД, сибунит) палладиевые катализаторы с содержанием активного металла 4 %.

В главе 3 («Обсуждение результатов») приведено обсуждение экспериментального материала, сформулированы выводы, отмечены перспективы возможных направлений развития работы.

Гидрогенизация *para*- и *ortho*-изомеров, соответственно, 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (4НАБ) и 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (2НАБ) на гетерогенных катализаторах протекает по параллельно-последовательным схемам I и II:

Схема превращений 4НАБ (I):

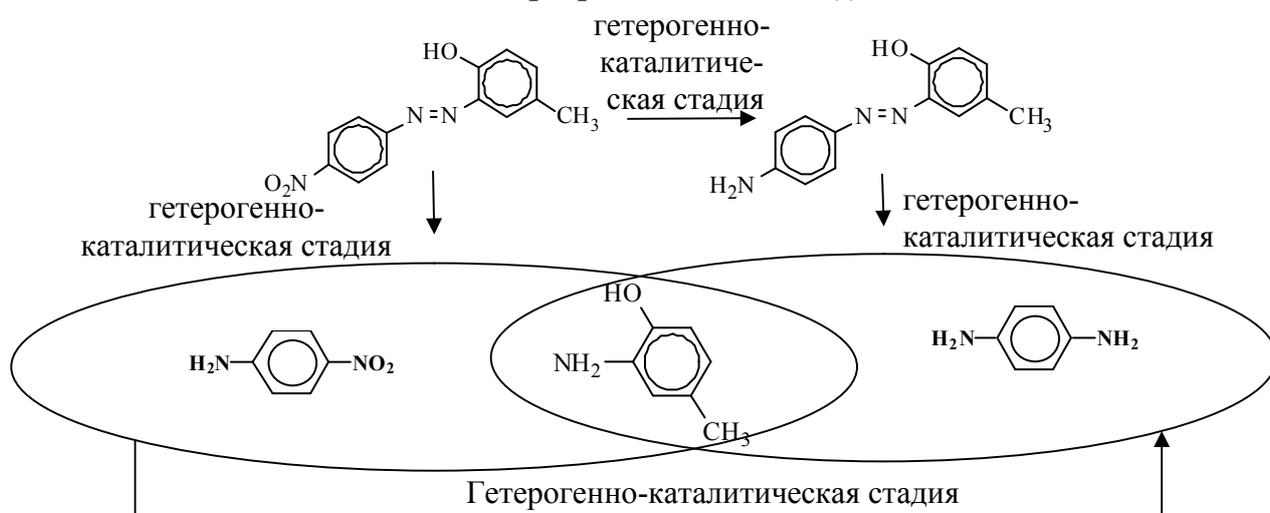
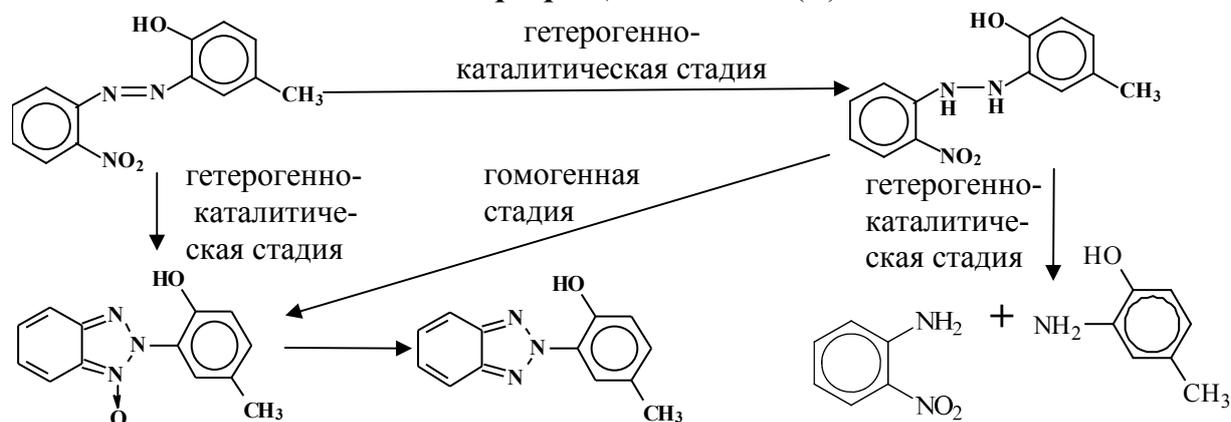


Схема превращений 2НАБ (II):



Для *ortho*-изомера на стадии образования 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилгидразобензола (НГБ) возможна его гомогенная циклизация с получением продукта, содержащего бензотриазольный цикл – N-оксида 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазола (НО). Далее в ходе гидрогенизации НО количественно восстанавливается до 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазола (БТ). (В тексте суммарное количество НО и БТ обозначается как ПБТЦ – «продукты с бензотриазольным циклом»).

