

ӨОЖ 541.128:547.239:661.18:661.717.3

Т.С. Әбілдин

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті,  
Жаңа химиялық технологиялар және материалдар ғылыми зерттеу институты, Қазақстан, Алматы қ.  
E-mail: ohtn@mail.ru

### Алифатты және ароматты біріншілік аминдерді моно-, динитрилдерден катализдік синтездеу

Алифатты және ароматты нитрилдерді, динитрилдерді спирте сутек қысымында Ni-Nb (5 % Nb) катализаторында гидрлеуде нитрилдердің молекулалық салмағы өскен сайын және құрылысының күрделіленуіне байланысты олардың гидрлену жылдамдығы төмендейтіндігі анықталды. Зерттелген нитрилдер бастапқы гидрлену жылдамдықтарының төмендеуі бойынша келесі ретпен орналасады: ацетонитрил (M.=41) > бензонитрил (M.=103) > терефталонитрил (M.=128) > β-децилоксипропионитрил – b-ДОПН (M.=211) > стеаронитрил (M.=265). Аммиак қатысында (нитрил:аммиак = 1:3 (г/г)) біріншілік аминдердің шығымы 96-98%-ға дейін жеткізілді. Моно-, динитрилдердің Ni-Nb катализаторында гидрлену кинетикалық және потенциометрлік қисықтары келтірілген.

**Түйін сөздер:** алифатты нитрилдер, ароматты нитрилдер, аминдер, катализатор, гидрлеу, синтез.

T.S. Abildin

### Catalytic synthesis of aliphatic and aromatic primary amines of mono-, dinitriles

The kinetics of hydrogenation of aliphatic and aromatic nitriles, dinitriles in alcohol under the pressure of hydrogen on Ni-Nb (5% Nb) catalyst was systematically studied. The increase of the molecular weight and the change of the structure of nitrile result in the decrease of their hydrogenation rate. The nitriles may be placed in the following row according to the decrease of the initial rate of hydrogenation: acetonitrile (M.=41) > benzonitrile (M.=103) > terephthalonitrile (M.=128) > β-decyloxypropionitrile – β-DOPN (M.=211) > stearonitrile (M.=265). The yield of primary amines reaches 96-98% (nitril:ammonia=1:3(g/g)). The kinetic and potentiometric curves of hydrogenation of mono-, dinitriles on Ni-Nb catalyst are presented.

**Key words:** aliphatic nitrils, aromatic nitrils, amins, catalyst, hydrogenation, synthesis.

Т.С. Абильдин

### Каталитический синтез алифатических и ароматических первичных аминов из моно-, динитрилов

При гидрировании алифатических и ароматических нитрилов, динитрилов в спирте под давлением водорода на Ni-Nb (5 % Nb) катализаторе установлено, что по мере увеличения молекулярного веса и усложнения строения нитрилов скорость гидрирования их снижается. Исследуемые нитрилы по уменьшению начальной скорости гидрирования располагаются в ряд: ацетонитрил (M.=41) > бензонитрил (M.=103) > терефталонитрил (M.=128) > β-децилоксипропионитрил – b-ДОПН (M.=211) > стеаронитрил (M.=265). Выход первичных аминов в присутствии аммиака (нитрил:аммиак = 1:3 (г/г)) доведен до 96-98 %. Приведены кинетические и потенциометрические кривые гидрирования моно-, динитрилов на Ni-Nb катализаторе.

**Ключевые слова:** алифатические нитрилы, ароматические нитрилы, амины, катализатор, гидрирование, синтез.

### Кіріспе

Әдебиет көздері мен өзіміздің эксперименттік мәліметтер көрсеткендей, моно- және динитрилдерді сұйық фазада гидрлеу процесі тым күрделі. Қолданылатын катализ теориялары [1-3] әлі де нитрилдерді сұйықфазалық гидро-

гендеу процесіне түпкілікті катализаторларды ұсына қоймады.

Кейбір моно- және динитрилдерді гидрлеу процесі, соның ішінде β-децилоксипропионитрил (β-ДОПН) мен стеаронитрилді және изо-, терефталодинитрилдерді гидрогендеу өндірісте қаңқалы никель қатысында жүреді.

