

Procesy alkilowania cz. 2

WYŻSZE ALKILOBENZENY

- ❑ Alkilowe pochodne benzenu zawierające prostołańcuchowe grupy alkilowe od 10 do 14 atomów węgla w cząsteczce; substraty do produkcji alkilobenzenosulfonianów sodowych, będących półproduktami w syntezie środków powierzchniowo-czynnych i detergentów.
- ❑ Alkilowe pochodne naftalenu z 2-4 długimi podstawnikami alkilowych; stosuje się jako tzw. syntetyczne oleje bazowe. Po wprowadzeniu dodatków uszlachetniających otrzymuje się z nich wysokojakościowe oleje silnikowe, oleje hydrauliczne oraz oleje specjalne do pomp próżniowych.
- ❑ Alkilowanie aromatów stanowi także źródło plastyfikatorów,
- ❑ Alkilonaftaleny z długimi liniowymi podstawnikami alkilowymi są również stosowane jako tzw. depresatory, będące jednym z rodzajów dodatków uszlachetniających oleje smarne i inne produkty naftowe.

Czynniki alkilujące:

- liniowe - olefiny C_{10} - C_{14} , wyodrębniane przez destylację z produktów krakowania parafiny lub celowego odwodornienia odpowiednich węglowodorów parafinowych, zawierające prawie wyłącznie podwójne wiązanie przy pierwszym atomie węgla,
- tetramery propylenu,
- chloroparafiny C_{10} - C_{18} , otrzymane przez chlorowanie odpowiednich frakcji węglowodorowych.

W wyniku alkilowania benzenu otrzymuje się drugorzędowe alkilobenzeny z różnym położeniem aromatycznego pierścienia:



Warunki alkilowania benzenu:

Chloroalkanami

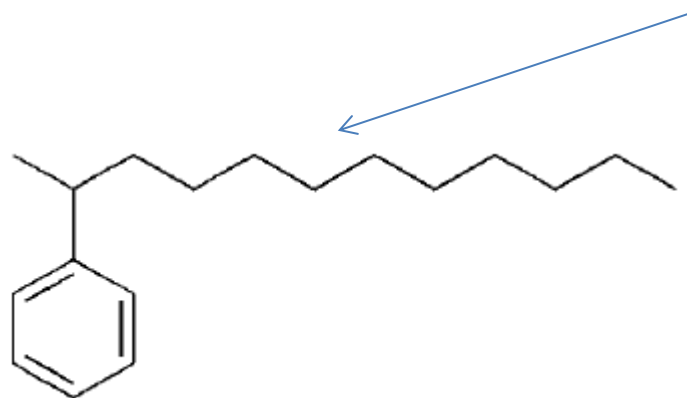
- w fazie ciekłej, sposób ciągły,
- pod normalnym ciśnieniem
- w temperaturze 40-80°C
- wobec AlCl_3

Alkenami

- w fazie ciekłej, w sposób ciągły:
 - AlCl_3 , temp. 30-40°C, $p=0,1$ MPa
 - H_2SO_4 96-98%, temp. 10-20°C, $p=0,1$ MPa
 - HF 85-95%, temp. 0-5°C, $p=0,5-1,0$ MPa
 - zeolity

Struktura produktów alkilowania zależy od użytego katalizatora.

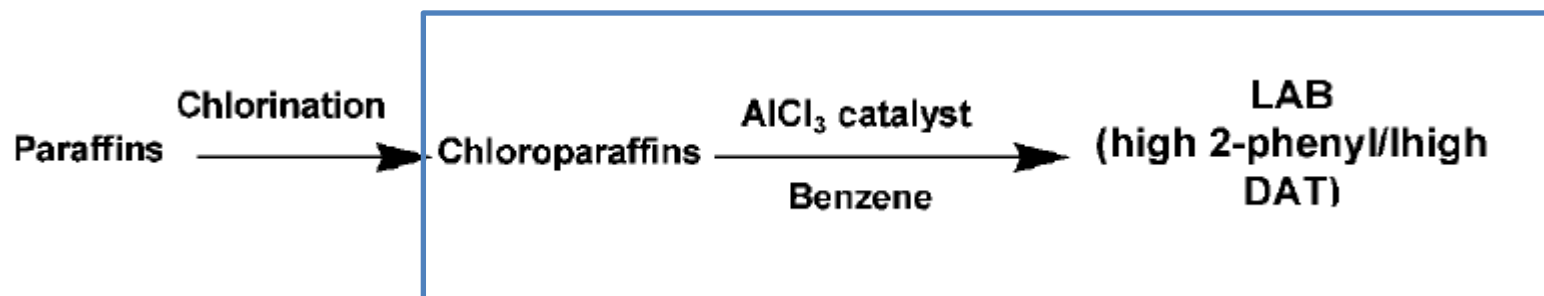
Otrzymuje się produkty z wysoką ($\geq 30\%$) lub niską ($< 20\%$) zawartością 2-fenyloalkanu.



Możliwe wiązanie w pozycji 2-, 3-, 4-, etc.

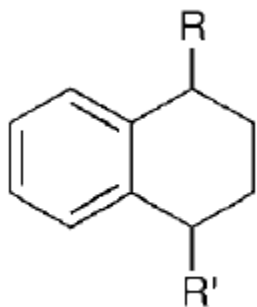
Podstawowe drogi do liniowych alkilobenzenów (LAB)

Alkilowanie chloroparafinaami (ok. 10% produkcji LAB)

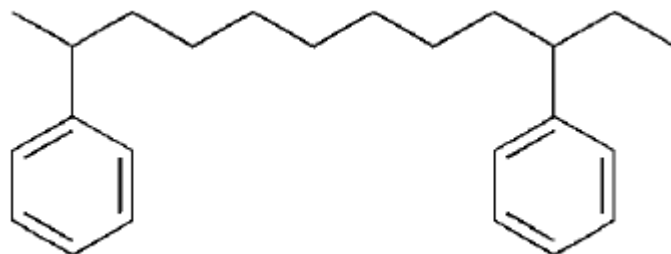


- ❑ Zawartość izomeru 2-fenylo - 28–30%.
- ❑ Wysoka zawartość dialkilotetraliny (DAT), dialkilobenzenu i difenyloalkanów
- ❑ Zużyty katalizator usuwany przez filtrację

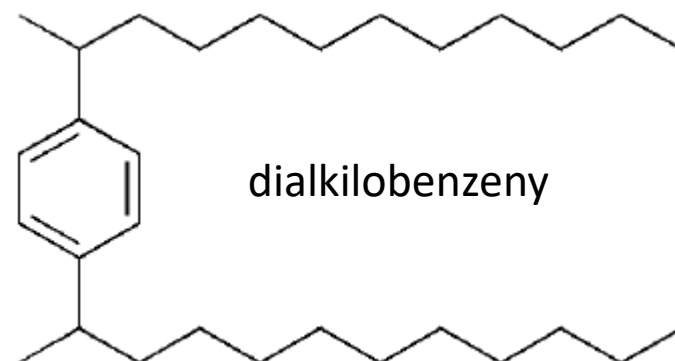
Produkty uboczne:



dialkilotetraliny (DAT)