Установлено, что при гидрогенизации 2НАБ увеличение выхода НО не может быть объяснено только за счет вклада гомогенной стадии превращения.

К сожалению, вопросы, касающиеся изменения активности нитро- и азогрупп в образовании ПБТЦ, причин и способов регулирования вкладов параллельных стадий в селективность процесса в литературе не обсуждаются.

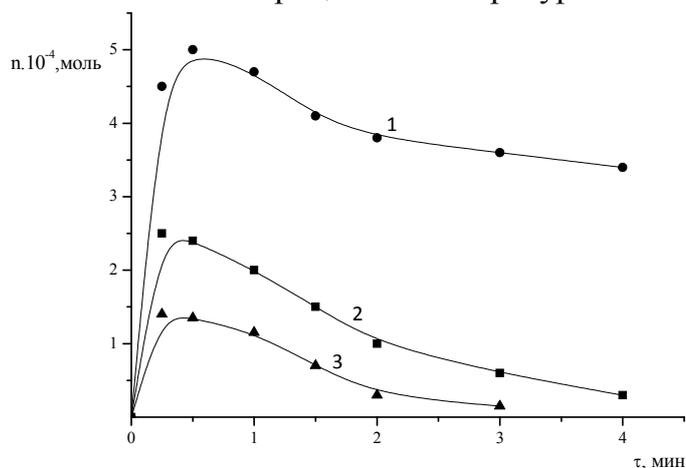


Рисунок 1. Изменение количества НГБ в ходе гидрогенизации 2НАБ на скелетном никеле в индивидуальных растворителях: 1 – ДМФА, 2 – метанол, 3 – толуол. Количество катализатора – 0.625 г, количество 2НАБ 3.86 ммоль на 100 см³ растворителя.

Известно, что 2-гидроксиинитроазобензолы находятся в состоянии *цис-транс*-изомерии и могут иметь различные конформации за счет образования внутримолекулярной водородной связи (ВМВС) между атомом водорода гидроксигруппы с α - или β -атомом азота азогруппы. Квантово-химические расчеты показали, что энергии состояний для различных конформеров близки. Энергия ВМВС связи по β -атому азота азогруппы имеет значение – 44.42 (*транс*-) и 47.59 кДж/моль (*цис*-изомер), что в два раза выше, чем для ВМВС с α -атомом. Энергия ВМВС отвечала разнице энергий основных состояний конформеров, имеющих ВМВС, и при

ее отсутствии. Наличие заряда на атомах кислорода нитрогруппы и азота азогруппы не исключает зарядовый контроль изучаемых реакций и участие в превращении данных групп атомарных ионизированных форм адсорбированного водорода.

Таблица 1. Значения энергий основного состояния и энергии ВМВС для различных конформаций 2НАБ

Состояние молекулы	E+ZPE, а.у.	ВМВС (атом)	E _{ВМВС} , кДж/моль	
			расчет	[¹]
<i>trans</i> -изомер	-891.794292	α	23.17	16.74-62.76
<i>Cis</i> -изомер	-891.799114	β	47.59	
<i>trans</i> -изомер	-891.796440	β	44.42	
<i>Cis</i> -изомер	-891.793275	α	28.68	

Данные УФ-спектров поглощения 2НАБ и 4НАБ в метаноле, этаноле, 2-пропаноле и в их водных растворах различного состава, в том числе содержащих добавку уксусной кислоты или гидроксида натрия, свидетельствуют о том, что заметных смещений максимумов поглощения в спектрах не наблюдается. Это свидетельствует о том, что смещения равновесия от азо- к хинонгидразонной форме для 4НАБ и 2НАБ не наблюдается, электронное состояние молекул остается неизменным и разрушения ВМВС под действием растворителя не происходит.

В индивидуальных растворителях при переходе от толуола к ДМФА при гидрогенизации 2НАБ выход НГБ возрастает – рисунок 1, что может свидетельствовать о смещении равновесия от *цис*- к *транс*-изомеру и увеличении компланарности молекулы. Вследствие этого азогруппа становится более доступной для взаимодействия с адсорбированным водородом.

