

ГИДРИРОВАНИЕ 2-2'-ГИДРОКСИ-5'-МЕТИЛФЕНИЛБЕНЗОТРИАЗОЛА НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

О.В. Лефедова, М.П. Немцева

Кафедра физической и коллоидной химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», пр. Шереметевский, д. 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: physchem.606@yandex.ru, nemtseva@isuct.ru

При жидкофазном гидрировании 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазола на никелевом катализаторе в последовательных стадиях образуются 4,5,6,7-тетрагидро-2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазол и 1,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазол. Смесь 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазола и его тетрагидропроизводного в мольном соотношении 3:2 обладает более сильным фотостабилизирующим действием, чем индивидуальные компоненты. Поэтому, выяснение причин и характера влияния состава и природы растворителя на скорость и селективность гидрирования 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазола имеет теоретическую и практическую значимость. В качестве жидкой фазы использовали органические растворители, 1 М водный раствор гидроксида натрия и смеси 2-пропанол–вода с добавками основания или кислоты. Наибольшие начальные скорости гидрирования были зафиксированы в спиртовой и водно-спиртовых средах. Использование диметилформамида, толуола и смешанных растворителей с повышенным содержанием гидроксида натрия или уксусной кислоты приводило к заметному замедлению гидрирования. Максимальная селективность по тетрагидропроизводному бензотриазола наблюдалась в растворе щелочи с добавкой спирта и в 2-пропанол с добавкой уксусной кислоты. В работе также рассмотрена зависимость объема поглощенного водорода, выхода 4,5,6,7-тетрагидро-2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазола, скорости и времени протекания гидрирования от давления водорода, температуры и количества катализатора. На основании экспериментальных данных можно сделать вывод, что с целью получения 4,5,6,7-тетрагидро-2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазола с выходом не менее 95% гидрирование 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазола на скелетном никеле следует проводить при давлении водорода 0,5-1 МПа и температуре 348-358 К, при массовом соотношении катализатор:реагент не более 1:8 в 1 М водном растворе гидроксида натрия с добавкой 10 об. % 2-пропанола, при условии введения дополнительного количества основания необходимого для перевода исходного гидроксизамещенного бензотриазола в фенолят.

Ключевые слова: каталитическая гидрогенизация, 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазол, 4,5,6,7-тетрагидро-2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазол, 1,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазол, скелетный никель, 2-пропанол, диметилформамид, толуол, гидроксид натрия, уксусная кислота, давление водорода, скорость, селективность

HYDROGENATION OF 2-2'-HYDROXY-5'-METHYLPHENYLBENZOTRIAZOLE ON SKELETAL NICKEL IN LIQUID PHASE

O.V. Lefedova, M.P. Nemtzeva

Department of Physical and Colloid Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Shere-metevsky Ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: physchem.606@yandex.ru, nemtseva@isuct.ru

In liquid-phase hydrogenation of 2-2'-hydroxy-5'-methylphenylbenzotriazole on a nickel catalyst, 4,5,6,7-tetrahydro-2-2'-hydroxy-5'-methylphenylbenzotriazole and 1,3,4,5,6,7,8,9-octahydro-2-2'-hydroxy-5'-methylphenylbenzotriazole are formed in successive stages. A mixture of 2-2'-hydroxy-5'-methylphenylbenzotriazole and its tetrahydro derivative in a molar ratio of 3:2 has a stronger photostabilizing effect than the individual components. Therefore, elucidation of the causes and character of the solvent composition and nature influence on the rate and selectivity of 2-2'-hydroxy-5'-methylphenylbenzotriazole hydrogenation is of theoretical and practical importance. Organic solvents, 1 M aqueous sodium hydroxide solution, and 2-propanol–water mixtures with base or acid additives were used as the liquid phase. The highest initial hydrogenation rates were recorded in alcohol and water-alcohol media. The use of dimethylformamide, toluene, and mixed solvents with increased content of sodium hydroxide or acetic acid resulted in noticeable slowing down of hydrogenation. Maximum selectivity for the tetrahydro derivative of benzotriazole was observed in an alkali solution with alcohol additive and in 2-propanol with acetic acid. The work also considered the dependence of the absorbed hydrogen volume, the yield of 4,5,6,7-tetrahydro-2-2'-hydroxy-5'-methylphenylbenzotriazole, the rate and time of hydrogenation on the hydrogen pressure, temperature, and amount of catalyst. Based on the experimental data, it can be concluded that in order to obtain 4,5,6,7-tetrahydro-2-2'-hydroxy-5'-methylphenylbenzotriazole with a yield of at least 95%, the 2-2'-hydroxy-5'-methylphenylbenzotriazole hydrogenation on skeletal nickel should be carried out at a hydrogen pressure of 0.5-1 MPa and a temperature of 348-358 K, with a catalyst:reagent weight ratio of no more than 1:8 in 1 M aqueous sodium hydroxide solution with the addition of 10 vol. % 2-propanol, provided that an additional amount of base is introduced necessary for converting the initial hydroxy-substituted benzotriazole into a phenolate.