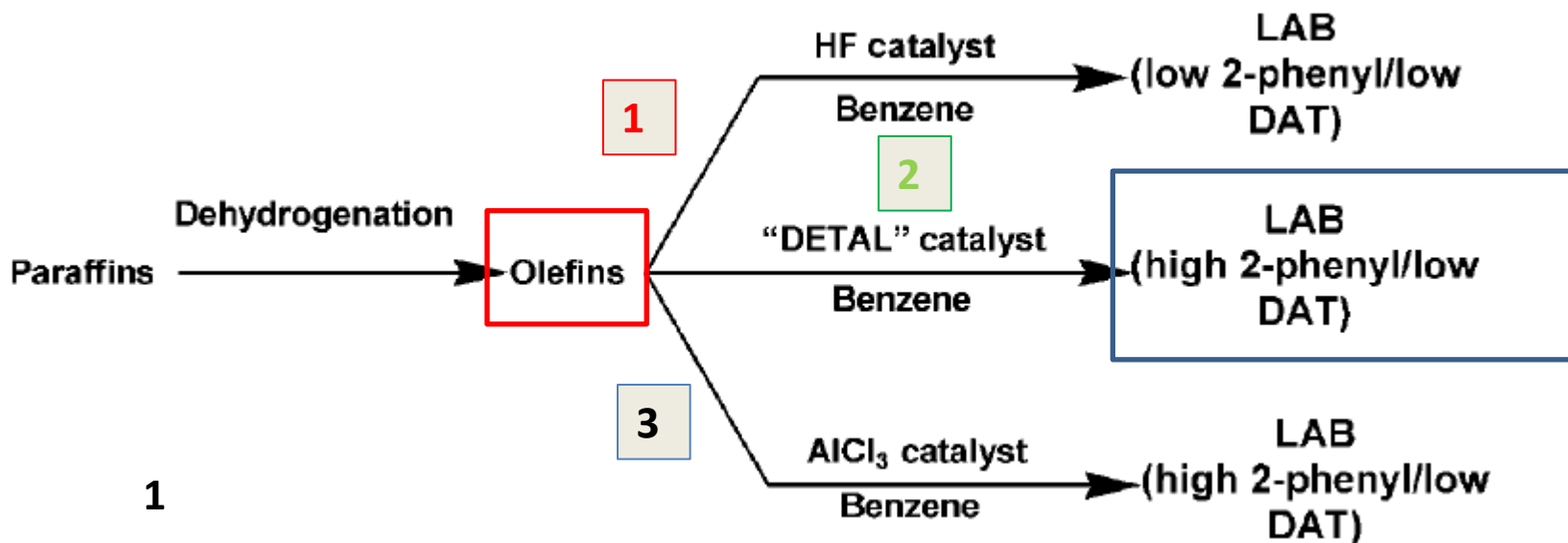
difenyloalkany



dialkilobenzeny

Podstawowe drogi do liniowych alkilobenzenów (LAB) – c.d.

Alkilowanie olefinami



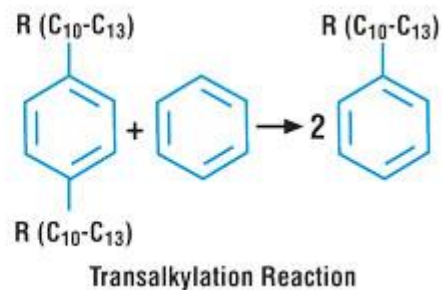
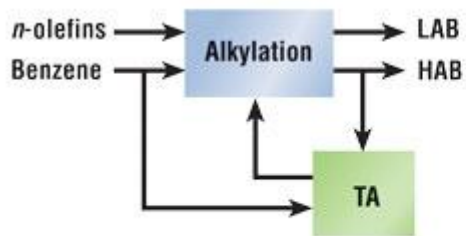
1 Technologia z zastosowaniem HF (duża część światowej produkcji LAB):

- Produkt o niskiej zawartości izomeru 2-fenylo-; typowo 17%.
- Zawartość DAT (od ~7% do <1%),

2 Technologia *Detal* firmy UOP (skomercjalizowana w 1995, jedna z najnowszych, wiele nowych instalacji):

- Katalizator zeolitowy w złożu nieruchomym, ilość izomeru 2-fenylo ~25%, DAT<1% i bardzo dobry kolor alkilatu (i sulfonatu po dalszym sulfonowaniu).

Proces Detal-Plus



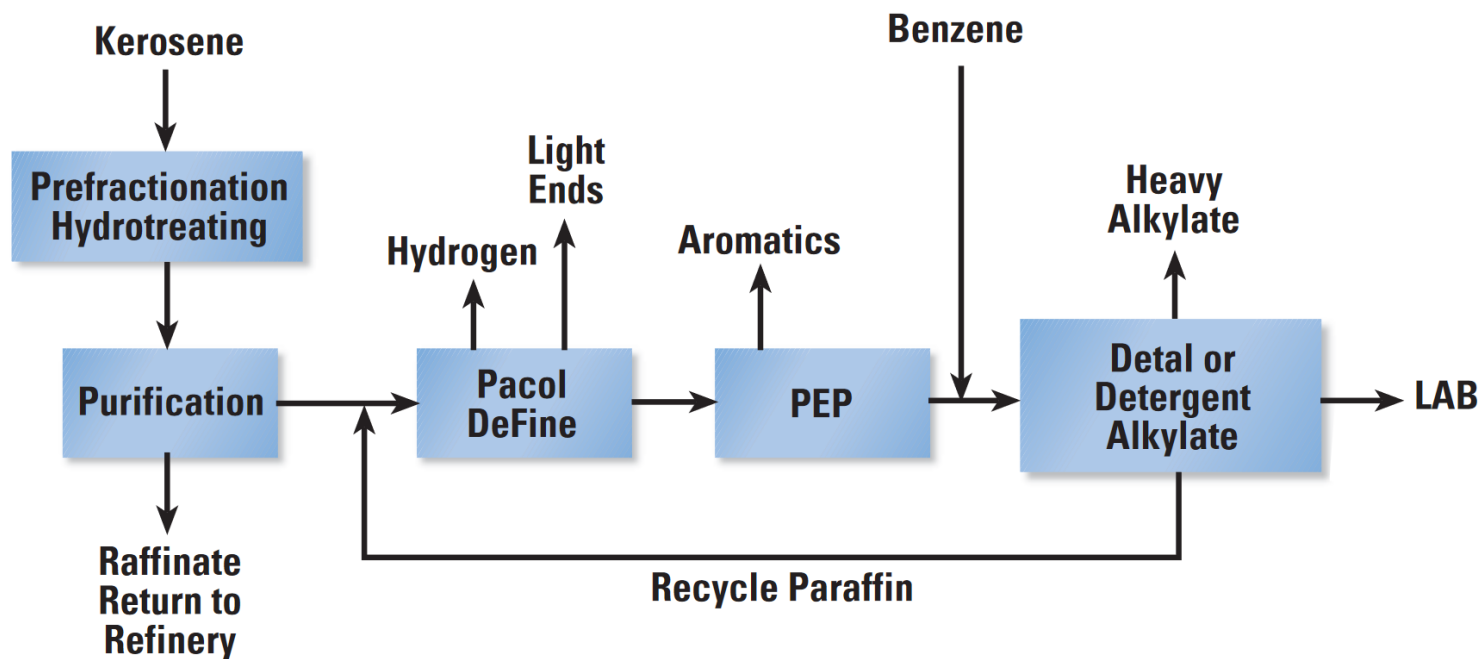
Wprowadza do procesu Detal dodatkowe transalkilowanie cięższych produktów alkilowania (heavy alkylates, HAB) stanowiących produkt uboczny. Skutkuje to wzrostem wydajności LAB.

<http://www.uop.com/>

- Olefiny wykorzystywane w procesie wytwarzane są w procesie UOP Pacol™ w wyniku odwodornienia parafin wobec selektywnego katalizatora z serii DeH zawierającego platynę.
- Liniowe parafiny izolowane są od parafin rozgałęzionych oraz alicyklicznych w procesie Molex wykorzystującym adsorpcję na sitach molekularnych według technologii UOP Sorbex.

Dalsze udoskonalenia w wytwarzaniu LAB wg technologii UOP

Integrated LAB Complex



Proces Pacol/DeFine – proces DeFine zastosowany po procesie Pacol służy do selektywnego uwodornienia diolefin do monoolefin i skutkuje dodatkowym wzrostem wydajności LAB ograniczając produkcję cięższych alkilatów.