Әртүрлі органикалық қосылыстарды гидрлеуде никель қаңқасы жоғары белсенділік көрсеткенімен бірқатар кемістігі де бар, атап айтқанда, оларға жататындар төменгі талғамдық пен тұрақтылығы жоғары еместігі. Д.В. Сокольский қызметкерлерімен кинетикалық-потенциометриялық әдіспен көрсеткендей, нитрилдер сегізінші топтың металдарында жақсы адсорбцияланады да реакция жылдамдығы белсенді сутектің катализатор бетіне ұдайы қайталану жылдамдығымен анықталады, яғни процес негізінен сутектің белсендірілумен шектіленеді. Сутектің бетке ұдайы қайталану жылдамдығы катализатордың, еріткіштің табиғатына, сутек қысымына және температураға байланысты [1, 3-8]. Сондықтан, нитрилдерді гидрлеу жолымен аминдерді алу тәсілін жасауда осы факторларға ерекше көңіл бөліну керек.

Сегізінші топтың металдарында атмосфералық қысымда нитрилдер азғантай жылдамдықпен гидрленеді. Жоғары температураны қолдану реакция жылдамдығын өсіреді, бірақ жанама реакциялардың жылдамдығы да параллелді өседі және аминдер деструкцияға ұшырайды. Жоғары қысымды қолдану гидrogenдеу реакциясының жылдамдығын біршама көтереді, бірақ сонымен қатар бұл жағдайда гидrogenделу бағытында, оның өнімі біріншілік аминдер болғанымен, аралық өнімдердің әрекеттесуінен екіншілік және үшіншілік аминдердің түзілуі байқалады, ал сулы ортада альдегидтер мен спирттердің шығымы артады [4-7, 9-11].

### Тәжірибелік бөлім

Алифатты және ароматты біріншілік аминдерді катализдік синтездеу процесін қарқындату мақсатында никель негізіндегі промоторланған катализаторлар біздермен зерттелді [6, 7, 11, 12]. Изобарлық–изотермиялық режимде сұйық фазада ( $C_2H_5OH + NH_3$ ) сутек қысымында табиғаты әртүрлі нитрилдерді гидрлеуде зерттелген катализаторлардың белсенділіктері төмендеуі бойынша орналасу қатарынан шығатыны, Ni-Nb (5 % Nb) катализаторының белсенділігі қаңқалы Ni (Ni-қаңқ.) белсенділігінен 2-5 есе жоғары және біріншілік аминдердің барынша көп шығымы да Ni-Nb (5 % Nb) катализаторының қатысында жеткізіледі. Сондықтан b-ДОПН-ді, ацетонитрилді, стеаронитрилді, бензонитрилді және терефталонитрилді гидрлеуде мұнан

былайғы зерттеулерге Ni-Nb (5% Nb) катализаторы алынып және салыстыруға Ni-Ti (3% Ti) , Ni-Nb (2% Nb), қаңқалы Ni (Ni-қаңқ.) катализаторлары қолданылды.

Нитрилдерді гидrogenдеу жұмыстарын жоғарғы қысымдық кинетикалық қондырғыда іске асырылды. Гидрлену өнімдерін талдау газды-сұйықты хроматографиялық және потенциалометрлік тирлеу әдістерімен жүргізіліп, катализатордың құрамындағы функционалдық топтардың барлы-жоқтығын айқындау үшін гидрлеу өнімдерінің ИҚ-спектрлері түсірілуімен бірге элементтік талдау да жасалынды [7, 11-13].

### Зерттеу нәтижелері

Көпшілікке мәлім, нитрилдердің гидрлену жылдамдығы мен реакцияның бағытталуы катализатордың табиғатына ғана емес, сонымен бірге еріткіштің табиғатына, әрекеттесуші компоненттердің концентрациясына, кіргізілген  $NH_3$ , NaOH мөлшеріне және де тәжірибе температурасы мен сутек қысымы шамасына байланысты [4-7, 9-13].

Төменде кейбір алифатты және ароматты нитрилдер мен динитрилдердің Ni-Nb (5 % Nb) катализаторының қатысындағы үлесті гидрлену жылдамдықтары келтірілген [7, 13]. Құрамында этилендік қос байланысы жоқ нитрилдердің бастапқы үлесті жылдамдықтарын салыстыратын болсақ, олар гидрлену жылдамдықтарының төмендеуі бойынша былай орналасады:

ацетонитрил ( $M.=41$ ) > бензонитрил ( $M.=103$ ) > терефталонитрил ( $M.=128$ ) > b-ДОПН ( $M.=211$ ) > стеаронитрил ( $M.=265$ ).