¹ Hydrogen Bonding in Organic Synthesis / Ed. by Petri M. Pihko. - VCH, 2009. - 395 p.

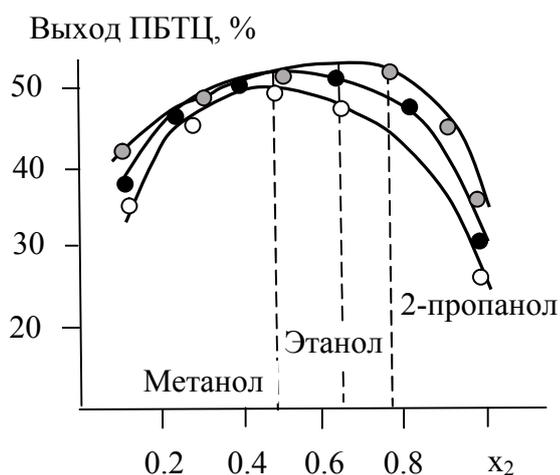


Рисунок 2. Зависимость выхода ПБТЦ от мольной доли спирта в их водных растворах: $m_{\text{кат}}=0.625$ г, $n_{2\text{НАБ}}^0=3.8$ ммоль, $T=298$, $V_{\text{ж.ф.}}=100$ см³.

Для определения скоростей взаимодействия нитро- и азогрупп с водородом в алифатических спиртах и в их водных растворах в качестве исходных соединений были взяты 4НА и 4ААБ. Полученные данные показали, что соотношение скоростей 4НА/4ААБ коррелирует с изменением селективности гидрогенизации 2НАБ по отношению к ПБТЦ для индивидуальных спиртов и их водных растворов – таблица 2.

Таблица 2. Соотношение скоростей гидрогенизации 4НА/4ААБ и выхода ПБТЦ для индивидуальных растворителей и бинарных растворов

Растворитель	$r_{4\text{НА}}/r_{4\text{ААБ}}$	$S_{\text{ПБТЦ}}$, %
Метанол	0.25	25
Этанол	1.25	30
2-пропанол	2.75	35
Вода-метанол ($x_2=0.48$)	1.75	Монотонное увеличение выхода ПБТЦ от 48 до 52
Вода-этанол (0.60)	2.30	
Вода-2-пропанол (0.74)	3.25	

Известно, что при введении кислоты или основания в водные растворы спирта скорости гидрогенизации азо- и нитрогруппы существенно изменяются. Так в присутствии уксусной кислоты скорость гидрирования азогруппы возрастает, в то время как скорость восстановления нитрогруппы увеличивается в присутствии гидроксида натрия. В связи с этим дополнительной оценкой активности нитро- и азогрупп по отношению к водороду может быть сопоставление скоростей превращения 4НА и 4ААБ с селективностью гидрогенизации 4НАБ по отношению к промежуточным продуктам. 4НАБ, являясь изомером 2НАБ, не дает промежуточных продуктов гидрогенизации, способных к циклизации в объеме раствора.

В работе проведено сопоставление скоростей гидрогенизации 4НА и 4ААБ, их смеси со скоростями превращения 4НАБ в водных растворах 2-пропанола без добавки и с добавкой кислоты или основания. Показано, что в водном растворе спирта при восстановлении смеси 4НА и 4ААБ начальные скорости реакции близки к скорости

Какой-либо линейной зависимости выхода ПБТЦ от диэлектрической проницаемости среды при гидрогенизации 2НАБ в индивидуальных растворителях не прослеживается. Только, для алифатических спиртов зависимость селективности гидрогенизации 2НАБ по ПБТЦ от диэлектрической проницаемости растворителя можно считать близкой к линейной.

На рисунке 2 приведены зависимости селективности гидрогенизации 2НАБ от состава водных растворов алифатических спиртов. Максимальные значения селективности по ПБТЦ отвечали следующим составам алифатического спирта: метанол 0.48 м.д., этанол 0.62 м.д., 2-пропанол 0.74 м.д.

Для определения скоростей взаимодей-

Для алифатических спиртов также получены линейные зависимости между соотношением скоростей восстановления 4НА/4ААБ и диэлектрической проницаемостью растворителя. Можно констатировать, что для изученных сред наибольшая селективность гидрогенизации 2НАБ по отношению к ПБТЦ будет в том случае, когда скорость превращения нитрогруппы выше по сравнению с азогруппой.

