

TECHNOLOGIA CHEMICZNA – PROCESY

Alkilowanie, acylowanie

Alkilowaniem nazywa się procesy wprowadzania grup alkilowych do cząsteczki związków organicznych i niektórych nieorganicznych substancji.

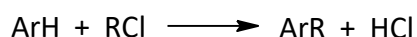
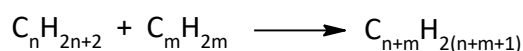
Wprowadzenie podstawnika alkilowego do cząsteczki związku organicznego może nastąpić z jego przyłączeniem do atomu węgla (tzw. C-alkilowanie), atomu tlenu (O-alkilowanie), atomu azotu (N-alkilowanie), atomu siarki (S-alkilowanie) lub do atomów innych jeszcze pierwiastków (np. krzemu, glinu). Największe znaczenie przemysłowe uzyskały procesy C-alkilowania. Niemniej i inne procesy, w których przebiegają pozostałe typy reakcji alkilowania znajdują zastosowanie przy produkcji eterów, amin, merkaptanów, związków metaloorganicznych, stanowiących produkty użytkowane bezpośrednio lub wykorzystywane jako półprodukty w różnorodnych syntezach organicznych.

Procesy alkilowania często są przejściowymi etapami w celu otrzymania monomerów, środków myjących itp.

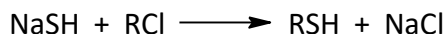
Wiele produktów alkilowania otrzymuje się na skalę wielkotonażową. Do najważniejszych z nich należą etylobenzen i izopropylobenzen (kumen), alkilobenzeny przeznaczone do produkcji alkilobenzenosulfonianów (najważniejsze anionowe związki powierzchniowo-czynne), eter metylowo-*tert*-butylowy, czy alkilat izoparafinowy.

Reakcje alkilowania najczęściej klasyfikuje się ze względu na typ tworzącego się wiązania.

C-alkilowanie (tworzenie wiązania C-C) – polega na podstawieniu wodoru przy atomie węgla grupą alkilową. Do takiego alkilowania zdolne są parafiny i aromaty, ale najczęstszym przypadkiem jest alkilowanie związków aromatycznych (reakcja Friedela-Craftsa).

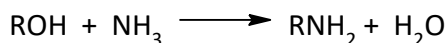


O-, S-alkilowanie – tworzenie wiązania polega na podstawieniu wodoru przy atomie tlenu lub siarki grupą alkilową.

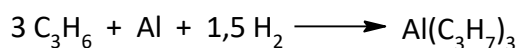
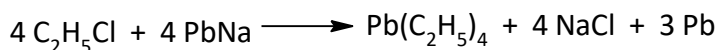
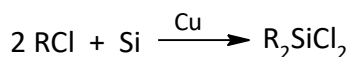


W tym przypadku szerokie pojęcie alkilowania obejmuje również takie procesy jak hydroliza chlorowcopochodnych lub hydratacja olefin, lecz procesy te mają inne, bardziej charakterystyczne określenia klasyfikacyjne, jak np. hydroliza, estryfikacja itp.

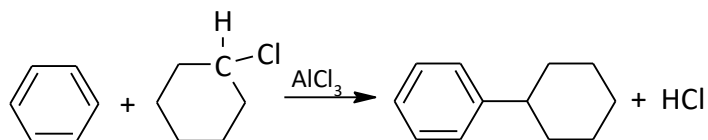
N-alkilowanie – polega na podstawieniu atomu wodoru w amoniaku lub aminach grupami alkilowymi. Jest to jedna z ważniejszych metod syntezy amin.



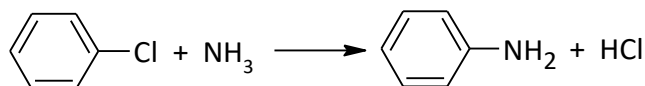
Alkilowanie względem innych atomów (**Si-, Pb-, Al-alkilowanie**) przedstawia ważniejszą drogę otrzymywania związków metaloorganicznych, w których grupa alkilowa wiąże się z heteroatomem.



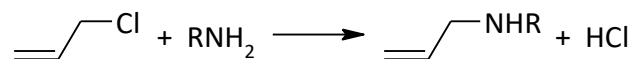
Inna klasyfikacja procesów alkilowania bazuje na różnicach w budowie grupy alkilowej wprowadzanej do cząsteczki organicznej lub nieorganicznej. Grupa ta może być grupą alifatyczną nasyconą, np. etylową, izopropylową, bądź cykliczną. W ostatnim przypadku reakcję alkilowania niekiedy nazywa się **cykloalkilowaniem**.