Яғни, нитрилдердің молекулалық массасының өсуіне байланысты гидрлену жылдамдықтары төмендейді [6, 7, 13, 14].

Спирттік ортада Ni-Nb катализаторында нитрилдер  $C\equiv N$  тобына қатысты сутектің шекті қысымдары шамаларының төмендеуі бойынша жоғарыдағы салыстыру тізбегіндегі жүйелілікті сақтайды:

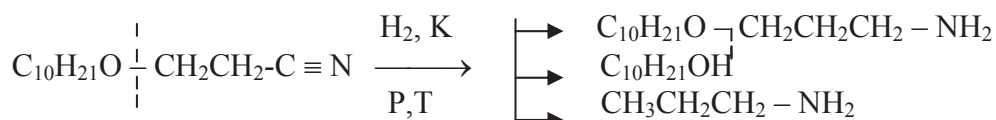
ацетонитрил (6,0 МПа > терефталонитрил (4,0-5,0 МПа) > b-ДОПН (3,0) <sup>3</sup> стеаронитрил (3,0 МПа) [6, 7, 13].

Алифатты және ароматты моно-, динитрилдерді гидрлеуде кетондарды гидрлеудегі сияқты [3], стереолық фактор үлкен маңыз атқарады [7, 14]. Нитрилдердің молекулалық салмағы өскен сайын қаңқалы катализаторларда олардың

гидрлену жылдамдығы азаяды және шекті қысымда төмендейді, бұл жағдайда реакцияның жылдамдығы қысымға тәуелді емес [5, 7, 12, 13].

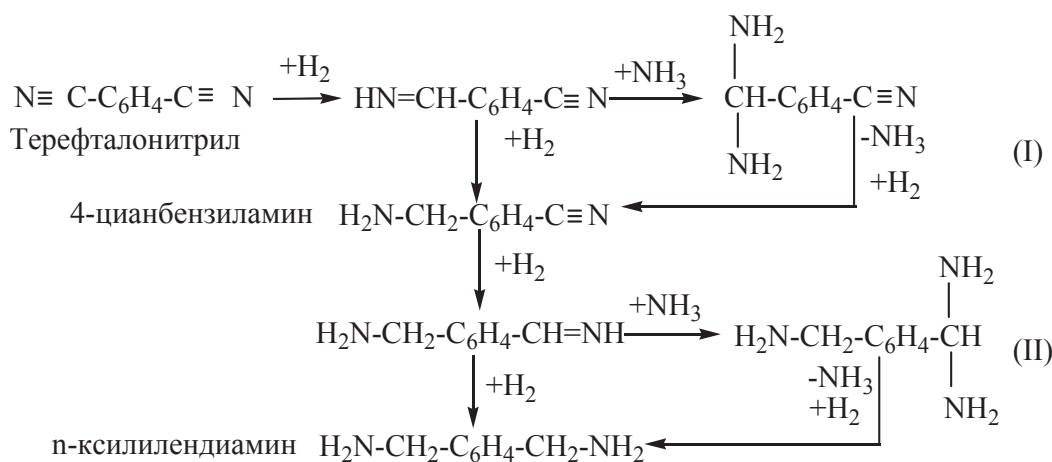
Эксперименттің жағдайларын кең көлемде түрлендіріп табиғаты әртүрлі нитрилдерді гидрлеуде біз жүргізген зерттеулер реакция альдиминдік механизммен өтетіндігін дәлелдеді [7, 11-13]. Ni-Nb (5% Nb) қатысында b-ДОПН-мен терефталонитрилді каталитикалық қанықтыруда біздермен бірінші рет реакция жылдамдығы мен аммиак мөлшерінің арасындағы сызықтық тәуелділік анықталып, біріншілік аминдердің шығымы аммиактың концентрациясының жоғарылауына байланысты өсетіндігі көрсетілді [7]. Барынша көп шығым (96-98 %) нитрил: аммиак ара қатынасы 1:2, 1:3 салмақтық өлшемдеріне тең, уақыт бойынша