Keywords: catalytic hydrogenation, 2-2'-hydroxy-5'-methylphenylbenzotriazole, 4,5,6,7-tetrahydro-2-2'-hydroxy-5'-methylphenylbenzotriazole, 1,3,4,5,6,7,8,9-octahydro-2-2'-hydroxy-5'-methylphenylbenzotriazole, skeletal nickel, 2-propanol, dimethylformamide, toluene, sodium hydroxide, acetic acid, hydrogen pressure, rate, selectivity

Для цитирования:

Лефедова О.В., Немцева М.П. Гидрирование 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазола на скелетном никеле в жидкой фазе. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2025. Т. LXIX. № 2. С. 8–15. DOI: 10.6060/rcj.2025692.2.

For citation:

Lefedova O.V., Nemtzeva M.P. Hydrogenation of 2-2'-hydroxy-5'-methylphenylbenzotriazole on skeletal nickel in liquid phase. *Ros. Khim. Zh.* 2025. V. 69. N 2. P. 8–15. DOI: 10.6060/rcj.2025692.2.

ВВЕДЕНИЕ

Вследствие высокой фотостабилизирующей активности производные 2-гидрокси-2Н-бензотриазолов широко применяются как эффективные светостабилизаторы и УФ-абсорберы различных материалов [1-9]. Известно, что фотохимические превращения инициируются квантами УФ излучения с длинами волн 300-370 нм, соответствующими переходу кислорода из триплетного в синглетное состояние, которое оказывает наибольшее разрушающее действие на полимер. При взаимодействии с квантом света молекулы стабилизатора переходят в возбужденное состояние в результате внутримолекулярного переноса протона от гидроксильной группы на бензотриазольный цикл – хиноидная структура молекулы переходит в бензоидную. Последующая термическая изомеризация приводит к исходной хиноидной структуре, которая обладает

минимальной энергией. Таким образом, механизм светозащитного действия замещенных 2-гидрокси-2Н-бензотриазолов обусловлен быстрой таутомерией молекул в возбужденном состоянии [1-3]. В литературе описаны примеры разнообразных химических превращений замещенных 2-гидрокси-2Н-бензотриазолов [7-9], в том числе их комплексообразующие свойства [10, 11]. Например, при изучении внутримолекулярной водородной связи у этих соединений зафиксировано образование дополнительных связей с металлами, что проявилось в изменении спектральных свойств растворов [10, 11].

Эффективным фотостабилизатором полистирола и полиэтилена является 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазол (БТ). В России БТ известен под коммерческим названием «Беназол П», за рубежом – «Tinuvin P». Отсутствие канцерогенного действия и кумулятивного эффекта [12, 13] расширяет возможности использования БТ и его

производных при изготовлении упаковочных материалов для фармацевтической и пищевой промышленности, при составлении косметических композиций, а также в медицине [5-9, 14].

С целью синтеза производных бензотриазола преимущественно используется восстановительная циклизация соответствующих нитроазосоединений [6, 7, 15-17]. Наиболее перспективным методом получения БТ и его аналогов является гидrogenизация соответствующих замещенных нитроазобензолов на переходных металлах-катализаторах в индивидуальных и смешанных растворителях различного состава [17-22]. Жидкофазная гидrogenизация 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на скелетном никеле представляет собой сложный многостадийный процесс с образованием большого числа промежуточных и побочных продуктов [19]. В определенных условиях возможно дальнейшее гидрирование БТ, что является нежелательным процессом, приводящим к снижению выхода целевого продукта. При присоединении к БТ двух моль водорода образуется 4,5,6,7-тетрагидро-2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазол (ТГБТ), который в последующем при взаимодействии с двумя моль водорода превращается в 1,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазол (ОГБТ) [4-6]. О возможности насыщения связи $-C=N-$ после гидрирования группы $-C=C-$ свидетельствуют данные, приведенные в [23]. Схема превращений БТ в условиях гидрирования представлена на основании работ [4-6] (Схема 1).

