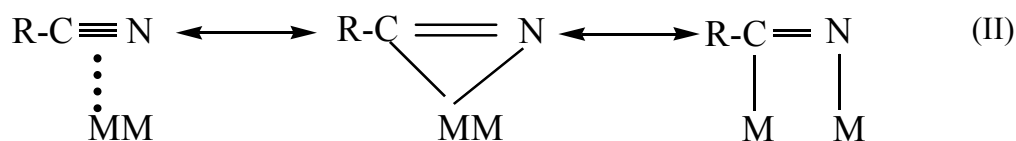


Если при адсорбции на поверхности катализаторов нитрил координируется с катализатором π -связью, тогда электроны металла локализуются на разрыхляющих π^* -орбиталях группы CN [10, 17, 22]:



Если на катализаторе образуется одна из структур (II), то при присоединении водорода разрывается одна или две связи нитрил-металл. После присоединения двух атомов водорода промежуточным соединением при гидрировании нитрила является реакционноактивный альдимин $\text{R}-\text{CH}=\text{NH}$, который затем превращается в первичный амин. Нуклеофильная реакция альдимины с амином дает шиффово основание с выделением аммиака. Шиффово основание гидрируется до вторичного амина [17].

Заключение. Результаты гидрирования бензонитрила, изофталонитрила, терефталонитрила и смесей изофтало-, терефталонитрилов на $\text{Ni-Nb}_{\text{ск}}$ показывают, что характерной особенностью кинетики гидрирования ароматических моно-, динитрилов является постоянное снижение скорости реакции в течение всего опыта, в случае гидрирования фталодинитрилов довольно значительное к моменту полугидрирования, после поглощения 2,0 моля (50%) необходимого водорода, при больших начальных скоростях.

Установлено, что при гидрировании бензонитрила активность $\text{Ni-Nb}_{\text{ск}}$ катализатора в 7-8 раз выше, чем $\text{Ni}_{\text{ск}}$ и в 2-3 раза выше активности $\text{Ni-Ti}_{\text{ск}}$, а при гидрировании смесей изофтало-, терефталонитрилов $\text{Ni-Nb}_{\text{ск}}$ оказался в 4-5 раз активнее $\text{Ni}_{\text{ск}}$.

Показано, что в изученных условиях проведения эксперимента (4,0 МПа H_2 и 333 К) по мере увеличения молекулярной массы спирта скорость гидрирования бензонитрила, изофтало-, терефталонитрилов в растворителе уменьшается. В метаноле при соотношении нитрил:аммиак = 1:3 (г/г) на катализаторе $\text{Ni-Nb}_{\text{ск}}$ выход бензиламина составляет 98-99 %, выход смеси м-, п-ксилилендиаминов - 95- 96 %.

С усложнением строения нитрилов, динитрилов скорость реакции гидрирования уменьшается и по своей реакционной способности изученные моно-, динитрилы располагаются в следующей последовательности: бензонитрил > изофталонитрил > терефталонитрил > изофталонитрил: терефталонитрил = 50:50.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Абильдин Т.С. Жидкофазная гидрогенизация нитрилов на промотированных никелевых катализаторах Ренея (сообщение 1) // Узбек. хим. журн. -2008. -№2. - С. 40-44.
- [2] Абильдин Т.С., Жубанов К.А., Аубакиров Е.А., Василина Г.К., Бурханбеков К.Е. Жидкофазное гидрирование смесей изофтало-, терефталонитрилов на промотированных катализаторах // Изв. НАН РК. Серия химии и технологии – 2016. – № 3 (417). – С. 27-33.
- [3] Суворов Б.В., Букейханов Н.Р. Окислительные реакции в органическом синтезе. - М.:Химия, 1978.- 200 с.
- [4] Жубанов К.А., Абильдин Т.С., Бижанова Н.Б., Жубанов Б.А., Кравцова В.Д. п-Ксилилендиамин и новые полиимиды на его основе // Журн. приклад. химии. - 2003. - Т.76, вып. 8. - С. 1341-1345.
- [5] Фрейдлин Л.Х., Баландин А.А., Сладкова Т.А. Получение п-ксилилендиамина каталитическим восстановлением динитрила терефталевой кислоты // Докл. АН СССР. - 1957. - Т. 112, № 5. - С.880-881.
- [6] Бижанов Ф.Б. Гидрирование фталонитрилов на скелетном кобальтовом катализаторе: дис. ... канд. хим. наук. – Алма-Ата, 1962. - 155 с.
- [7] Абильдин Т.С., Кусепов А.К., Жубанов К.А. О некоторых закономерностях реакции гидрирования нитрилов под давлением водорода. // Изв. МОН РК, НАН РК. Сер. хим. - 2002. №2. - С. 43-63.
- [8] Чеголя А.С. Исследование в области гидрирования органических соединений на рутения: автореф. ... докт. хим. наук:02.00.03 – М:МГУ, 1968. - 43 с.
- [9] Абильдин Т.С., Жубанов К.А., Бижан Н.Б. Механизм гидрирования β -децилоксипропионитрила // Журн. физичес. химии. - 2004. - Т. 78, № 10. - С. 1758-1763.
- [10] Абильдин Т.С. Каталитический синтез алифатических и ароматических аминов под давлением водорода: дисс. ... докт. хим. наук: 02.00.15 – Алматы: КазНУ, 2010. - 239 с.