жылдамдықтың төмендеуі негізінен түзілген аминдердің адсорциялануына байланысты. Қысым мен температураны тым жоғары көтеру реакция өнімдерінің құрамына әсер етеді [5, 7, 9, 15]. Гидрогенизатта біріншілік ( $R-CH_2NH_2$ ) аминдерден басқа әртүрлі өнімдердің қоспасын табуға болады: конденсация және қосылысу өнімдері – ( $R-CH=N-CH_2-R$ ;  $R-CH(NH_2)-NH-CH_2$ ). Бұлар гидрленіп екіншілік ( $(R-CH_2)_2NH$  және үшіншілік  $(R-CH_2)_3N$  аминдерді құрайды [7, 11, 12]. Қатаңдау жағдайларда алкосипропионитрилдерді гидрогендеу көміртек пен оттегі арасындағы байланысты үзе жүреді [7, 11, 12, 15]: деструкция және нитрил мен біріншілік амин гидрогенолизінің өнімдері – оңай қайнайтын амин (пропиламин) және дедил спирті



Терефталонитрилді гидрлеуде реакция өнімдерінен 4-цианбензиламиннің бөлініп алынуы, нитрилдік топтардың кезекпен гидрленетіндігін дәлелдейді [7]. Аммиакты – спирттік ерітіндіде терефталонитрилдің гидрлену жылдамдығының өсуі және п-ксилилендиаминнің (п-КДА) жоғары шығымы (97-98%) реакцияның альдиминдік механизм

жағын айтады [7, 13]. Реакциялық қабылеттілігі жоғары альдимин аммиакпен реакцияға түсіп екі аминдік топ бірғана көміртек атомына орналасқан тұрақсыз диамниді құрайды да, ол сутекпен әрекеттескенде аммиак бөлініп, біріншілік амин түзіледі. Терефталонитрилдің аммиактың қатысындағы гидрлену процесін келесі сызбанұсқамен көрсетеміз:

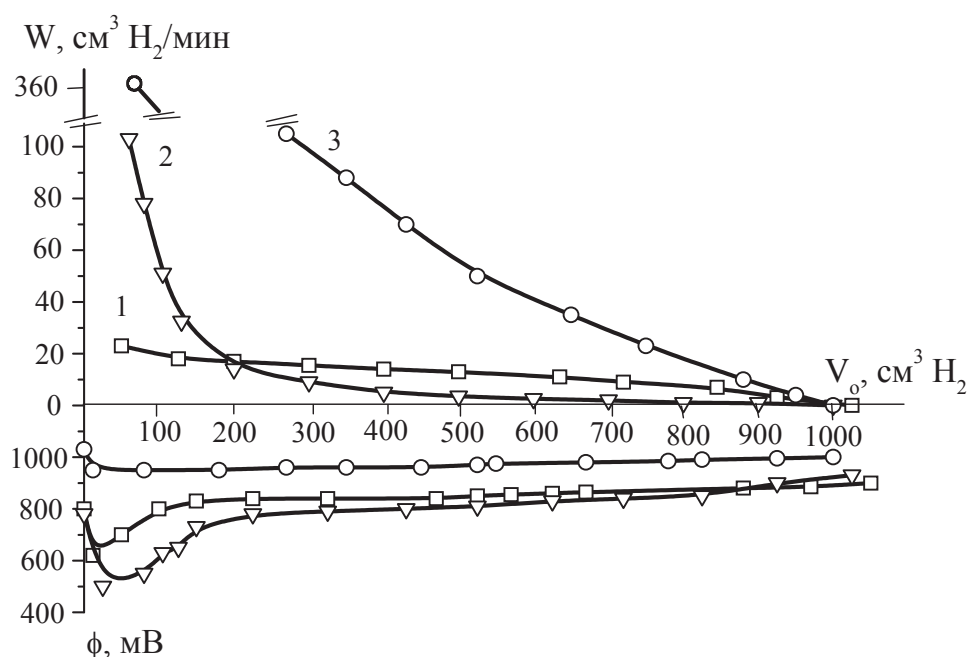


Яғни, аммиқтың қатысында біріншілік аминдердің түзілуіне оңтайлы жағдай туады. Аммиак реакциялық қабылетті альдиминнің біріншілік аминмен реакцияға түсуіне бөгет болады да, шифф негізінің және оның әрі қарай сутекпен әрекеттесіп екіншілік аминге өту сатылары тежеледі [7, 9, 15]. Моно-, динитрилдерді аммиактың қатысында гидрогендеу тәсілі Швонглер мен Адкинстің жорамалына [5, 9] негізделген, демек аммиактың альдиминге қосылысуы екіншілік және үшіншілік аминдердің түзілуін азайтады. Тағы да басқа, аммиактың қатысуы Ле-Шателье принципі бойынша, оның реакция өнімі болғандықтан, Шифф негізі және екіншілік, үшіншілік аминдердің түзілу сатыларын толықтайын басады [5, 9, 15].