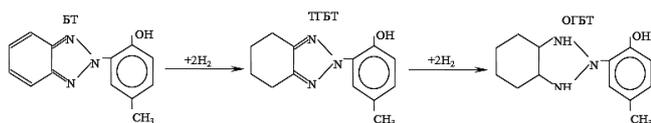


Схема 1. Схема превращения 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазола (БТ) в условиях гидрирования; ТГБТ – 4,5,6,7-тетрагидро-2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазол; ОГБТ – 1,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазол

Scheme 1. Scheme of transformation of 2-2'-hydroxy-5'-methylphenylbenzotriazole (BT) under hydrogenation conditions; ТГБТ – 4,5,6,7-tetrahydro-2-2'-hydroxy-5'-methylphenylbenzotriazole; ОГБТ – 1,3,4,5,6,7,8,9-octahydro-2-2'-hydroxy-5'-methylphenylbenzotriazole

Авторами [5] было экспериментально установлено, что при введении в полистирол и полиэтилен ТГБТ проявляет светостабилизирующую активность, несколько меньшую чем у БТ, а ОГБТ утрачивает светостабилизирующие свойства, вероятно, вследствие потери ароматичности бензольного фрагмента молекулы и полного насыщения

двойных связей $-C=N-$ и $-C=C-$. Однако, отмечен интересный факт, что у смеси БТ и ТГБТ в мольном соотношении 3:2 фотостабилизирующая способность повышается по сравнению с чистым БТ [5]. В работе [1] показано, что в присутствии пространственно затрудненных аминов, фенолов, хелатных соединений светостабилизирующие свойства 2-гидрокси-2Н-бензотриазолов в полимерах усиливаются за счет возникновения синергического эффекта. Очевидно, что подобное явление возникает и при совместном присутствии в полимере БТ и ТГБТ. Использование смеси БТ:ТГБТ в мольном соотношении 3:2 позволяет снизить количество вносимого в полистирол стабилизатора на 20% с сохранением временных эксплуатационных характеристик полимера под воздействием видимого и УФ излучения.

Необходимо отметить, что влияние различных факторов на скорость и селективность гидрирования БТ по отношению к ТГБТ и ОГБТ ранее не рассматривалось. Настоящая работа посвящена подбору условий селективного гидрирования БТ до ТГБТ на скелетном никеле в жидкой фазе с целью получения композиции, проявляющей фотостабилизирующие свойства.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Гидрирование БТ и ТГБТ проводилось на скелетном никеле статистическим методом в жидкой фазе различного состава в реакторах с интенсивным перемешиванием при атмосферном и повышенных давлениях водорода. Активный катализатор готовился из никель-алюминиевого сплава по известной методике [24]. Скелетный никель отмывался методом декантации сначала до нейтральной реакции дистиллированной водой, а затем используемым растворителем.

В реактор при атмосферном давлении водород из электролизеров поступал в реактор через систему из двух газовых бюреток, по которым в течение времени фиксировался объем поглощенного водорода. Для проведения процесса при повышенном давлении использовался автоклав Вишневого, оснащенный высокоточным манометром. Процесс осуществлялся 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 уровня. В обоих случаях по расходу газа за определенный промежуток времени, рассчитывались скорость поглощения водорода и суммарный объем водорода (V_{H_2}). Для сопоставления кинетических

особенностей гидрирования БТ в различных условиях использовались значения удельной начальной скорости поглощения водорода (r_0).

По окончании процесса из реакционной массы с щелочной средой и с небольшим содержанием 2-пропанола продукт гидрирования выделялся подкислением до pH 2, а в случае использования органических сред отгонялся растворитель. Выпавший осадок отфильтровывался, промывался водой и высушивался до постоянной массы. Для подтверждения того, что при гидрировании БТ и ТГБТ были получены ТГБТ и ОГБТ, соответственно, использовались восходящая тонкослойная хроматография (ТСХ), элементный анализ, ИК и ЯМР-спектроскопия. ТСХ реакционной массы и выделенных продуктов проводилась на пластинках «Silufol-254» с использованием смеси бензол-ацетон-диэтиламин в качестве элюента и оксидов азота в качестве проявителя. Как БТ ($R_f = 0.5$), так и ТГБТ ($R_f = 1$) обнаруживались в виде пятен желтого цвета, а ОГБТ оказался хроматографически не активен. Для определения количественного содержания БТ и продуктов его гидрирования применялись газожидкостной хроматограф «Chrom-4» и полярограф «ППТ-1». Также были определены температуры плавления полученных образцов, которые составили 371-371.5 К для ТГБТ и 353-355 К для ОГБТ, что согласуется с приведенными в литературе данными [4-6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На скорость гидрирования и выход продуктов реакции существенное влияние оказывает природа и состав жидкой фазы [6, 19-22, 25]. Поэтому первый этап исследований был посвящен подбору наиболее эффективного растворителя для гидрирования БТ до ТГБТ при атмосферном давлении водорода, температуре 333 К при невысокой нагрузке исходного соединения на катализатор. В реактор вносились компоненты растворителя ($V_{жф} = 100 \text{ см}^3$), 1,25 г скелетного никеля и 1 г БТ, т.е. массовое соотношение катализатор:БТ составило 1:0,8. С помощью ТСХ и газожидкостной хроматографии было установлено, что в гидрогенизате присутствовали ТГБТ и незначительное количество ОГБТ. Однако в выделенных продуктах было зафиксировано присутствие лишь ТГБТ. Вследствие высокой растворимости и низкой концентрации в гидрогенизате ОГБТ при осаждении оставался в растворе.