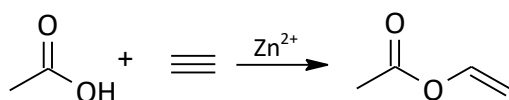
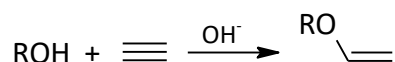
Przy wprowadzaniu grupy fenylowej lub ogólnie arylowej tworzy się bezpośrednio wiązanie z atomem węgla pierścienia aromatycznego, a proces nazywa się **arylowaniem**.



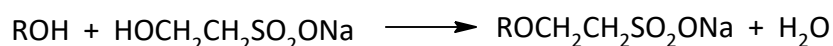
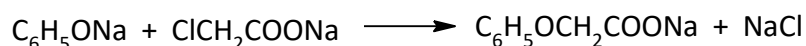
Grupa alkilowa może zawierać pierścień aromatyczny lub wiązanie podwójne, i jeśli są one wystarczająco oddalone od centrum aktywnego, to reakcja mało różni się od typowych procesów alkilowania.



Wprowadzenie grupy winylowej (**winylowanie**) możliwe jest tylko przy pomocy acetyleny.



W końcu, grupy alkilowe mogą zawierać różne podstawniki, np. atomy chloru, grupy hydroksylowe, karboksylowe, sulfonowe.



Jednym z ważniejszych reakcji wprowadzania grup alkilowych jest proces **β-oksyalkilowania** (przede wszystkim oksyetylenowania).



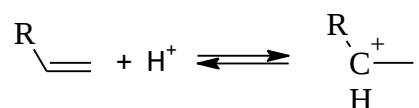
Czynniki alkilujące można podzielić na:

- związki nienasycone (olefiny i acetylen), w których zachodzi rozerwanie wiązania π między atomami węgla,
- chloropochodne, z wystarczająco ruchomym atomem chloru, zdolnym do podstawienia pod wpływem różnych czynników,
- alkohole, etery, estry, a szczególnie tlenki olefin, w których przy alkilowaniu rozrywa się wiązanie C-O.

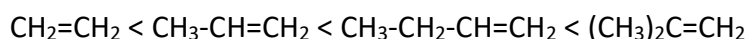
Największe znaczenie jako czynniki alkilujące mają olefiny (etylen, propylen, buteny i wyższe). Wskutek ich niskiej ceny korzysta się z nich we wszystkich możliwych przypadkach. Główne ich zastosowanie to alkilowanie parafin i węglowodorów aromatycznych. Nie stosuje się ich do N-alkilowania i często nie są efektywne przy S- i O-alkilowaniu i w syntezach związków metaloorganicznych.

Alkilowanie olefinami w większości przypadków przebiega według mechanizmu jonowego, z przejściowym tworzeniem karbokationów. Reakcja ta jest katalizowana protonowymi i aprotonowymi kwasami.

Zdolność olefin w tych reakcjach określa się ich zdolnością do tworzenia karbokationu.



To oznacza, że wydłużanie i rozgałęzianie łańcucha węglowodorowego w olefinach znacznie zwiększa ich zdolność do alkilowania.

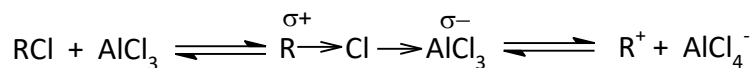


W szeregu przypadków alkilowanie olefinami przebiega pod wpływem inicjatorów reakcji łańcuchowo-rodnikowych, naświetlania, bądź wskutek wysokiej temperatury. Przejściowymi cząstkami aktywnymi są w takich przypadkach wolne rodniki. Zdolność reakcyjna olefin, w tego typu reakcjach, znacznie zbliża się do siebie.

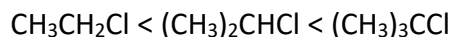
Chlorowcopochodne są czynnikami alkilującymi o najszerszym zakresie zastosowania. Używa się ich do C-, O-, S- i N-alkilowania oraz do syntezy większości związków metaloorganicznych. Zastosowanie chlorowcopochodnych jest racjonalne w tych procesach, w których nie można użyć olefin lub są one tańsze i bardziej dostępne niż olefiny.

Alkilujące działanie chlorowcopochodnych przejawia się w trzech różnych typach oddziaływań: w reakcjach elektrofilowych, przy nukleofilowym podstawieniu i w procesach rodnikowych.

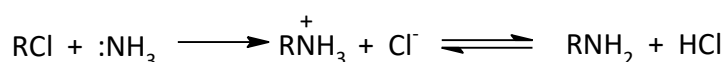
Mechanizm podstawienia elektrofilowego charakterystyczny jest dla alkilowania przy atomie węgla, lecz w odróżnieniu od olefin, reakcje katalizowane są tylko kwasami aprotonowymi (AlCl_3 , FeCl_3). W granicznym przypadku proces przebiega z przejściowym tworzeniem karbokationu.