Nb, Ti металдарымен промоторланған қаңқалы никелдік катализаторлардың белсенділігінің жоғарылауы құймадағы  $NiAl_3$  және  $Ni_2Al_3$  алюминидтердің ара қатынасының өзгеріп,  $NiAl_3$

фазасының ұлғаюымен байланысты, онымен қоса  $NbAl_3$ ,  $TiAl_3$ ,  $Ni_3Ti$  қосылыстарының болып және көрсетілген интерметаллидтік қосылыстарды 20 % NaOH ерітіндісімен шаймалаудағы сәйкес оксидтерінің құралуына да қатысты. Оксидтер, өз кезегінде, катализаторда мықты байланыстағы сутектің үлесін көбейтеді [16-18]. Демек, d-металдарының сәйкес оксидтері, гидроксидтері және жартылай гидратталған алюминий оксиді болуы себебінен беттің қышқылдық-негіздік қасиеттері өзгереді және де гидрогендеу реакциясында сутектің қай түрінің () белсенді болуы катализатор мен қанықпаған қосылыстың табиғатына және реакцияның өту жағдайларына байланысты [2, 3, 16-19].

Төмендегі суретте  $\beta$ -дециклоксипропионитрил ( $\beta$ -ДОПН) мен терефталонитрилдің (п-ТКД – терефтал қышқылының динитрилі) гидрлену кинетикалық және потенциометрлік қисықтары келтірілген [7, 19].



1 –  $\beta$ -ДОПН, метанол (3,0 МПа, 313 К,  $q_{кат}=0,2$  г); 2 – терефталонитрил, метанол (4,0 МПа, 333 К,  $q_{кат}=0,5$  г); 3 – терефталонитрил, метанол, (нитрил:аммиак=1:3 (г/г), 4,0 МПа, 333 К,  $q_{кат}=0,5$  г)

**1-сурет** –  $\beta$ -ДОПН мен терефталонитрилдің спиртте Ni-Nb (5% Nb) катализаторында гидрлену кинетикалық және потенциометрлік қисықтары

Суреттен көретініміз, катализатор бетінің реакция өнімдерімен өзіндік улануы себепті, нитрилдердің гидрлену жылдамдығы реакция барысында біртіндеп төмендейтіндігі [7, 12, 19].

Уақыт бойынша реакция жылдамдығының бұлай төмендеуінің бір себебі – нитрилдердің гидрлену барысында катализатордың бетінде әрекеттесуші молекулалардың ара қатынасының өзгеруі. Оны

катализатор потенциалының өзгеруі жақсы сипаттайды (сурет). Ni-Nb қатысында  $\beta$ -ДОПН-ді гидрлеуде реакцияның бастапқы кезінде катализатор потенциалының анодтық аймаққа ығысуы 200 мВ болса, ал п-ТҚД-ны гидрлеуде алғашқы минуттарда потенциал 300 мВ-ке ығысады, яғни реакцияның бастапқы кезінде нитрилдер катализатордың бетін сутексіздендіреді, бірақ екі жағдайда да потенциал тез арада катализатордың сутекпен бастапқы қанығу потенциалына оралады [7, 19].

Газдық фазадан теория бойынша керекті сутектің 50% жұтылғанан кейінгі потенциал мәндері бастапқы мәндеріне қарағанда 30 ( $\beta$ -ДОПН үшін) және 40 (п-ТҚД үшін) мВ-ке артық, ал сутектің жұтылу жылдамдығы реакция уақыты бойынша төмендейді. Кинетикалық және потенциометрлік қисықтардың барысы мынаны көрсетеді, катализатордың бетінде пайда болған реакция өнімдері әсерінен сутек мен нитридің белсендірілуі қиындалып, бетте әртүрлі жанама процестер өтеді (шифф негіздерінің, екіншілік, үшіншілік аминдердің түзілуі және т.б.) [7].

Жүргізілген эксперименттердің негізінде анықталғаны, сутектің есептелген керекті мөлшері жұтылғаннан кейінгі катализатордың потенциалы оның бастапқы шамасынан 80-100 мВ-ке катодтық аймаққа қарай артық болатындығы, түзілген аминдердің себебінен ортаның негіздігі өседі [3, 4, 7].