Экспериментальные данные представлены в табл. 1, в которой приведены значения суммарного объема водорода (V_{H_2}), удельной начальной

скорости поглощения водорода (r_0), времени процесса (τ) и выхода ТГБТ (Y). Наибольшие скорости гидрирования r_0 были зафиксированы при проведении процесса в спиртовой и водно-спиртовых средах. Использование смешанных растворителей с повышенным содержанием как кислотных, так и основных добавок приводило к заметному замедлению гидрирования, и полного превращения БТ в ТГБТ не происходило. Подобные результаты наблюдались и при проведении процесса в ДМФА и толуоле.

Таблица 1

Влияние природы и состава растворителя на скорость и селективность гидрирования БТ при атмосферном давлении ($P_{H_2} = 0,1 \text{ МПа}$)

$V_{жф} = 100 \text{ см}^3$, $T = 333 \text{ К}$, $m_{кат} = 1,25 \text{ г}$, $m_{БТ} = 1 \text{ г}$

Table 1. Effect of the nature and composition of the solvent on the rate and selectivity of hydrogenation of БТ at atmospheric pressure ($P_{H_2} = 0.1 \text{ МПа}$)

$V_{H_2} = 100 \text{ см}^3$, $T = 338 \text{ К}$, $m_{кат} = 1.25 \text{ г}$, $m_{БТ} = 1 \text{ г}$

Растворитель, (об. %)	V_{H_2} , см^3	r_0 ,	τ , мин	Y , %
		$\frac{\text{см}^3 \text{ H}_2}{\text{мин} \cdot \text{г}}$		
ДМФА	45	1	60	–
Толуол	70	4	60	–
1М водный раствор NaOH, 2-пропанол (10)	205	18	60	93
2-пропанол, вода (40), 0,5 г NaOH	95	3	60	–
2-пропанол, вода (40)	215	38	25	85
2-пропанол, вода (10)	235	41	56	84
2-пропанол	260	33	80	81.5
2-пропанол, вода (10), 0,02 г CH_3COOH	230	23	60	82.5
2-пропанол, вода (10), 1 г CH_3COOH	45	3	20	–
2-пропанол, 0,03 г CH_3COOH	205	28	45	92.5

Скорость и селективность гидрогенизации органических соединений в жидкой фазе на скелетном никеле определяется не только природой и строением исходного соединения, но и реакционной способностью водорода. В серии работ [26-30] доказано, что для скелетного никеля характерны как молекулярные (H_2 , $\text{H}_2^{+\delta}$), так и атомарные (H , $\text{H}^{+\delta}$, $\text{H}^{-\delta}$) формы адсорбированного водорода, количественное соотношение которых в большой сте-

пени определяется природой и составом растворителя. В высокодонорных растворителях, например, в ДМФА, или в присутствии значительного количества NaOH в водно-спиртовом растворителе, упрочняется связь «водород–металл», вследствие чего содержание атомарных форм адсорбированного водорода возрастает по сравнению со слабосвязанными молекулярными формами. При этом, результаты исследования гидрогенизации малеата натрия на скелетном никеле [31, 32] свидетельствуют о том, что в гидрировании связи $C=C$ молекулярные формы адсорбированного водорода наиболее активны. Кроме этого, сольватация поверхности и рост растворимости в органических растворителях способствует снижению адсорбции реагентов и водорода на катализаторе [25-28]. Указанные факторы могут быть причиной заметного падения скорости поглощения водорода и остановки гидрирования и неполного превращения БТ в ТГБТ в ДМФА и толуоле, а также в смеси 2-пропанол-вода с NaOH, в количестве значительно больше, чем требуется для перевода БТ в фенолят. Следует отметить, что величина r_0 в 1М растворе NaOH с добавкой 2-пропанола, по сравнению с нейтральными водно-спиртовыми средами, оказалась примерно в два раза меньше. Однако в этом случае скорость гидрирования БТ падала в ходе опыта с меньшей интенсивностью, чем в других растворителях, поэтому время процесса фактически не изменилось.