Известно, что при введении ки-

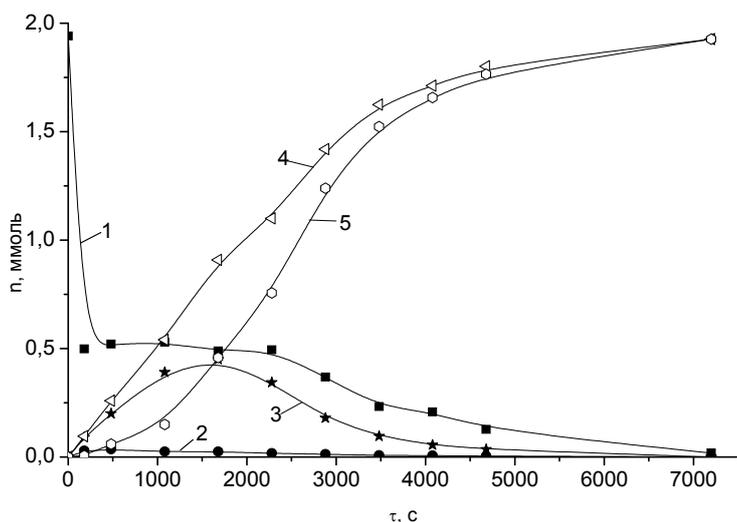


Рисунок 3. Изменение количества НАБ и продуктов его гидрогенизации на скелетном никеле в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава с добавкой уксусной кислоты при $T = 288 \text{ K}$, $m_{\text{кат}} = 0,625 \text{ г}$, $n_{\text{НАБ}}^0 = (1,950 \pm 0,005) \text{ ммоль}$, $V_{\text{ж.ф.}} = 100 \text{ см}^3$. Соединения: 1 – НАБ, 2 – ААБ, 3 – НА, 4 – ПК, 5 – ФДА.

в присутствии гидроксида натрия в 4НАБ нитрогруппа восстанавливается с более высокой скоростью и в смеси в первую очередь восстанавливается 4НА. Данные положения иллюстрирует таблица 3.

Таким образом, индивидуальные соединения могут быть использованы для оценки реакционной способности той или иной группы, в отличие от использования смеси соединений, что может привести к ошибочным заключениям.

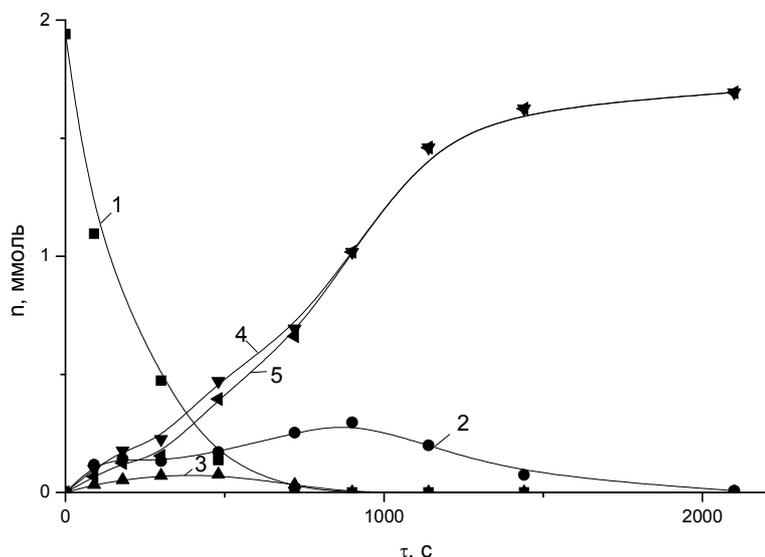


Рисунок 4. Изменение количества НАБ и продуктов его гидрогенизации на скелетном никеле: растворитель вода-2-пропанол ($x_2 = 0,68$, $0,01 \text{ M NaOH}$), $T = 288 \text{ K}$, $m_{\text{кат}} = 0,625 \text{ г}$, $n_{\text{НАБ}}^0 = (1,950 \pm 0,005) \text{ ммоль}$, $V_{\text{ж.ф.}} = 100 \text{ см}^3$. Соединения: 1-НАБ, 2-ААБ, 3-НА, 4-ПК, 5-ФДА