Суреттен көретініміз (2-қисық), аммиаксыз метанолда п-ТҚД-ны гидрлеуде бастапқы жылдамдық  $107 \text{ см}^3 \text{ Н}_2/\text{мин}$  болады да, одан соң жылдамдық тез төмендей бастайды, керекті сутектің 60-70% жұтылғанан кейінгі уақытта гидрлеу нөлге жуық жылдамдықпен жүреді. Реакциялық ортада аммиактың болуы басқаша

көріністі береді (3-қисық). Реакцияның бастапқы жылдамдығы  $363 \text{ см}^3 \text{ Н}_2/\text{мин}$  дейін өседі. Спиртті-негіздік ортада потенциалдың анодтық аймаққа ығысуы 60-70 мВ ғана, одан кейін біртіндеп бастапқы шамасына келеді.

Сонымен, потенциометрлік қисықтарды салыстырудан шығатыны, реакциялық ортаға аммиак қатысқанда катализатордың бетіндегі сутек мықты байланысқа түсетіндігі [3, 7, 19] және де Ni-Nb (5 % Nb) катализаторының белсенділігі мен талдамдылығы айтарлықтай жоғары болғандықтан мақсатты өнімнің шығымы да жоғары болатындығы (біріншілік аминдер 97-98% құрайды) [7].

### Қорытынды

Алифатты және ароматты біріншілік аминдерді катализдік синтездеу процесінде Ni-Nb (5 % Nb) катализаторының белсенділігі қаңқалы Ni (Ni-қаңқ.) белсенділігінен 2-5 есе жоғары және біріншілік аминдердің барынша көп шығымы да Ni-Nb (5 % Nb) катализаторының қатысында жеткізіледі.

Алифатты және ароматты моно-, динитрилдерді гидрлеуде стереолық фактор үлкен маңыз атқарады, яғни, нитрилдердің молекулярлық салмағы өскен сайын олардың гидрлену жылдамдығы азаяды және шекті қысымда төмендейді.

Нитрилдерді, динитрилдерді гидрлеуде жүргізілген зерттеулер реакцияның альдиминдік механизммен өтетіндігін дәлелдеді және біріншілік аминдердің шығымы аммиактың концентрациясының жоғарылауына байланысты өседі. Біріншілік аминдер 96-98 % шығыммен нитрил:аммиак ара қатынасы 1:2, 1:3 салмақтық өлшемдеріне тең болған жағдайларда түзіледі.

### Әдебиеттер

- 1 Боресков Г.К. Катализ. Вопросы теории и практики. – Новосибирск: Наука, 1987. – 536 с.
- 2 Фасман А.Б., Сокольский Д.В. Структура и физико-химические свойства скелетных катализаторов. – Алма-Ата: Наука, 1968. – 176 с.
- 3 Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. – Алма-Ата: Наука, 1979. – 360 с.
- 4 Волкова Л.Д. Гидрирование непредельных алифатических нитрилов с сопряженными связями в смешанных растворителях: автореф. ... канд. хим. наук: 02.00.15. – Алма-Ата: КазГУ, 1967. – 18 с.
- 5 Бижанов Ф.Б. Гидрирование фталонитрилов на скелетном кобальтовом катализаторе: дис. ... канд. хим. наук: 02.035. – Алма-Ата: ИХН, 1962. – 155 с.
- 6 Кусепов А.К., Абильдин Т.С., Камардинова Б.Б., Бижанова Н.Б. К вопросу о влиянии строения на кинетику гидрирования нитрилов под давлением водорода // Гетерогенные химические реакции: сб. науч. тр. МВ и ССО КазССР и КазГУ. – Алма-Ата, 1983. – С. 112-115.