По величине V_{H_2} также, как и по выходу продукта, можно судить о глубине протекания процесса и его селективности. По стехиометрии для получения ТГБТ из 1 г БТ ($4,44 \cdot 10^{-3}$ моль) объем поглощенного водорода соответствует 199 см^3 ($8,89 \cdot 10^{-3}$ моль). Поэтому в тех случаях, когда количество поглощенного водорода было заметно ниже теоретически рассчитанного, выделение продукта гидрирования БТ не проводилось. Перепоглощение водорода по сравнению с рассчитанным по стехиометрии связано с дальнейшим гидрированием ТГБТ до ОГБТ, что подтверждено с помощью газожидкостной хроматографии гидрогенизата. Согласно экспериментальным данным, увеличение объема поглощенного водорода коррелирует со снижением выхода ТГБТ. Максимальная селективность по ТГБТ наблюдалась в 1 М растворе NaOH с добавкой спирта и в чистом 2-пропанол с добавкой уксусной кислоты. Несмотря на высокий выход целевого продукта гидрирование БТ в присутствии кислоты на скелетном никеле нежелательно вследствие его растворения, приводящего к потере

активности катализатора, что исключает возможность его повторного использования.

Скорость и выход целевых продуктов при гидрогенизации различных классов органических соединений на скелетном никеле также зависят от давления водорода, количества катализатора, и температуры [6]. Результаты исследований по влиянию названных параметров в случае гидрирования БТ сведены в табл. 2.

Таблица 2
Гидрирование БТ в различных условиях ($m_{BT} = 20 \text{ г}$, $T = 348 \text{ К}$)

Table 2. Hydrogenation of BT under different conditions ($m_{BT} = 20 \text{ g}$, $T = 348 \text{ K}$)

P_{H_2} , МПа	$m_{кат}$, г	m_{NaOH} , г	r_0 , $\text{см}^3 \text{ H}_2$	τ , мин	Y , %
			мин·г		
Среда: 2-пропанол					
0,1	5,0	0	4	450	—
0,5	5,0	0	221	80	89
1,0	5,0	0	241	40	91
Среда: 1М водный раствор NaOH, 2-пропанол (10 об. %, *20 об. %)					
0,1	2,5	3,6	23	630	87
0,1	5,0	3,6	25	360	90
0,5	5,0	3,6	223	80	95
1,0	5,0	3,6	227	60	94
0,1	6,25	3,6	20	200	88
0,1	7,5	3,6	22	180	88
*0,1	7,5	3,6	13	230	89
0,1	7,5	1,0	18	270	88,5

В реактор вводили 2,5-7,5 г скелетного никеля ($m_{кат}$) и 20 г БТ, т.е. массовое соотношение катализатор:БТ варьировалось от 1:8 до 1:2,7. В качестве растворителей использовали 2-пропанол и 1 М раствор NaOH с добавкой спирта, которые были выбраны на основании исследования влияния состава жидкой фазы, представленных в табл. 1. В растворы щелочи вносили дополнительное количество NaOH (m_{NaOH}) для перевода БТ в фенолят (по стехиометрии на 20 г БТ – 3,6 г NaOH). Установлено, что при проведении реакции в 1М растворе NaOH увеличение содержания 2-пропанола до 20% и снижение количества гидроксида натрия менее стехиометрически необходимого, скорость r_0 падает, а время реакции возрастает.

Анализ полученных данных свидетельствует, что повышение давления водорода (P_{H_2}) от 0,1 до 0,5 МПа способствовало резкому увеличению начальной скорости поглощения водорода, сокращению времени реакции и повышению выхода ТГБТ. Обращает на себя внимание тот факт, что

выход в растворе гидроксида натрия при прочих равных условиях был выше, чем в 2-пропаноле. Дальнейшее повышение давления приводило к незначительному ускорению процесса, но время реакции при этом сократилось в 1,3-2 раза при постоянстве выхода ТГБТ.

Увеличение количества катализатора привело к практически пропорциональному сокращению времени процесса, однако не оказало заметного влияния на удельную скорость гидрирования БТ и выход ТГБТ. Следовательно, нагрузка исходного соединения на катализатор не играет определяющей роли в изменении селективности процесса. Это предположение нашло подтверждение при проведении гидрирования 50 г БТ на 7,5 г скелетного никеля в 1М водном растворе NaOH при $P_{H_2} = 1,0$ МПа и $T = 348$ К. В этих условиях время процесса составило 40 мин, а выход ТГБТ – 96%. Повышение температуры до 358 К при сохранении остальных вышеперечисленных условий привело к уменьшению времени реакции до 25 мин при неизменности выхода целевого продукта (97%). Из представленных данных следует, что массовое соотношение катализатор:БТ при повышенном давлении водорода можно доводить до «1:8» без снижения селективности по ТГБТ. Необходимо отметить, что при исходной концентрации БТ более 20 мас. % на стадии фильтрации гидрогенизата от катализатора продукт реакции выпадал в осадок на фильтре, что осложнило процесс выделения ТГБТ и привело к увеличению затрат растворителя, поэтому увеличение загрузки БТ в реактор представляется нецелесообразным.