гидрирования азогруппы, затем они быстро снижаются до значений, соответствующих скорости восстановления нитрогруппы в 4НА. Вероятно, в водном растворе 2-пропанола важную роль играет адсорбционная способность гидрируемого соединения. Известно, что адсорбционная способность нитробензолов выше, чем азобензолов. При восстановлении 4НАБ наблюдаемая скорость реакции близка по значению к скорости превращения 4ААБ. В присутствии кислоты при гидрогенизации 4НАБ преимущественно превращается азогруппа. Аналогичное поведение характерно и для смеси 4НА с 4ААБ – азосоединение гидрируется в первую очередь. В присутствии гидроксида натрия в 4НАБ нитрогруппа восстанавливается с более высокой скоростью и в смеси в первую очередь восстанавливается 4НА. Данные положения

на рисунках 3 и 4 приведены кинетические кривые гидрогенизации 4НАБ в водных растворах 2-пропанола с добавкой кислоты и основания. Вид полученных кривых не противоречит виду концентрационных зависимостей, характерных для параллельно-последовательных схем превращений.

В таблице 4 приведены значения наблюдаемых скоростей, констант скорости гидрогенизации 4НАБ, избыточных величин адсорбции, соотношения максимальных количеств 4НА и 4ААБ, образующихся при восстановлении 4НАБ. Стрелками отмечено уменьшение наблюдаемых скоростей гидрогенизации для начального и последующих моментов времени реакции.

Таблица 3. Скорости гидрогенизации 4НА, 4ААБ, их смеси и 4НАБ

Характеристика реакции	Растворитель		
	2-пропанол-вода- CH ₃ COOH (0.01 М)	2-пропанол-вода	2-пропанол-вода- NaOH (0.01 М)
Среднее значение скорости реакции, $r \cdot 10^2$, см ³ H ₂ /с:			
4НА	30 ± 5	40 ± 5	90 ± 10
4ААБ	110 ± 10	60 ± 5	55 ± 10
4НАБ	80 ± 10 → 40 ± 5	70 ± 5	100 ± 10
Смесь 4НА с 4ААБ	120 ± 10 → 40 ± 5	55 ± 5 → 40 ± 5	90 ± 10 → 55 ± 5
Последовательность превращения –N=N– и –NO ₂ групп:			
в смеси	–N=N– > –NO ₂	–N=N– < –NO ₂	–N=N– < –NO ₂
в НАБ	–N=N– > –NO ₂	–N=N– ≥ –NO ₂	–N=N– << –NO ₂
Соотношение направлений в схеме превращений 4НАБ (начало реакции):			
по отношению к 4НА	98	35	15
по отношению к 4ААБ	2	65	85
Соотношение скоростей гидрогенизации –NO ₂ / –N=N– групп:			
4НА/4ААБ	0.3 ± 0.01	0.7 ± 0.02	1.7 ± 0.1

Для сравнения в таблицу включены данные по выходам ПБТЦ, полученные при гидрогенизации 2НАБ. Характерно, что наблюдаемая скорость и константы скорости превращения 4НАБ не пропорциональны избыточным величинам адсорбции. Это не противоречит ранее полученным данным по гидрогенизации нитробензола и его промежуточных продуктов.

Соотношение количеств 4НА/4ААБ, образующихся при гидрогенизации 4НАБ, уменьшается при переходе от растворителя, содержащего кислоту, к растворителю с добавкой гидроксида натрия. Это указывает на то, что в первом случае при гидрогенизации 4НАБ азогруппа более активно взаимодействует с водородом по сравнению с нитрогруппой, во втором случае – возрастает скорость восстановления нитрогруппы. В той же последовательности меняется и выход ПБТЦ при гидрогенизации 2НАБ.

Таблица 4. Константы скорости превращения, избыточные величины адсорбции, наблюдаемые скорости гидрогенизации 4НАБ, соотношение максимальных количеств $n_{4НА}/n_{4ААБ}$, выхода продуктов реакции, образующиеся при гидрогенизации 4НАБ и 2НАБ для водных растворов 2-пропанола без добавки и с добавками кислоты или основания

Добавка	$k \cdot 10^2$, с ⁻¹	$\Gamma_{R\infty}$, ммоль/г	$r_{H_2}^0 \cdot 10^5$, моль/с·г	$n_{4НА}/n_{4ААБ}$		Выход ПБТЦ, %
				n_1^0	n_2^0	
CH ₃ COOH	5.5 ± 0.5	0.82 ± 0.10	2.62 ± 0.25	2.60 ± 0.10	11 ± 1	20 ± 2
–	1.8 ± 0.2	0.62 ± 0.08	3.40 ± 0.40	1.20 ± 0.05	9.5 ± 0.5	35 ± 3
NaOH	20 ± 2	0.83 ± 0.10	4.52 ± 0.40	0.30 ± 0.01	0.02	70 ± 2

начальное количество 4НАБ: n_1^0 - 0.79 ммоль; n_2^0 - 1.95 ммоль.