- 7 Әбілдин Т.С. Алифатты және ароматты аминдерді сутек қысымында катализдік синтездеу: химия ғылымдарының докт. ... дис.: 02.00.15 – Алматы: ҚазҰУ, 2010. – 239 б.
- 8 Омаркулов Т.О., Сокольский Д.В. Гидрирование под давлением водорода. – Алма-Ата: Наука, 1986. – 191 с.
- 9 Фрейдлин Л.Х., Сладкова Т.А. Каталитическое восстановление динитрилов // Успехи химии. – 1964. – Т. 33, № 6. – С. 664-686.
- 10 Щеглов Н.И., Сокольский Д.В., Андреева А.А., Куйдина В.П., Ельчищев П.Н. Получение диаминов и полиаминов каталитическим восстановлением циан-групп // Катализаторы жидкофазной гидрогенизации: сб. науч. тр. / Ин-т хим. наук АН КазССР. – Алма-Ата: Наука, 1966. – Т.14. – С. 167-191.
- 11 Абильтин Т.С., Жубанов К.А., Бижан Н.Б. Механизм гидрирования β-децилоксипропионитрила // Журн. физичес. химии. – 2004. – Т. 78, № 10. – С. 1758-1763.
- 12 Абильтин 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 (332). – С. 43-63.
- 13 Абильтин Т.С., Бижан Н.Б., Кусепов А.К., Жубанов К.А. Структуралық құрылысы әртүрлі нитрилдерді спиртте гидрогендеу // ЕҰҰ Хабаршысы. Химия сериясы. – 2004. – №1. – 204-206 бб.
- 14 Павленко Н.В., Трипольский А.М., Голодец Г.И. Реакционная способность алифатических нитрилов в реакции гидрирования на никелевом катализаторе // Кинетика и катализ. – 1988. – Т.29, Вып.3. – С. 746-748.
- 15 Зильберман Е.Н. Реакции нитрилов. – М.: Химия, 1972. – 345 с.
- 16 Гостикин В.П., Нищенкова Л.Г., Голубкова Г.В., Козлова Л.В. Активность скелетных катализаторов из Ni-Al-Ti-сплавов, полученных пирометаллургическим и механохимическим сплавлением, в процессах гидрирования // Кинетика и катализ. – 1995. – Т.36, №1. – С.117-120.
- 17 Пушкарева Г.А., Фасман А.Б. Активность и селективность многокомпонентных никелевых катализаторов Ренея // Каталитические и адсорбционные свойства металлов VIII группы: сб. науч. тр./ ин-т органического катализа и электрохимии. – Алма-Ата: Наука, 1980. – Т.20. – С. 34-43.
- 18 Швеиц И.С. Исследование промотированных скелетных никелевых катализаторов в реакциях гидрирования: автореф. дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.15 – Алма-Ата: ИОКЭ, 1973. – 27 с.
- 19 Әбілдин Т.С., Жұбанов Қ.А., Нәлібаев Т.Н. Промоторланған никель-Реней катализаторларында нитрилдерді сұйықфазалық гидрогендеу. 2 Хабарлама // Химия және химиялық технология бойынша VI халықаралық Бірімжанов съезінің еңбектері. – Қарағанды, 2008. – 451-454 б.

## References

- 1 Boreskov G.K. Catalysis. The questions of theories and practices. [Kataliz. Voprosy teorii i praktiki]. Novosibirsk: Nauka, 1987. -360 p.
- 2 Fasman A.B., Sokolsky D.V. Structure and physicochemical properties of skeletal catalysts. [Struktura i fiziko-khimicheskie svoystva skeletnykh katalizatorov]. Almaty: Nauka, 1968. 176 p.
- 3 Sokolsky D.V. Hydrogenation in solutions. [Gidrirovaniye v rastvorakh]. Almaty: Nauka, 1979. 360 p.
- 4 Volkova L.D. The hydrogenation of unsaturated aliphatic nitriles with conjugated bonds in mixed solvents. [Gidrirovaniye nepredelnykh alifaticheskikh nitrilov s sopryazhennymi svyazami v smeshannykh rastvoritelyakh]: synopsis. ... Candidate of Chem. Science: 02.00.15. -Almaty: Kazakh National University named after Al-Farabi, 1967. 18 p.
- 5 Bijanov F.B. Hydrogenation phthalonitriles with skeletal (Raney) cobalt catalyst. [Gidrirovaniye ftalonitrilov na skeletnom kobaltovom katalizatore]: dis. ... Candidate of Chem. Sciences: 02.035. -Almaty: IPC, 1962. -155 p.
- 6 Kusepov A.K., Abildin T.S., Kamardinova B.B., Bizhanova N.B. The effect of the structure to the kinetics of nitriles under hydrogen pressure. [K voprosu o vliyaniy stroeniya na kinetiku gidrirovaniya nitrilov pod davleniem vodoroda]. // heterogeneous chemical reactions: collection of scientific papers. MV and SSO of the Kazakh SSR and KazNU. -Almaty, 1983. P. 112-115.
- 7 Abildin T.S. Catalytic synthesis of aliphatic and aromatic amines under hydrogen pressure. [Alifatty zhane aromatty aminderdi sutek kysymynda katalizdik sintezdeu]: Doctor of Chem. Science. ... Dis.: 02.00.15 – Almaty: KazNU, 2010. 239 p.
- 8 Omarkulov T.O., Sokolsky D.V. Hydrogenation under hydrogen pressure. [Gidrirovaniye pod davleniem vodoroda]. Almaty: Nauka, 1986. 191 p.
- 9 Freidlin L.H., Sladkova T.A. The catalytic reduction of dinitrile [Kataliticheskoe vosstanovlenie dinitrilov]. *Uspehi Himii – Russian chemical reviews*, 1964, 33(6). P. 664-686.
- 10 Scheglov N., D. Sokolsky D.V., Andreev A.A., Kuydina V.P., Elchischev P.N. obtaining of diamines and polyamines by catalytic reduction of cyano-groups. [Poluchenie diaminov i poliaminov kataliticheskim vosstanovleniem cian-grupp]. Liquid-phase hydrogenation catalysts: collection of scientific papers. Institute of Chemical Sciences of the Kazakh SSR. -Almaty: Nauka, 1966. 14. P. 167-191.
- 11 Abildin T.S., Zhubanov K.A., Bijan N.B. The mechanism of hydrogenation of β-detsiloksipropionitrila. [Mehanizm gidrirovaniya β-detsiloksipropionitrila]. // Mag. physical. chemistry. – 2004. 78 (10). -P. 1758-1763.
- 12 Abildin T.S., Kusepov A.K., Zhubanov K.A. About some laws of the hydrogenation of nitriles under hydrogen pressure. [O nekotorykh zakonomernostyakh reaktsii gidrirovaniya nitrilov pod davleniem vodoroda]. Math. MES RK, Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Ser. Chem., 2002. 2 (332). P. 43-63.