Таким образом, в качестве оптимальных

условий гидрирования БТ на скелетном никеле с целью получения ТГБТ с выходом не менее 95% можно рекомендовать: растворитель – 1 М раствор NaOH с добавкой 10 об. % 2-пропанола, при условии внесения дополнительного количества NaOH для перевода БТ в натриевую соль; массовое соотношение катализатор:БТ не более 1:8; температура – 348-358 К; давление водорода – 0,5-1 МПа.

Для снижения энергозатрат и сокращения числа технологических стадий смеси БТ и ТГБТ заданного состава более рационально получать не смешением указанных чистых препаратов, а непосредственно при гидрогенизации 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола, который является исходным соединением для получения БТ. Подобная задача может быть предметом отдельного изучения и целью проведения 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. Павлов Н.Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях. М.: Химия. 1982. 224 с.
2. Fluegge A.P., Waiblinger F., Stein M., Keck J., Kramer H.E.A., Fischer P., Wood M., Debellis A., Ravichandran R., Leppard D. Probing the intramolecular hydrogen bond of 2-(2-hydroxyphenyl)benzotriazoles in polar environment: a photophysical study of UV absorber efficiency. *J. Phys. Chem. A*. 2007. V. 111. N 39. P. 9733-973344. DOI: 10.1021/jp0721189.
3. Horst E.A. Kramer. Wirkungsweise von stabilisatoren in polymeren unter berücksichtigung der 2-hydroxyphenylbenzotriazole. *Angew. Makromol. Chem.* 1990. V. 183. N 1. P. 67-101. DOI: 10.1002/apmc.1990.051830104.
4. Базанова И.Н., Лefeldova O.B., 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.
5. Лefeldova O.B., Немцева М.П. 2-2'-Гидрокси-5'-метил-фенилбензотриазол и продукты его гидрогенизации в стабилизации полистирола. *ЖИХ*. 2012. Т. 85. № 7. С. 1163-1167.

REFERENCES

1. Pavlov N.N. Aging of plastics in natural and artificial conditions. M.: Khimistry. 1982. 224 p.
2. Fluegge A.P., Waiblinger F., Stein M., Keck J., Kramer H.E.A., Fischer P., Wood M., Debellis A., Ravichandran R., Leppard D. Probing the intramolecular hydrogen bond of 2-(2-hydroxyphenyl)benzotriazoles in polar environment: a photophysical study of UV absorber efficiency. *J. Phys. Chem. A*. 2007. V. 111. N 39. P. 9733-973344. DOI: 10.1021/jp0721189.
3. Horst E.A. Kramer. Wirkungsweise von stabilisatoren in polymeren unter berücksichtigung der 2-hydroxyphenylbenzotriazole. *Angew. Makromol. Chem.* 1990. V. 183. N 1. P. 67-101. DOI: 10.1002/apmc.1990.051830104.
4. 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. *Kinetika i kataliz*. 1987. V. 28. N. 6. P. 1364-1369.
5. Lefedova O.V., Nemtseva M.P. 2-(2-Hydroxy-5-methyl-phenyl)benzotriazole and Its Hydrogenation Products in Polystyrene Stabilization. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2012. V. 85. N 7. P. 1128-1132. DOI: 10.1134/S1070427212070245.