Proces PEP - umożliwia selektywne usunięcie węglowodorów aromatycznych z surowca parafinowego/olefinowego. Zwiększa to wydajność LAB o 3-5%.

2-07-2018

CEPSA selects solid bed Detal-Plus™ technology from Honeywell UOP

Honeywell announced today that Cepsa will convert an alkylation unit using hydrofluoric acid to Honeywell UOP's solid bed Detal-Plus™ technology at its refinery in San Roque, Spain. The unit produces linear alkylbenzene (LAB), which is used to make a variety of different detergent formulations, including biodegradable household detergents.

Honeywell will provide catalysts and adsorbents, basic engineering design and other associated services for the complex. When completed in 2020, this project will mark the world's first conversion of an HF alkylation unit to solid bed technology. With the conversion to Detal-Plus technology, the plant's capacity will increase by 50,000 metric tons to 250,000 metric tons of LAB per year.

<https://www.digitalrefining.com/news/1005138/cepsa-selects-solid-bed-detal-plus-technology-from-honeywell-uop#.YIAOqD8wiUk>

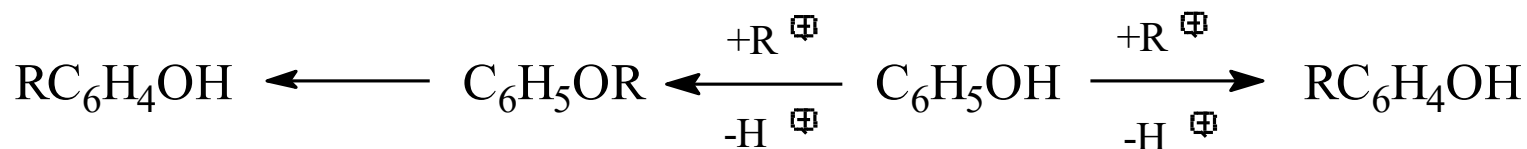
Główne zastosowania LAB

- ❑ Produkcja alkilbenzenosulfonianów (LABS) na potrzeby środków piorących w postaci proszków, płynów do prania, tabletek i płynów do usuwania plam,
- ❑ płyny do mycia naczyń (tzw. light duty liquids, LDLs); kombinacja LABS i siarczanów eterów alkilowych zapewnia dobrą detergencję i wysoki poziom pienienia.

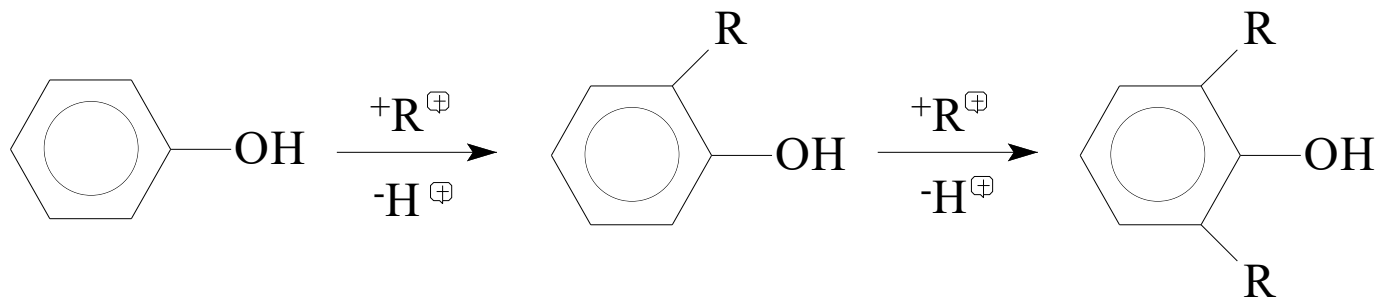
LABS (also LAS) - Linear Alkyl Benzene Sulphonate

ALKILOFENOLE

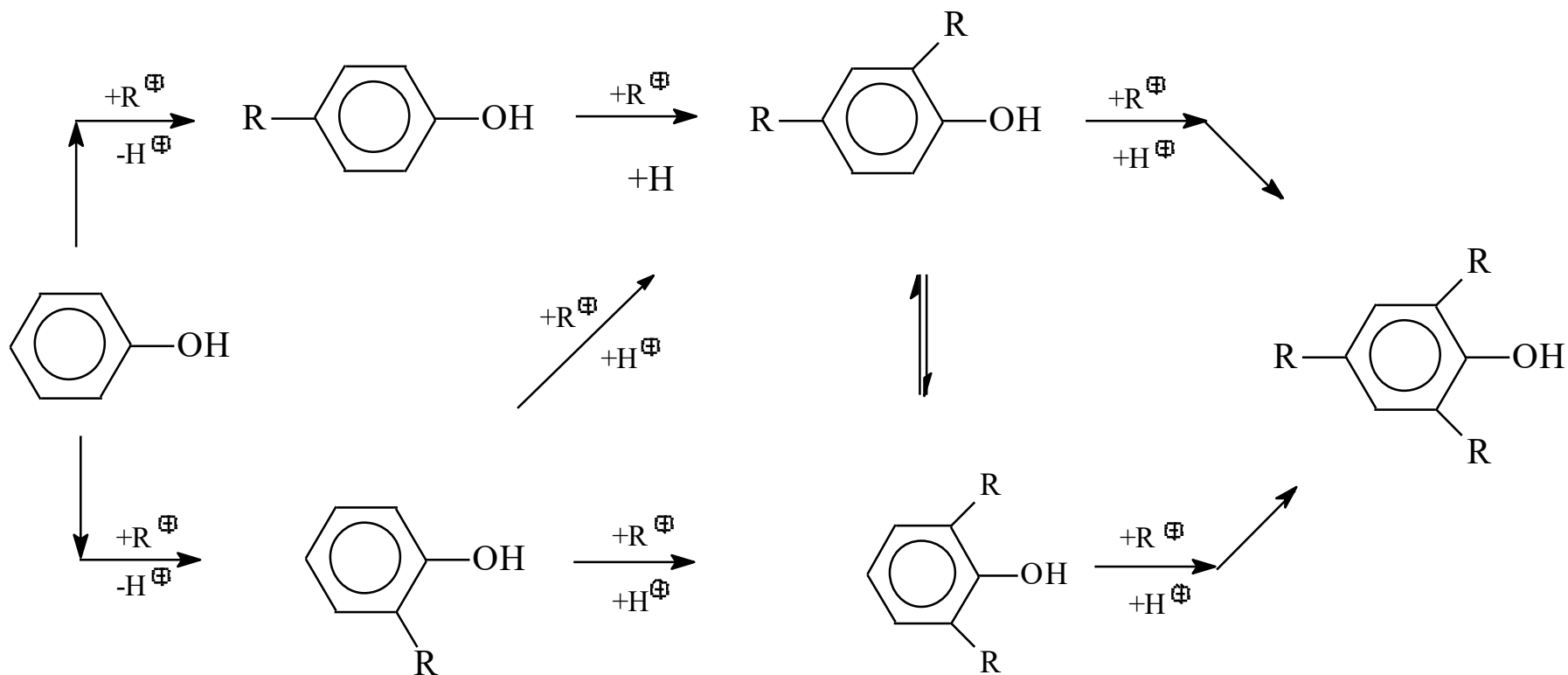
- ❑ Czynniki alkilujące: olefiny i alkohole
- ❑ Katalizatory: kwasy protonowe (kwas siarkowy, toluenosulfonowy), kwaśne tlenki metali
- ❑ Temperatura: 100-120°C (dla olefin z wyłączeniem etylenu)



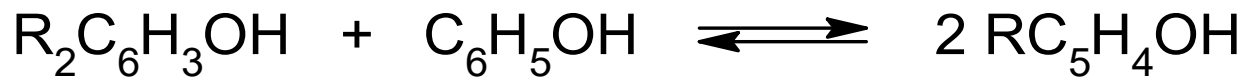
- ❑ orto-alkilowanie fenoli wobec $(\text{ArO})_3\text{Al}$ (ok. 100°C)