Таким образом, можно заключить, что наблюдается корреляция между выходом 4ААБ и ПБТЦ, которые образуются, соответственно, при гидрогенизации 4НАБ и 2НАБ, что иллюстрируют зависимости, приведенные на рисунках 5 и 6.

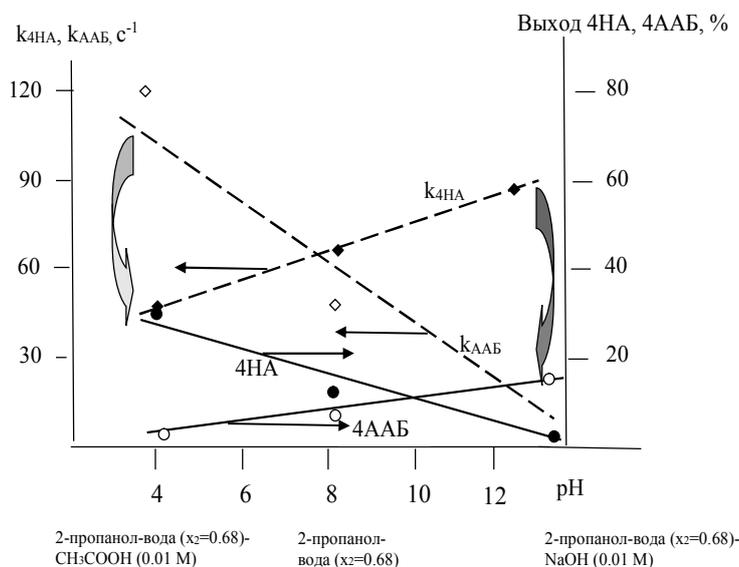


Рисунок 5. Зависимость констант превращений 4НА и ААБ, выхода 4НА и 4ААБ, которые образуются при гидрогенизации 4НАБ от рН водного раствора 2-пропанола

водорода рассчитывали по данным адсорбционно-калориметрических исследований адсорбции водорода на пористом никеле в различных растворителях, приведенным в литературе.

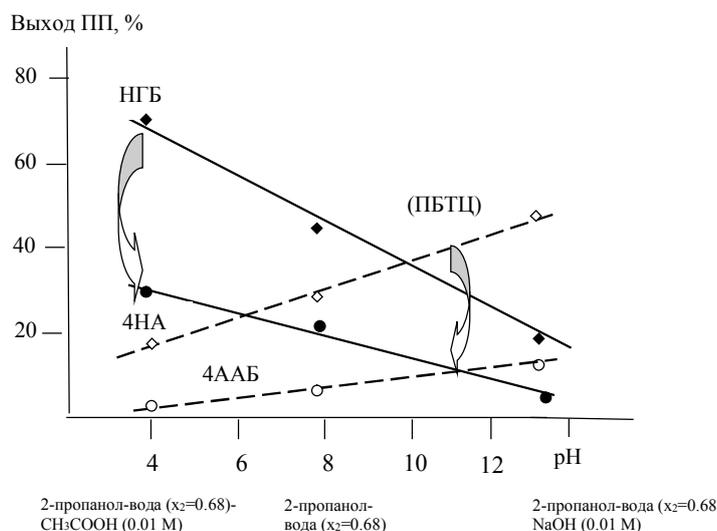


Рисунок 6. Зависимость выхода ПБТЦ и НГБ, выхода 4НА и 4ААБ, которые образуются, соответственно, при гидрогенизации 2НАБ и 4НАБ от рН водного раствора 2-пропанола, ПП – промежуточные продукты

Квантово-химические расчеты показали, что для образования бензотриазольного цикла важна активация как нитро-, так и азогруппы в молекуле 2НАБ с образованием ассоциативного комплекса «смешанного типа». При атаке водородом только по связи «азот-кислород» нитрогруппы или «азот-азот» азогруппы образование цикла исключено, так как в этом случае отделения молекулы воды из ассоциативного комплекса

Поверхность скелетного никеля является энергетически неоднородной. Общее содержание и соотношение активных форм водорода, между которыми устанавливается адсорбционное равновесие, зависит от природы и состава растворителя.