- 13 Abildin T.S., Bijan N.B., Kusepov A.K., Zhubanov K.A. Hydrogenation of nitrites with different kind of structures in alcohols. [Strukturalyr kurylysy arturli nitrilderdi spiritte gidrogendeu]. *Vestnik KazNU. Khim. Ser. – Kaznu Bulletin Chem.ser.* 2004, no 1. 204-206 p.
- 14 Pavlenko N.V., Tripolski A.M., Golodets G.I. Reactivity of aliphatic nitriles in a hydrogenation reaction with nickel catalyst. [Reaktionnaya sposobnost alifaticheskikh nitrilov v reakcii gidrirovaniya na nikelovom katalizatore]. *Kinetics and Catalysis*, 1988. 29(3). P. 746-748.
- 15 Zilberman E.N. Reaction of nitriles. [Reakcii nitrilov]. – Moscow: Chemistry, 1972. – 345 p.
- 16 Gostikin V.P., Nischenkova L.G., Golubkova G.V., Kozlova L.V. Active skeletal catalysts from Ni-Al- Ti alloys obtained by pyrometallurgical and mechano fusion in the hydrogenation. [Aktivnost skeletnyh katalizatorov iz Ni-Al-Ti-splavov, poluchennyh pirometallurgicheskim i mehanohimicheskim splavleniem, v processah gidrirovaniya]. *Kinetics and Catalysis*, 1995. 36(1). P.117 – 120.
- 17 Pushkarev G.A., Fasman A.B. The activity and selectivity of multicomponent Raney nickel catalysts. [Aktivnost i selektivnost mnogokomponentnyh nikelovyh katalizatorov Reneya]. Catalytic and adsorption properties of the metals of Group VIII: collection of scientific papers. Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry. Almaty: Nauka, 1980. 20. P. 34-43.
- 18 Cshvets I.S. The research promoted Raney nickel catalyst for hydrogenation reactions. [Issledovanie promotirovannyh skeletnyh nikelovyh katalizatorov v reakciyah gidrirovaniya]: synopsis. ... Candidate of Chem. Science: 02.00.15. Almaty IOKE, 1973. 27 p.
- 19 Abildin T.S., Zhubanov K.A., Nalibaev T.N. Hydrogenation of nitriles in the liquid phase with a promoted Raney nickel catalyst. [Promotorlangan nikel Renei katalizatorlarynda nitrilderdi suiykfazalyk gidrogendeu]. Announcement 2 // Works of 6 of the International Congress of Birimzhanova in Chemistry and Chemical technology. Karagandy 2008. 451-454 p.