☐ polialkilowanie



☐ transalkilowanie



Ważniejsze alkilofenole o znaczeniu praktycznym:

- ❑ **Krezole i ksylenole - otrzymuje się poprzez metylowanie fenoli metanolem, w fazie gazowej, w obecności heterogenicznego katalizatora.**
- ❑ *p-tert*-butylofenol, otrzymywany z fenolu i izobutenu – inhibitor procesów rodnikowych;
- ❑ **alkilofenole z dwoma rozgałęzionymi grupami alkilowymi w położeniu orto – silnie inhibują reakcje rodnikowe.**
- ❑ **Alkilofenole z grupą alkilową z 5-8 at. C - silne środki bakteriobójcze,**
- ❑ **monoalkilofenole z 8-12 at. C - surowce przy produkcji niejonowych środków powierzchniowoczynnych; poprzez ich oksyetylowanie.**

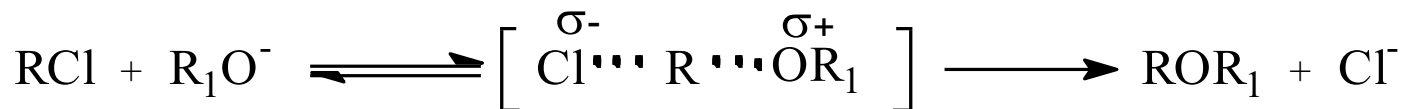
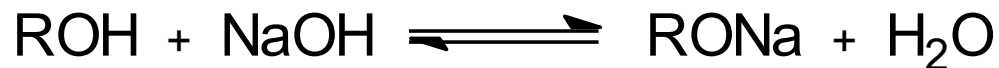
Kierunki zastosowania alkilofenoli.

Olefina	Alkilofenol	Zastosowanie
Propylen	Izopropylofenol	<ul style="list-style-type: none"> ✓ produkcja zmiękczaczy fosforanowych, deemulgatorów w przetwórstwie ropy naftowej, substancji zapachowych i antypirenow ✓ regulatory ciężaru cząsteczkowego w syntezie poliwęglanów
Butylen, izobutylen	Butylofenol, tert-butylofenol	<ul style="list-style-type: none"> ✓ produkcja żywic fenolowych i epoksydowych, substancji zapachowych i insektycydów, ✓ antyutleniacze
Diizobutylen (okten)	Oktylofenol	<ul style="list-style-type: none"> ✓ produkcja żywic fenolowo-formaldehydowych (lepiszcza), detergentów w polimeryzacji emulsyjnej monomerów winylowych i akrylowych, ✓ stabilizator UV, regulator ciężaru cząsteczkowego w syntezie poliwęglanów
Trimer propylenu (nonen)	Nonylofenol	<ul style="list-style-type: none"> ✓ produkcja niejonowych związków powierzchniowo-czynnych, żywic fenolowo-formaldehydowych, klejów, farb, emulgatorów do smarów i olejów, środków zwilżających ✓ utwardzacz do żywic epoksydowych
Tetramer propylenu (dodecen)	Dodecylofenol	<ul style="list-style-type: none"> ✓ produkcja dodatków do olejów smarowych i silnikowych, olejów nośnych w pakietach dodatków do benzyn silnikowych (propoksylaty i etoksylaty), detergentów w pakietach dodatków do benzyn (pochodne aminowe), zasad Mannicha, lakierów, ✓ emulgator w areozolach pestycydów
Poliizobutylen	Poliizobutylofenol	<ul style="list-style-type: none"> ✓ produkcja dodatków detergentowych do paliw silnikowych, zasad Mannicha

O-Alkilowanie

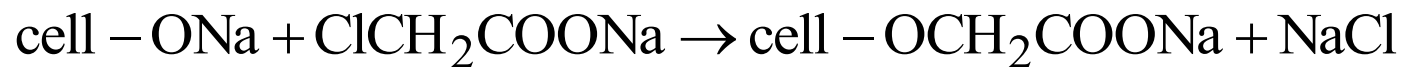
☐ alkilowanie alkoholi i fenoli chlorowcopochodnymi,

☐ mechanizm reakcji:

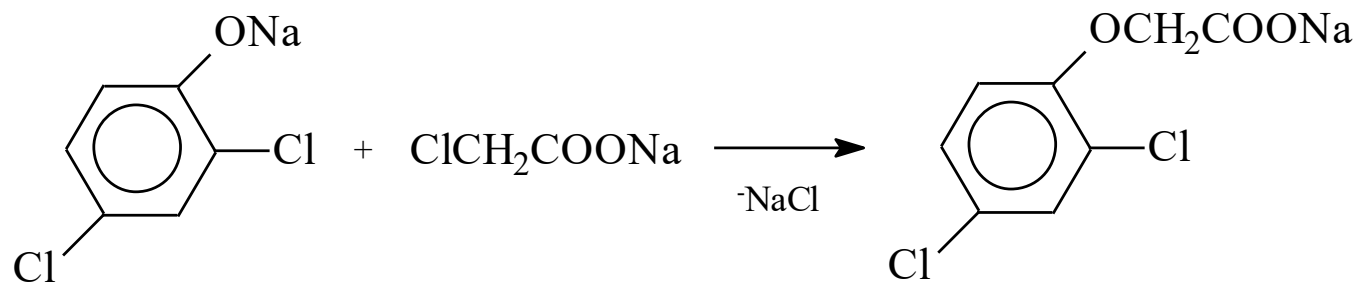


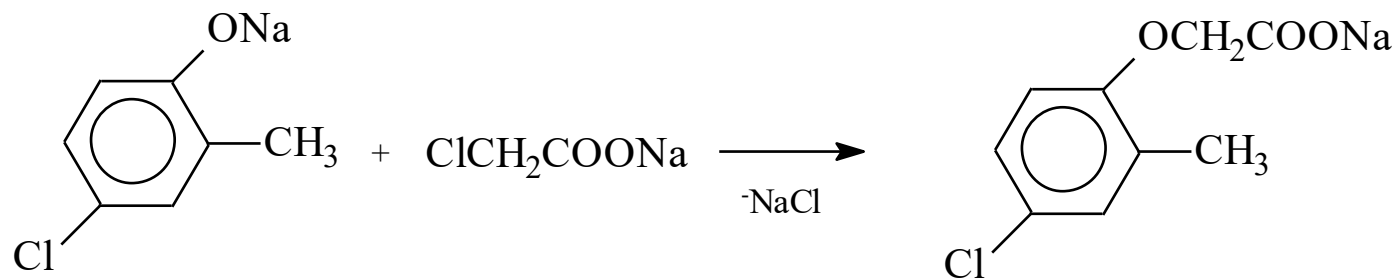
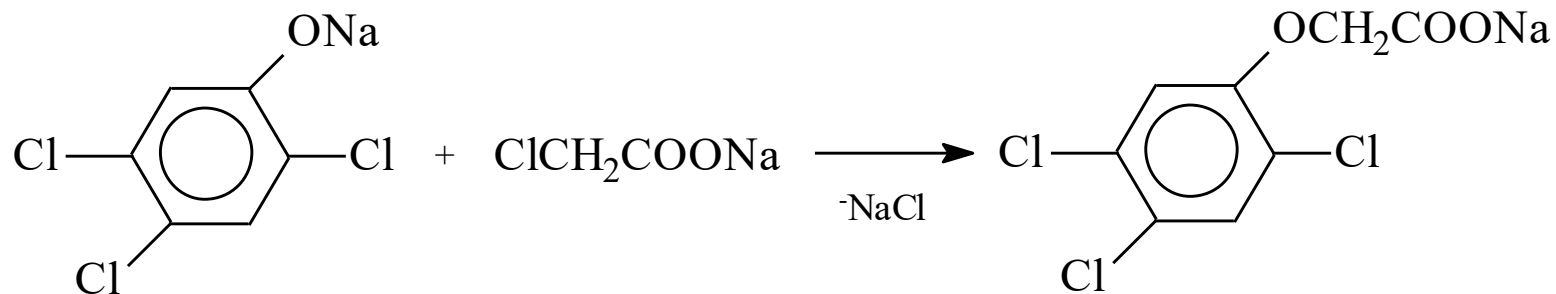
Przykłady zastosowań:

☐ Karboksyceluloza – np. środek zwiększający lepkość



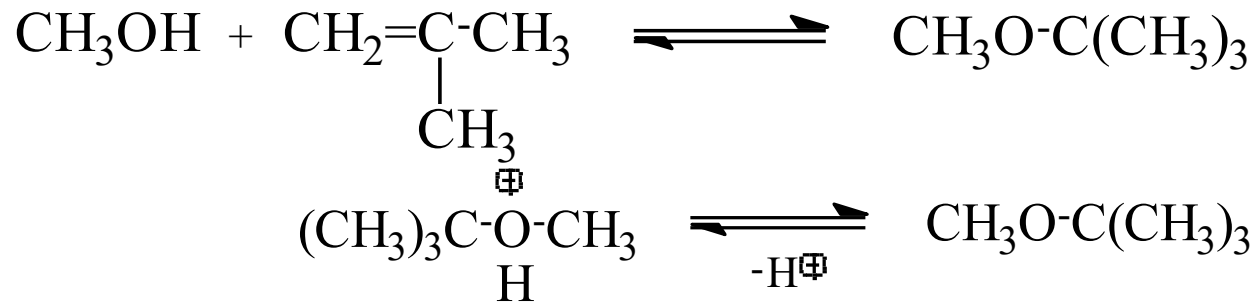
☐ Herbicydy, np..





Karboksyalkilowanie 4-chloro-o-krezolu kwasem chlorooctowym lub optycznie czynnym kwasem 2-chloropropionowym do chlorofenoksykwasów; roztwory soli tych kwasów służą m.in. do komponowania środków ochrony roślin typu Chwastox (Zakłady Chemiczne Organika-Sarzyna).

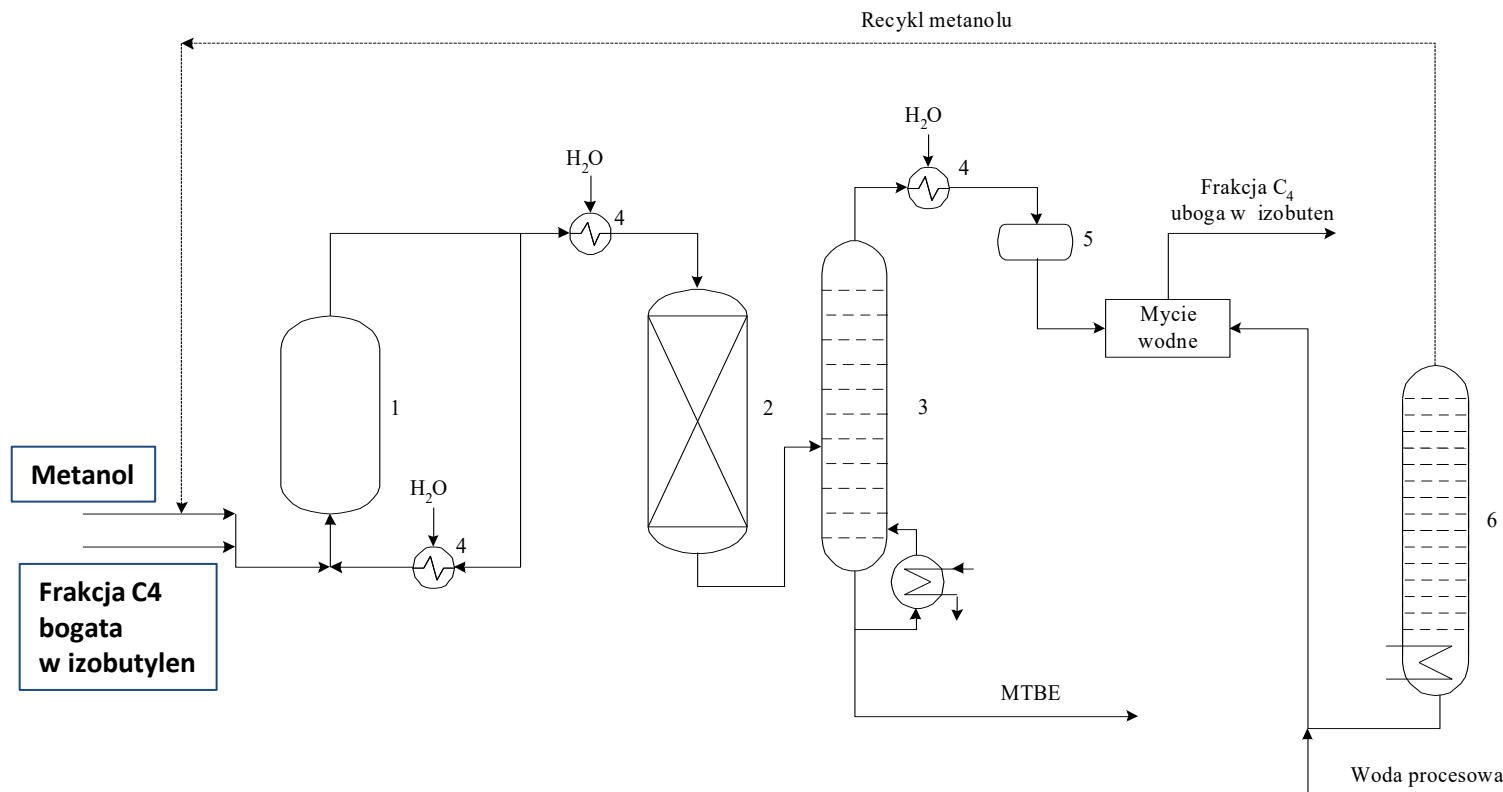
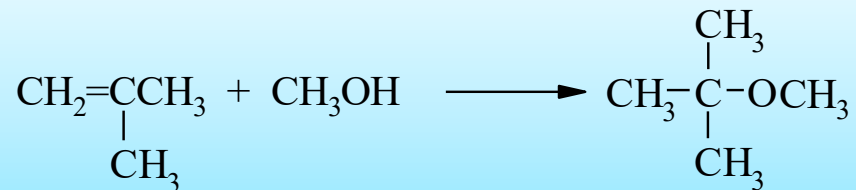
- ❑ alkilowanie alkoholi olefinami – otrzymywanie MTBE, TAME (dodatki do benzyn)



Warunki procesu:

- ❑ reakcja frakcji butenowej z metanolem
- ❑ katalizator – kwaśne żywice jonowymienne
- ❑ 90-100°C, 1,2 MPa

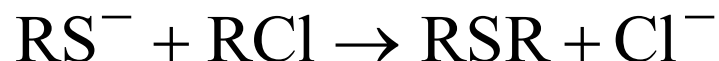
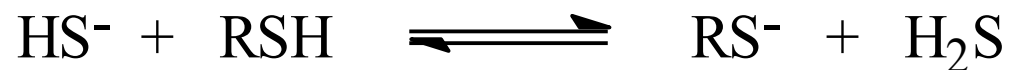
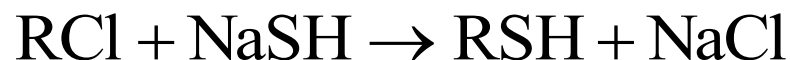
MTBE



1 - reaktor główny, 2 - reaktor końcowy, 3 - kolumna frakcjonująca (oddzielanie MTBE od frakcji C₄), 4 - chłodnice, 5 - zbiornik, 6 - kolumna frakcjonująca (oddzielanie metanolu od wody)

