Гидрирование альдегидов и кетонов

$$H_3C$$
— C $+$ H_2 \longrightarrow R — CH_2 — OH
 R_1 - C - R_2 + H_2 \longrightarrow R_1 - H - C - R_2
 O

- В качестве катализаторов используют Ni,Cu,CuO,Cr $_2$ O $_3$
- Если сырье содержит S-содержащие соединения, то используются сульфиды Ni,Co,W.
- Гидрирование альдегидов происходит легче, чем гидрирование кетонов. Альдегиды гидрируются на Ni катализаторе при T=50-150°C и P=1-2МПа, кетоны на Ni T=150-250°C. При использовании оксидных катализаторов T=50-250°C, сульфидных катализаторов при T=300-350°C.
- Спирты получают гидрированием альдегидов. Побочные продукты ацетали.
- Виду того, что альдегидная группа более активная, чем у кетонов. Селективное гидрирование у альдегидов провести практически невозможно.

• Н-пропанол и изо-бутанол экономичнее получать восстановлением альдегидов

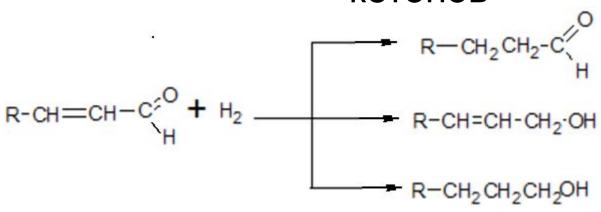
RCHO +
$$HO^-CH_2^-R$$
 \longrightarrow R-HC $O^-CH_2^-R$ $+ H_2O$ $O^-CH_2^-R$ $O^-CH_2^-R$ ацетали

• Альдольная конденсация при высокой температуре:

при этом участвует метиленовая группа одной молекулы и оксогруппа другой и далее гидрирование до гликолей.

$$OH_{3}C-CH-CH_{2}-C$$
 $OH_{3}C-CH-CH_{2}-CH_{3}-CH-CH_{2}-CH_{2}-CH_{3}-CH_{3}-CH-CH_{2}-CH_{3}-CH$

Гидрирование ненасыщенных альдегидов и кетонов



- Селективное гидрирование легче осуществляется для кетонов.
- Для гидрирования по C=C для кетонов используют Ni,Cu,Pt. В альдегидах труднее, катализатор Cu.
- Восстановление по карбоксильной группе в основном на оксидных катализаторах:

❖ В промышленности:

$$H_3$$
С—С H_3 С—С H_3 С—С H_3 С—С H_3 С—С H_3 С—С H_3 С—С H_4 С—С

$$H_3$$
С— $C = 0 + H_3$ С— $C = 0$ — H_3 С— $C = 0$ — $C = 0$

Гидрирование алифатических кислот и эфиров

RCOOH
$$\xrightarrow{^{+H_2}}$$
 RCHO $\xrightarrow{^{+H_2}}$ RCH₂OH • Эфиры гидрируются легче, чем кислоты.

RCOOH +
$$C_2H_5OH \xrightarrow{\cdot H_2O}$$
 RCOOC₂ $H_5 \xrightarrow{+H_2}$ RCH₂OH+C₂ H_5OH

- Металлический катализатор неэффективен; используются медьхромоксидные $CuO*Cr_2O_3$, медьцинкоксидные CuO ZnO. T=250-350∘C, P=25-35МПа
- Побочная реакция алколиз исходного эфира образуется спиртом:

$$RCOOC_2H_5+RCH_2OH$$
 — $RCOOCH_2R+C_2H_5OH$ Эфир побочный продукт

• В промышленности гидрированием полимером лауриновый спирт:

$$\mathrm{CH_3}(\mathrm{CH_2})_{10}\mathrm{COOH} \longrightarrow \mathrm{C_{12}H_{25}OH}$$
 Ёа́о́ðе́ı î âàÿ êèñëî òà Лауриновый спирт

- Гидрирование СЖК: фракция C_{10} - C_{18} смесь первичных спиртов фракция C_7 - C_9 ВЖС
- Ненасыщенные карбоновые кислоты и их эфиры гидрируются в 3х направлениях:

R-CH=CH-CH
$$_2$$
-C $_{OH}$

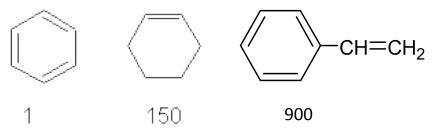
• В промышленности гидрированием ненасыщенных кислот по двойной связи получают насыщенные СЖК:

• Превращение ненасыщенных жиров и масел в твердые жиры:

 $C_{17} H_{35} COOH – олеиновая кислота$

Гидрирование ароматических углеводородов

• Ароматические системы имеют большую стабильность, меньшую реакционную способность по сравнению с олефинами.



• Гидрогенизация: Побочные реакции

• Ступенчатое насыщение связей:

$$H_2$$
 H_2 H_2

Гидрирование ароматических кислородсодержащих соединений

• Гидрирование в кольцо

$$C_6H_5OH + 3H_2 \xrightarrow{Ni^{2+}} C_6H_{11}OH$$

H

OH

 $-H_2O$
 H_2
 H_2

• Восстановление по функциональной группе:

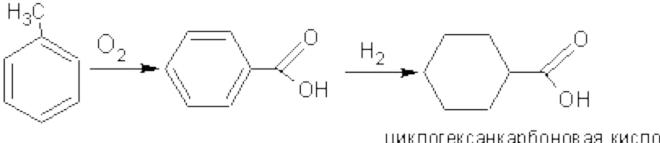
$$C_6H_5CHO+H_2$$
 \longrightarrow $C_6H_5CH_2OH$

(Гидрирование ароматических альдегидов и кетонов по ароматическим связям с сохранением функциональной группы не удается)

ароматические карбоновые кислоты гидрируются по функциональным группам и в ядро:

$$C_6H_5COOH + H_2 \longrightarrow C_6H_5CH_2OH$$
 $C_6H_5COOH + H_2 \longrightarrow C_6H_{11}COOH$

• В промышленности:



циклогексанкарбоновая кислота

Гидрирование нитрилов и нитросоединений

• В промышленности для получения аминов, когда нитрилы дешевле и доступнее чем RCI и ROH

RCN
$$\xrightarrow{^{+}\text{H}_2}$$
 RCH₂NH₂ Ni, Co, Cu CN(CH₂)₄CN $\xrightarrow{^{+}\text{H}_2}$ H₂N(CH₂)₆NH₂ Адипонитри 125° Гексаметилендиами 20-30 Мпан

 H_2 N(CH $_2$) $_6$ NH $_2$ +HOOC(CH $_2$) $_4$ COOH+H $_2$ N(CH $_2$) $_4$ NH $_2$ ----- H_2 N(CH $_2$) $_6$ NHOC(CH $_2$) $_4$ CONH(CH $_2$)NH $_2$ ----- Полиамид найлон

• В промышленности

RNO₂
$$\frac{H_2}{}$$
 RNH₂+2H₂O 150-200 C,1-5MΠa
C₆H₅NO₂ $\frac{3H_2}{}$ C₆H₅NH₂

• Гидрирование ароматических аминов в ядро