- Теория и практика процессов жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов. Под ред. О.И. Койфмана. М.: КРАСАНД. 2016. 528 с.
- Santa Maria D., Claramunt R.M., Bobosik V., Carmen Torralba M., Rosario Torres M., Alkorta I., Elguero J.** Synthesis and structural study of 2-arylbenzotriazoles related to Tinuvin. *Tetrahedron*. 2013. V. 69. N 14. P. 3027-3038. DOI: 10.1016/j.tet.2013.01.096.
- Пешина Т.С., Мирошников В.С., Перевалов В.П.** Синтез УФ-абсорберов на основе 2-гидроксифенил-2H-бензотриазола. *Успехи в химии и хим. технологии*. 2018. Т. 32. № 5. С. 109-111.
- Ивлев А.А., Колдаева Т.Ю., Мирошников В.С., Перевалов В.П.** Разработка метода получения 4-амино-6-(2H-бензотриазол-2-ил)резорцина для синтеза потенциальных УФ-абсорберов. *Химическая промышленность сегодня*. 2013. № 7. С. 22-26.
- 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. N 7. P. 1211-1220. DOI: 10.1016/j.poly.2009.02.002.
- Tai W.J., Li C.Y., Lin P.H., Li J.Y., Chen M.J., Ko B.T.** Synthesis and Characterization of Aluminium Complexes Based on Amino-benzotriazole Phenoxide Ligand: Luminescent properties and Catalysis for Ring-opening Polymerization. *Appl. Organometal. Chem*. 2012. V. 26. N 10. P. 518-527. DOI: 10.1002/aoc.2894.
- Шефтель В.О.** Вредные вещества в пластмассах: Справочник. М.: Химия. 1991. 544 с.
- Fent K., Chew G., Li J., Gomez E.** Benzotriazole UV-stabilizers and benzotriazole: Antiandrogenic activity in vitro and activation of aryl hydrocarbon receptor pathway in zebrafish eleuthero-embryos. *Sci. Total Environ*. 2014. V. 482-483. P. 125-136. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.02.109.
- 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. N 16. P. 4828-4831. DOI: 10.1016/j.bmcl.2011.06.047.
- 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., Törinssi 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.
- 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.
- 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.
- 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. № 3. С. 53-62. DOI: 10.6060/ivkkt.20246703.6932.
- Theory and practice of liquid-phase hydrogenation of substituted nitrobenzenes processes. M.: KRASAND. 2016. 528 p. (in Russian).
- Santa Maria D., Claramunt R.M., Bobosik V., Carmen Torralba M., Rosario Torres M., Alkorta I., Elguero J.** Synthesis and structural study of 2-arylbenzotriazoles related to Tinuvin. *Tetrahedron*. 2013. V. 69. N 14. P. 3027-3038. DOI: 10.1016/j.tet.2013.01.096.
- Peshina T.S., Miroshnikov V.S., Perevalov V.P.** Synthesis of UV-absorbers on the basis of 2-hydroxyphenyl-2H-benzotriazole. *Uspekhi v khimii i khim. tekhnologii*. 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-amino-6-(2H-benzotriazol-2-yl)resorcinol for the synthesis of potential UV absorbers. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya*. 2013. N 7. P. 22-26. (in Russian).
- 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. N 7. P. 1211-1220. DOI: 10.1016/j.poly.2009.02.002.
- Tai W.J., Li C.Y., Lin P.H., Li J.Y., Chen M.J., Ko B.T.** Synthesis and Characterization of Aluminium Complexes Based on Amino-benzotriazole Phenoxide Ligand: Luminescent properties and Catalysis for Ring-opening Polymerization. *Appl. Organometal. Chem*. 2012. V. 26. N 10. P. 518-527. DOI: 10.1002/aoc.2894.
- Sheftel V.O.** Harmful substances in plastics: Directory. M.: Khimiya. 1991. 544 p. (in Russian).
- Fent K., Chew G., Li J., Gomez E.** Benzotriazole UV-stabilizers and benzotriazole: Antiandrogenic activity in vitro and activation of aryl hydrocarbon receptor pathway in zebrafish eleuthero-embryos. *Sci. Total Environ*. 2014. V. 482-483. P. 125-136. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.02.109.
- 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. N 16. P. 4828-4831. DOI: 10.1016/j.bmcl.2011.06.047.
- 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., Törinssi 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.
- 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.
- Yan L., Si L., Tao Q., Liu L., Wang B., Li Y.** Continuous synthesis of 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole on Cu/ γ -Al₂O₃ catalyst. *Kinetika i kataliz*. 2019. V. 60. N 5. P. 635-641. (in Russian). DOI: 10.1134/S0453881119050149.
- 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.