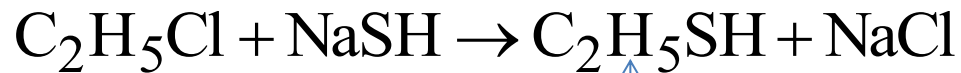
S-ALKILOWANIE

□ chlorowcopochodnymi

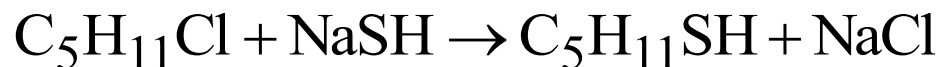


Temperatura 60-160°C, środowisko metanolu lub etanolu lub wodno-alkoholowe

Przykłady procesów przemysłowych:

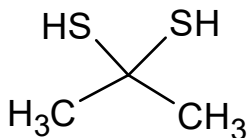


Stosowany do nawaniania gazu

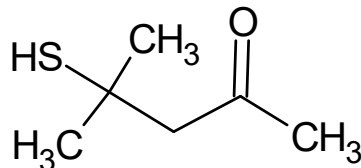


Izododecylomerkaptan z tetrameru propylenu – regulator niskotemperaturowej polimeryzacji w syntezie kauczuku

Dawaj „kandydaci” do najgorszego zapachu

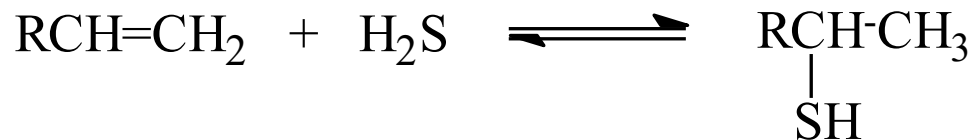


proprano-2,2-ditiol



4-metylo-4-merkaptopentan-2-on

□ olefinami



↑
Stosowany do nawaniania gazu; wyczuwalny zapach 50 000 000 000 części gazu.



Katalizatory: kwasy protonowe, glinokrzemiany, tlenek glinu, np. 100-150°C, 7 MPa w fazie ciekłej wobec silikazelu.

□ Addycja rodnikowa

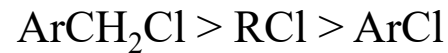
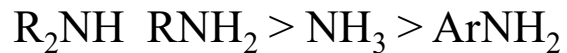


Faza ciekła, temperatura normalna lub obniżona, naświetlanie światłem ultrafioletowym

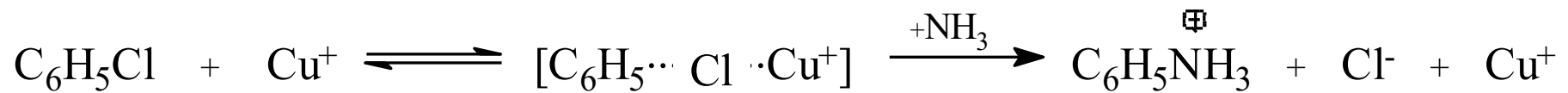
N-ALKILOWANIE

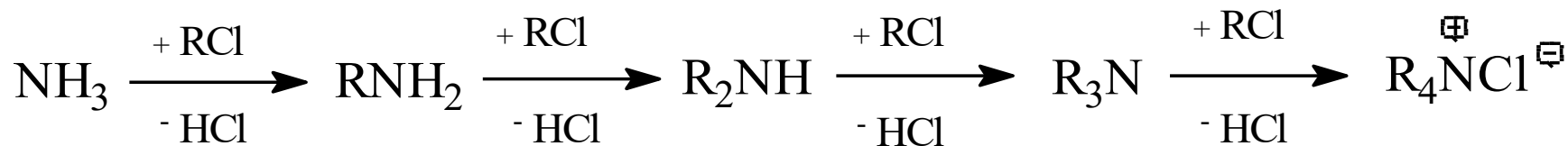
□ Chlorowcopochodnymi

- szeregi reaktywności substytucji elektrofilowej

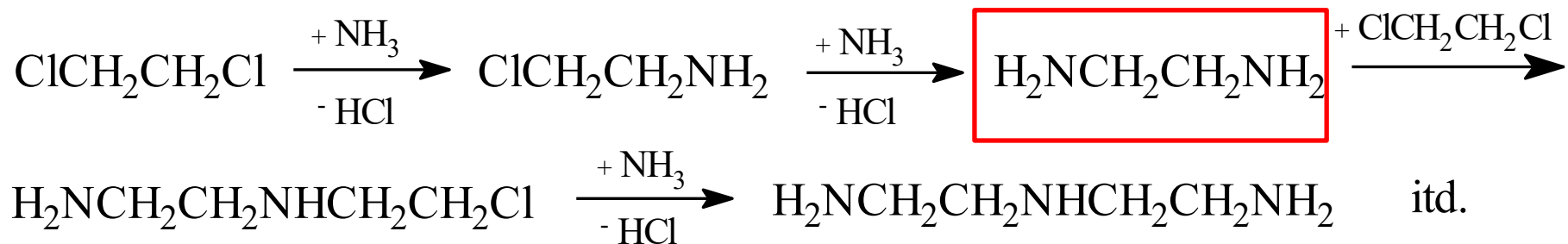


□ Katalityczne podstawienie





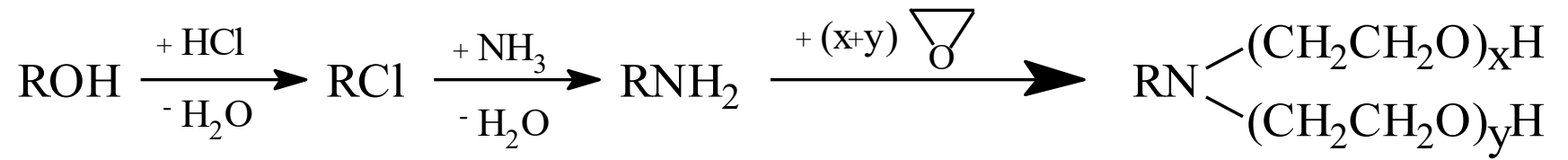
- ❑ Dodatek AlCl_3 lub CO_2 , wiąże aminę I-rz. w postaci węglanów.
- ❑ Przy prowadzeniu syntezy w obecności chlorku glinu lub węglanu amonu dobrą wydajność aminy pierwszorzędowej osiąga się już przy 2-4 krotnym nadmiarze amoniaku w stosunku do chloropochodnej.



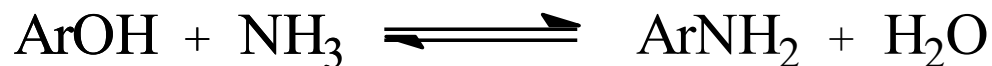
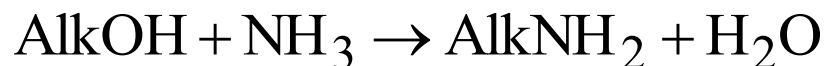
EDA – inhibitor korozji, substrat do EDTA (ligand)

DETA, TETA – czynniki sieciujące żywice epoksydowe

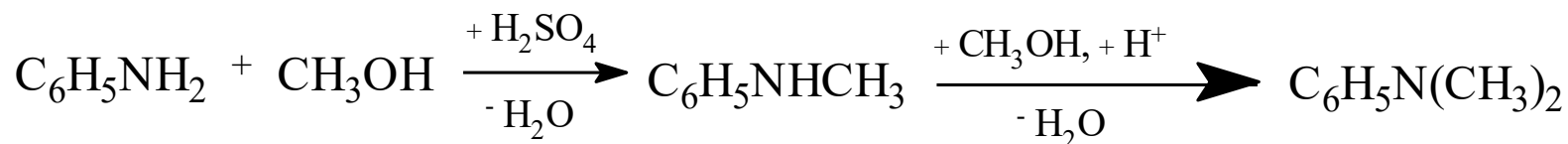
Inne przykłady N-alkilowania:



☐ Alkoholami lub fenolami

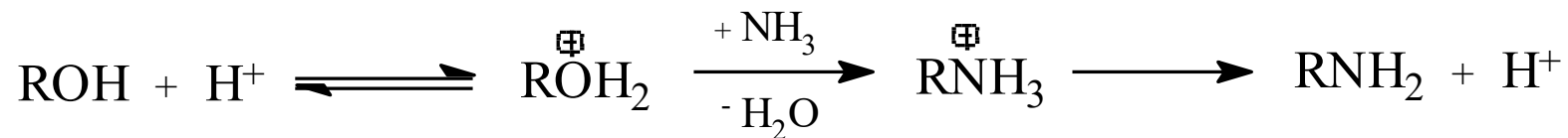


W większości przypadków reakcje alkoholi z NH_3 wymagają użycia katalizatora, np. H_2SO_4 ,

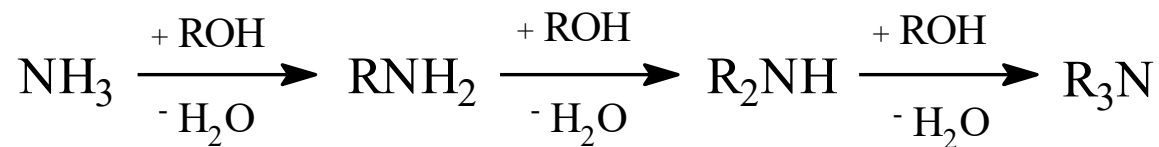


Największe znaczenie w przemyśle mają kwaśne katalizatory heterogeniczne: Al_2O_3 , glinokrzemiany, fosforany glinu, amonu.

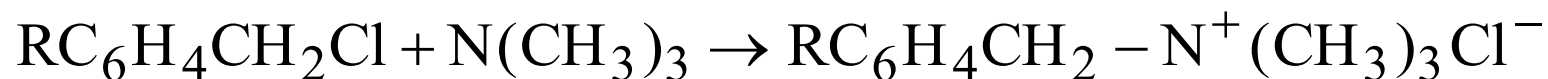
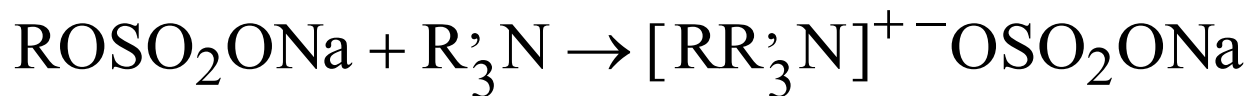
Katalizatory heterogeniczne są aktywne w fazie gazowej w 350-450°C.



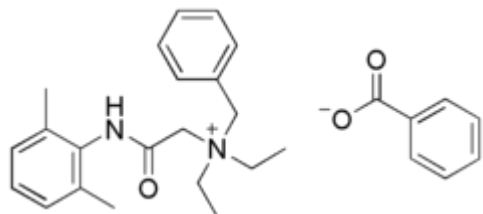
Reakcje uboczne



Inne przykłady N-alkilowania:

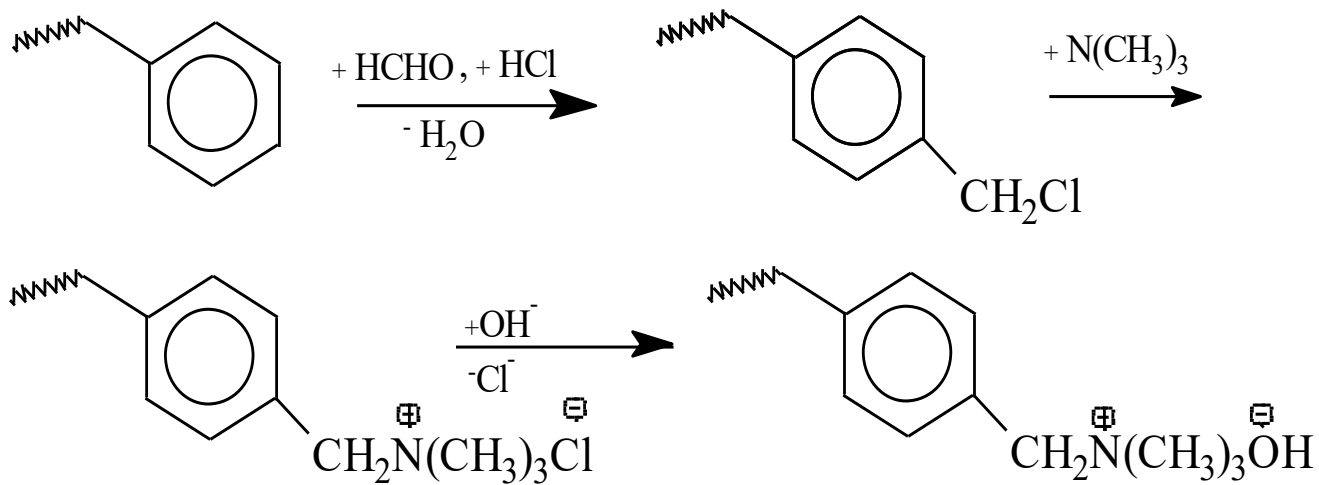


Związki amoniowe charakteryzują się właściwościami inhibitującymi korozję oraz posiadają własności bakteriobójcze i konserwujące.

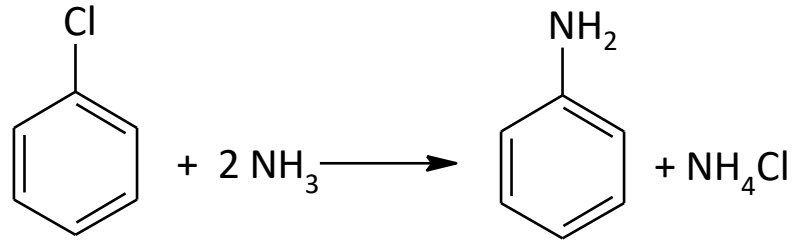


Benzoates denatonium – uznawany za najbardziej gorzką substancję ze wszystkich znanych.

☐ Żywice jonowymienne (anionity)



Amonoliza chlorobenzenu

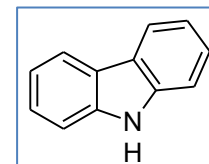
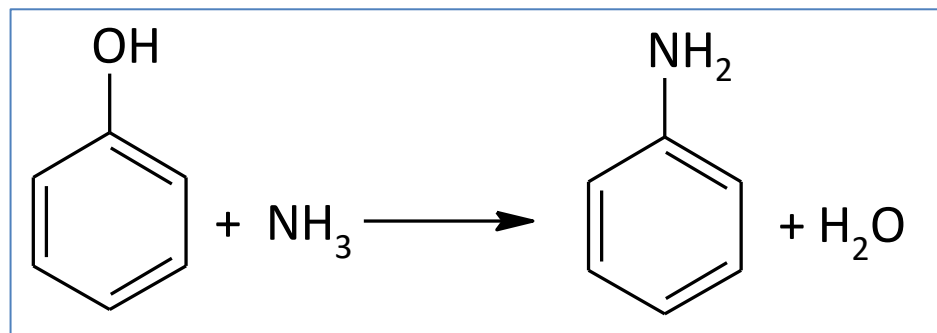


- ❑ temperatura 180-220°C,
- ❑ ciśnienie 6-7,5 MPa
- ❑ katalizator *Niewlanda* – Cu2Cl2 i NH4Cl.
- ❑ Selektywność do aniliny 91%.

Proces realizowany w kilku instalacjach w Hiszpanii.