Экспериментально установлена связь между соотношением скоростей восстановления 4НА и 4ААБ и соотношением количеств слабо- и прочносвязанной форм водорода – α/β для составов растворов спиртов: метанол - $x_2=0.48$; этанол - $x_2=0.62$; 2-пропанол - $x_2=0.74$. Для данных составов спиртов наблюдался максимальный выход ПБТЦ при гидрогенизации 2НАБ.

Соотношение активных форм водорода рассчитывали по данным адсорбционно-калориметрических исследований адсорбции водорода на пористом никеле в различных растворителях, приведенным в литературе.

На рисунке 7 показана связь между соотношениями максимальных количеств 4ААБ/4НА – 1, ПБТЦ/НГБ – 2, отвечающих параллельным направлениям образования промежуточных продуктов при гидрогенизации 4НАБ и 2НАБ, выходом ПБТЦ – 3 и 4НА – 4 от соотношения количеств слабо- и прочносвязанной форм водорода – α/β для водных растворов 2-пропанола с различным рН.

Гидрогенизация исходных соединений во всех случаях протекала в отсутствие диффузионного торможения по водороду, так как константа скорости насыщения поверхности катализатора была выше скорости превращения органического соединения.

3. Впервые установлены зависимости скорости превращения нитро- и азогрупп в соединениях с одной реакционноспособной группой и при их совместном присутствии от соотношения активных форм адсорбированного водорода для водных растворах алифатических спиртов с добавками уксусной кислоты и гидроксида натрия.

4. Впервые проведены квантово-химические расчеты таутомерных форм замещенных нитроазобензолов, обосновано строение промежуточной структуры смешанного типа, образованной 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензолом и атомарными формами адсорбированного водорода на поверхности катализатора и способной к бензотриазольной перегруппировке.

5. Гидрогенизация 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на нанесенных палладиевых катализаторах, по сравнению со скелетным никелем, протекает менее селективно по отношению к соединениям, содержащим бензотриазольный цикл, что связано с высокой реакционной способностью азогруппы по отношению к водороду и меньшей чувствительностью палладия к перераспределению адсорбционных форм водорода при изменении состава растворителя.

Рекомендации по использованию результатов работы. Кинетические параметры гидрогенизации замещенных нитро-, азо- и нитроазобензолов, приведенные в работе, могут быть использованы при разработке новых и совершенствовании существующих методов получения продуктов тонкого органического синтеза методом жидкофазной гидрогенизации.

Перспективы дальнейших исследований. Проведенные исследования позволяют сформулировать возможные направления работ, связанные с изучением стадийности превращений и кинетики гидрогенизации замещенных нитробензолов:

- синтез нанесенных катализаторов-металлов платиновой группы с низким содержанием активного металла, с использованием подложек, обладающих различными кислотно-основными свойствами;

- использование других замещенных бензолов, содержащих несколько реакционноспособных групп по отношению к водороду;

- поиск эффективных промоторов, обеспечивающих изменение селективности гидрогенизации дизамещенных бензолов по отношению к каталитическим превращениям одной из реакционных групп.

Основные результаты опубликованы в следующих работах:

1. Ань, Х. Влияние индивидуальных растворителей на скорость гидрогенизации замещенных нитро-, азо- и нитроазобензолов на скелетном никеле / Х. Ань, М.П. Немцева, О.В. Лефедова // Журнал физической химии. - 2017. - Т. 91. - № 11. - С. 1995-1998.

2. Ань, Х. Концентрационные эффекты при гидрогенизации 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на скелетном никеле в водном растворе 2-пропанола / Х. Ань, М.П. Немцева, О.В. Лефедова // Журнал физической химии. - 2018. - Т. 92. - № 4. - С. 567-572.

3. Хоанг, А. Кинетика гидрогенизации 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на скелетном никеле в водном растворе 2-пропанола / А. Хоанг, В.А. Калашникова, О.В. Лефедова // Изв. вуз. Химия и хим. технология. - 2018. - Т. 61. – №.3. - С. 10-15.

4. Хоанг, А. Влияние добавок гидроксида натрия на кинетику гидрогенизации 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на скелетном никеле в водном растворе 2-

пропанола / А. Хоанг, В.А. Калашникова, О.В. Лефедова, Д.В. Филиппов // Изв. вуз. Химия и хим. технология. - 2018. - Т. 61. – №8. - С. 66-72.

5. Хоанг, А. Гидрогенизация замещенных нитро-, азобензолов, их смеси и замещенного нитроазобензола на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола / А. Хоанг, А.В. Белова, О.В. Лефедова, А.Р. Латыпова, Д.В. Филиппов // Изв. вуз. Химия и хим. технология. - 2019. - Т. 62. - №3. - С. 50-55.