20. Лefeldova O.V., Nemtseva M.P., Sharonov N.Yu. Влияние природы растворителя и заместителя на селективность гидрогенизации 2-нитроазобензола на скелетном никеле. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. № 5. С. 110-119. DOI: 10.6060/ivkkt.20236605.6772.
21. Ань Хоанг, Немцева М.П., Лefeldova O.V. Влияние индивидуальных растворителей на скорость гидрогенизации замещенных нитро-, азо- и нитроазобензолов на скелетном никеле. *ЖФХ*. 2017. Т. 91. № 11. С. 1995-1998. DOI: 10.7868/S0044453717110097.
22. Лefeldova O.V., Nemtseva M.P. 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. № 5. С. 101-111. DOI: 10.6060/ivkkt.20256805.711.
23. Jia Z., Zhen B., Han M., Wang C. Liquid phase hydrogenation of adiponitrile over directly reduced Ni/SiO₂ catalyst. *Catalysis Communications*. 2016. V. 73. P. 80-83. DOI: 10.1016/j.catcom.2015.10.021.
24. Осадчая Т.Ю., Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Кочетков С.П., Румянцев Р.Н., Лукин М.В. Состав и структура пиррофорных никелевых катализаторов по данным рентгеновской спектроскопии. *ЖФХ*. 2017. Т. 91. № 1. С. 34-39. DOI: 10.7868/S0044453717010204.
25. Немцева М.П., Шаронов Н.Ю. Взаимосвязь скорости каталитического восстановления и растворимости изомеров нитробензойной кислоты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. № 6. С. 53-59. DOI: 10.6060/ivkkt.20196206.5878.
26. Барбов А.В., Шепелев М.В., Филиппов Д.В., Улитин М.В. Влияние природы и состава растворителя на термодинамические характеристики индивидуальных форм водорода, адсорбированных на поверхности пористого никеля. *ЖФХ*. 2010. Т. 84. № 9. С. 1757-1763.
27. Денисов С.В., Барбов А.В., Улитин М.В. Роль сольватации в процессах адсорбции водорода на поверхности никелевых катализаторов в растворах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2008. Т. 51. № 1. С. 50-54.
28. Барбов А.В., Меркин А.А., Шепелев М.В., Улитин М.В. О возможности регулирования адсорбции водорода на скелетном никеле действием растворителя. *ЖФХ*. 2014. Т. 88. № 12. С. 1992-1998. DOI: 10.7868/S0044453714120036.
29. Рязанов М.А. Состояния водорода, адсорбированного на поверхности скелетного никеля. *ЖФХ*. 2012. Т. 86. № 4. С. 748-750.
30. Prozorov D.A., Afineevsky A.V., Smirnov N.N., Sukhachev Ya.P., Chelysheva M.D. Study of the adsorption activity of skeletal nickel with respect to reactive hydrogen by simultaneous thermal analysis mass spectrometry. *Russian Journal of General Chemistry*. 2019. V. 89. N 6. P. 1332-1337. DOI: 10.1134/S1070363219060318.
31. Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Осадчая Т.Ю., Лукин М.В. Кинетика гидрогенизации малеата натрия на никелевых катализаторах в водной среде. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. № 11. С. 40-44.
32. Меркин А.А., Романенко Ю.Е., Лefeldova O.V. 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. № 6. С. 68-73.
20. 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.
21. Yan L., Si L., Tao Q., Liu L., Wang B., Li Y. Effect of individual solvents on the rates of hydrogenation for substituted nitro-, azo- and nitroazobenzenes on skeletal nickel. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2017. V. 91. N 11. P. 2279-2283. DOI: 10.1134/S0036024417110085.
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.20256805.711.
23. Jia Z., Zhen B., Han M., Wang C. Liquid phase hydrogenation of adiponitrile over directly reduced Ni/SiO₂ catalyst. *Catalysis Communications*. 2016. V. 73. P. 80-83. DOI: 10.1016/j.catcom.2015.10.021.
24. Osadchaya T.Yu., Afineevsky A.V., Prozorov D.A., Rummyantsev R.N., Lukin M.V., Kochetkov S.P. Composition and structure of pyrophoric nickel catalysts according to X-ray diffraction data. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2017. V. 91. N 1. P. 30-35. DOI: 10.1134/S0036024417010204.
25. Nemtseva M.P., Sharonov N.Yu. Relationship 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). DOI: 10.6060/ivkkt.20196206.5878.
26. Barbov A.V., Shepelev M.V., Filippov D.V., Ulitin M.V. Effects of the nature and composition of the solvent on the thermodynamic characteristics of the individual forms of hydrogen adsorbed on the surface of porous nickel. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2010. V. 84. N 9. P. 1605-1610. DOI: 10.1134/S0036024410090281.
27. Denisov S.V., Barbov A.V., Ulitin M.V. The role of solvation in the processes of hydrogen adsorption on the surface of nickel catalysts in solutions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2008. V. 51. N 1. P. 50-54. (in Russian).
28. Barbov A.V., Merkin A.A., Shepelev M.V., Ulitin M.V. Using solvents to control hydrogen adsorption on skeletal nickel. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2014. V. 88. N 12. P. 2197-2202. DOI: 10.1134/S0036024414120036.
29. Ryazanov M.A. The states of hydrogen adsorbed on the surface of skeletal nickel. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2012. V. 86. N 4. P. 664-666. DOI: 10.1134/S003602441204019X.
30. Prozorov D.A., Afineevsky A.V., Smirnov N.N., Sukhachev Ya.P., Chelysheva M.D. Study of the adsorption activity of skeletal nickel with respect to reactive hydrogen by simultaneous thermal analysis mass spectrometry. *Russian Journal of General Chemistry*. 2019. V. 89. N 6. P. 1332-1337. DOI: 10.1134/S1070363219060318.
31. Prozorov D.A., Afineevsky A.V., Osadchaya T.Yu., Lukin M.V. Kinetics of sodium maleate hydrogenation on nickel catalysts in an aqueous medium. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2015. V. 58. N 11. P. 40-44 (in Russian).
32. 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.

Поступила в редакцию (Received) 18.03.2025

Принята к опубликованию (Accepted) 29.04.2025