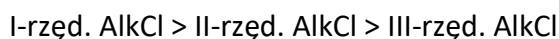
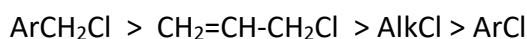
W związku z tym zdolność reakcyjna chlorków alkilowych zależy od polaryzacji wiązania C-Cl lub od stabilności karbokationów i zwiększa się w miarę wydłużania łańcucha węglowodorowego lub w rozgałęzionych węglowodorach.



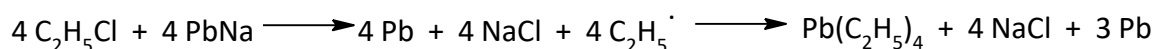
W przypadku reakcji O-, S-, N-alkilowania następuje nukleofilowe podstawienie atomu chloru. Mechanizm jest analogiczny do mechanizmu hydrolizy chlorowcopochodnych, przy czym, reakcja przebiega bez udziału katalizatora.



Zdolność reakcyjna chlorowcopochodnych zmienia się w danym procesie następująco:

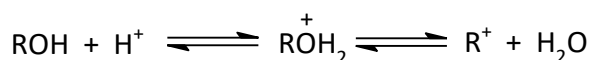


Wiele reakcji alkilowania chlorowcopochodnymi przebiega według mechanizmu rodnikowego. Jest to szczególnie charakterystyczne dla syntezy związków metalokompleksowych, kiedy wolne rodniki tworzą się wskutek reakcji z metalami.



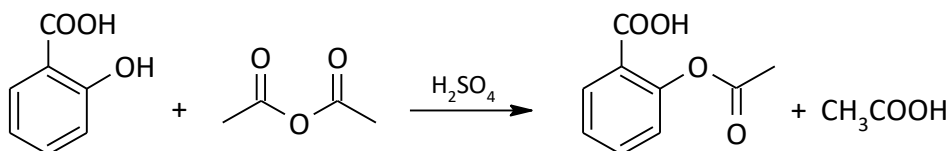
W reakcji C-, O-, N- i S-alkilowania jako czynników alkilujących można również używać alkoholi, eterów. Przy czym z wszystkich eterów tylko tlenki olefin, będące wewnętrznymi eterami glikoli, wykorzystuje się w praktyce jako czynniki alkilujące.

Alkohole stosuje się do O- i N-alkilowania jedynie w tych przypadkach, kiedy są one tańsze i bardziej dostępne od odpowiednich chlorowcopochodnych. Używa się wówczas kwaśnych katalizatorów



Ćwiczenie 21

Otrzymywanie kwasu acetylosalicylowego



Odczynniki:

- kwas salicylowy, 2,5g,
- bezwodnik octowy, 3,75 ml,
- stężony kwas siarkowy, ,
- etanol,

Aparatura:

- magnetyczny element mieszający – 2 szt.,
- kolba dwuszyjna o poj. 100 ml,
- kolba jednoszyjna o poj. 100 ml,
- pipety Pasteura – 2 szt.,
- krystalizator o poj. 500 ml
- pipety miarowe o pojemności 5 – 2 szt.,
- pipety miarowe o pojemności 10 ml – 2 szt.,
- cylinder o poj. 100 ml – 1 szt.,
- lejek Büchnera,
- kolba ssawkowa,
- łopatkę metalową,
- szalkę na produkt
- korek szklany 14/23 – 2 szt.
- reduktor z 29/32 na 19/26 – 1 szt.,
- lejek nasypowy -1 szt.
- łopatkę szklaną -1 szt.
- łopatkę plastikową – 1 szt.

Wykonanie:

Do dwuszyjnej kolbki okrągłodennej, o pojemności 100 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę wprowadzić 2,5 g kwasu salicylowego i 3,75 ml bezwodnika octowego. Następnie dodać 5 kropel stężonego kwasu siarkowego za pomocą pipetki Pasteura i całość umieścić w ogrzanej do 55-60°C łaźni wodnej. Reakcję prowadzić przez 15-20 min. (nie dłużej). Po ostygnięciu do temperatury pokojowej do mieszaniny reakcyjnej wlewa się ok. 50 ml wody. Wytrącony osad kwasu acetylosalicylowego sączy się pod zmniejszonym ciśnieniem, przemywając osad małymi porcjami zimnej wody. Surową aspirynę krystalizuje się z mieszaniny etanol:woda (na 1 g surowej aspiryny – 3 ml etanolu i 8 ml wody). Osad suszy się,

oznacza temperaturę topnienia. Obliczyć wydajność aspiryny oraz sporządzić bilans materiałowy.

Przygotowanie merytoryczne do zajęć obejmuje informacje dotyczące:

- 1. Podstaw teoretycznych procesów alkilowania i acylowania.*
- 2. Technicznie ważnych procesów alkilowania i acylowania oraz zastosowania wybranych produktów.*
- 3. Krystalizacji.*
- 4. Charakterystyki fizyko-chemicznej substancji wykorzystywanych do przeprowadzenia ćwiczenia (reagentów i substancji pomocniczych) oraz produktów.*