6. Хоанг, А. Гидрогенизация 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола различного состава / А. Хоанг, М.П. Немцева, О.В. Лефедова // В книге: МНСК-2016 Химия Материалы 54-й Международной научной студенческой конференции. - Новосибирск, 2016. - С. 29.

7. Хоанг, А. Влияние состава растворителя на скорость гидрогенизации замещенных нитро- и азобензолов на скелетном никеле / А. Хоанг, М.П. Немцева, О.В. Лефедова // Шестая международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика». -Тверь, 2016. -С. 294.

8. Хоанг, А. Жидкофазная гидрогенизация соединений, содержащих несколько реакционных групп / А. Хоанг, В.А. Калашникова, Д.В. Филиппов // III Российский конгресс по катализу "Роскатализ-2017". - Нижний Новгород, 2017. -С.759.

9. Хоанг А. Гидрогенизация 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на скелетном никеле в водном растворе 2-пропанола / А. Хоанг, В.А. Калашникова, Д.В. Филиппов, О.В. Лефедова // XX Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием) - Нижний Новгород, 2017. -С. 427-428.

10. Хоанг, А. Влияние индивидуальных растворителей на скорость гидрогенизации замещенных нитро-, азо- и нитроазобензолов на скелетном никеле / А. Хоанг // Школа-конференция молодых ученых «Фундаментальные науки - специалисту нового века» («Дни науки в ИГХТУ») – Иваново, 2017. - С. 57.

11. Хоанг, А. Влияние состава растворителя на скорость гидрогенизации замещенных нитро- и азобензолов на скелетном никеле / А. Хоанг, В.А. Калашникова, О.В. Лефедова // XX Всероссийская молодежная школа-конференция по органической химии. - Казань, 2017. - С. 87.

12. Белова, А.В. Влияние состава растворителя на скорость гидрогенизации замещенных нитро- и азобензолов в 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола / А.В. Белова, А. Хоанг, О.В. Лефедова // XI всероссийская школа-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). – Иваново, 2017. - С. 43.

13. Белова, А.В. Влияние добавок гидроксида натрия на кинетику гидрогенизации 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на скелетном никеле / А.В. Белова, А. Хоанг // В книге: МНСК-2018 Химия Материалы 56-й Международной научной студенческой конференции. - Новосибирск, 2018. - С. 135.

14. Белова А.В. Влияние добавок кислоты на кинетику гидрогенизации 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на скелетном никеле в водном растворе 2-пропанола / А.В. Белова, А. Хоанг, О.В. Лефедова // Школа-конференция молодых ученых «Фундаментальные науки - специалисту нового века» («Дни науки в ИГХТУ»). -Иваново, 2018. - С. 220.

15. Немцева, М.П. Взаимосвязь между скоростями гидрогенизации нитро и азозамещенных бензолов на скелетном никеле в водных растворах алифатических спиртов / М.П. Немцева, А. В. Белова, А. Хоанг // Международная Экологическая Студенческая Конференция «Экология России и сопредельных территорий». - Новосибирск, 2018. - С. 89.

16. Хоанг, А. Влияние индивидуальных растворителей на скорость гидрогенизации на скелетном никеле замещенных нитро-, азо- и нитроазобензолов / А. Хоанг, А.В. Белова // Международная Экологическая Студенческая Конференция «Экология России и сопредельных территорий». - Новосибирск, 2018. - С. 90.
17. Белова, А.В. О взаимосвязи между скоростью реакции и избыточными величинами адсорбции 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола в условиях гидрогенизации на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола различного состава / А.В. Белова, А. Хоанг // Международная Экологическая Студенческая Конференция «Экология России и сопредельных территорий». - Новосибирск, 2018. - С. 91.
18. Хоанг, А. Гидрогенизация 4-гидрокси-нитроазобензола на никелевом и палладиевом катализаторах в водных растворах 2-пропанола / А. Хоанг, А.В. Белова, О.В. Лефедова // XXXVI Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике. – Москва, 2019. – с.25-26.

Выражаю благодарность к.х.н. Чан Динь Фиену и к.х.н., доценту А.А. Федоровой за полезные консультации при проведении квантово-химических расчетов.

Подписано в печать _____ 201___. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.
Усл. печ.л. _____. Уч.-изд.л. _____. Тираж _____ экз. Заказ _____

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
Редакционно-издательского центра ФГБОУ ВО «ИГХТУ»
153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7