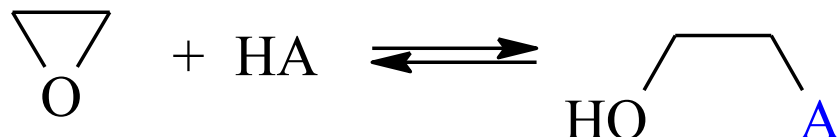
Amonoliza fenolu (proces *Halcon/Scientific Design*):

- ❑ NH_3 :fenol=20:1
- ❑ faza gazowa,
- ❑ temperatura 400-425°C,
- ❑ ciśnienie 20 MPa,
- ❑ reaktor adyabatyczny z nieruchomym złożem katalizatora.
- ❑ Katalizator - glinokrzemiany (również zeolity), a także mieszaniny tlenków Mg, B, Al i Ti z dodatkiem kokatalizatorów, jakim mogą być związki Ce, V lub W.
- ❑ Przy 98% konwersji fenolu, selektywność do aniliny 87-90%.
- ❑ Główne produkty uboczne - difenyloamina i karbazol.



W ten sposób otrzymuje się anilinę w Japonii (*Mitsui Petrochemical*) oraz w USA (*USSteel, Sunoco*).

β -Oksyalkilowanie i inne procesy na bazie α -tlenków



gdzie: A: OH, SH, NH₂, NR₂, X=halogen

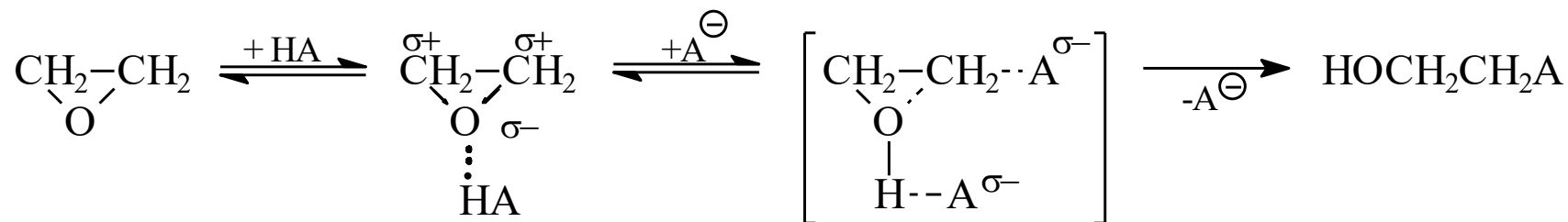
Substraty: H₂O, ROH, ArOH, H₂S, HCN, RCOOH, inne

Produkty: glikole, poliglikole, eteroalkohole, etanoloaminy, niejonowe związki powierzchniowo-czynnych, itp.

Katalizatory: bardzo różnicowane

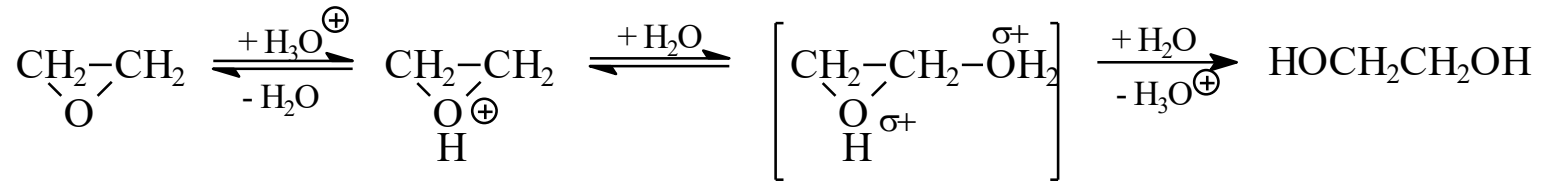
Kataliza nukleofilowa:

Mechanizm



Reakcja niekatalityczna i katalizowana nukleofilem zachodzi według takiego samego mechanizmu.

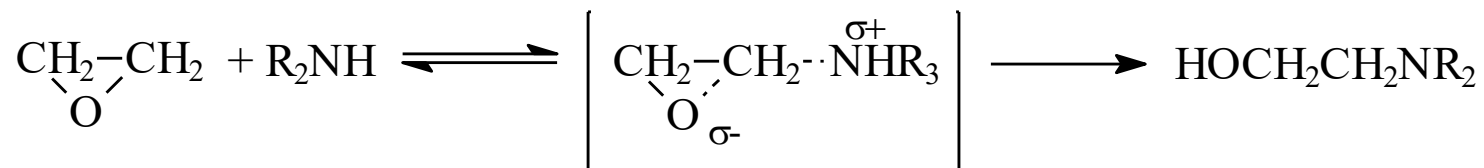
Kataliza kwasami protonowymi



Kataliza kwasami protonowymi jest efektywna tylko w silnie polarnych układach (woda, niższe alkohole).

W środowisku słabopolarnym efektywnymi katalizatorami są kwasy aprotonowe (SnCl_4 , BF_3) lub niekiedy heterogeniczne kontakty o kwaśnym charakterze (np. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HF}$). Reakcję prowadzi się wówczas w zakresie temperatury odpowiednio 20-40 i 100-150°C.

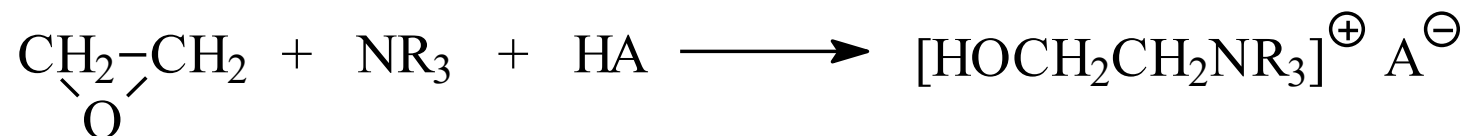
Reakcja z NH₃ i aminami



Otwarcie pierścienia bez pomocy elektrofila!?

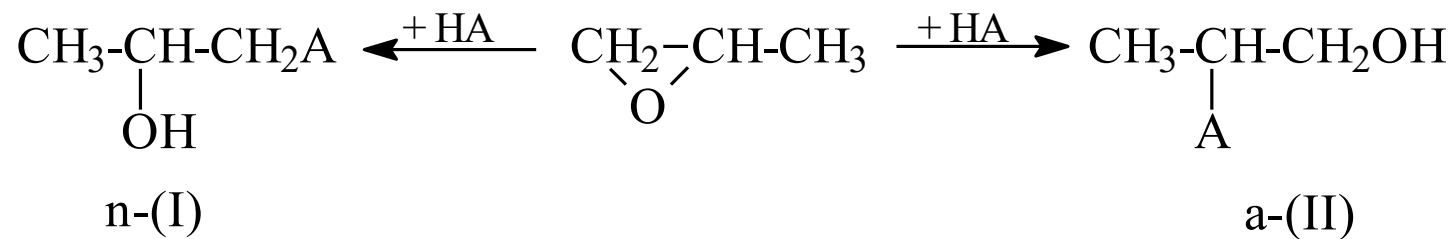
Jeśli w środowisku jest obecna woda lub inna substancja z ruchliwymi atomami wodoru, również ona będzie aktywować pierścień epoksydowy i obserwuje się wówczas przyspieszenie reakcji (40-100°C).

Kataliza trzeciorzędowymi aminami

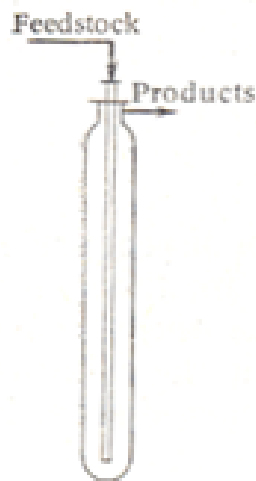


Addukty tworzące się w powyższej reakcji ze względu na duży rozmiar kationu i lepszą ich rozpuszczalność w słabopolarnych rozpuszczalnikach okazują się bardzo efektywnymi katalizatorami w porównaniu ze związkami metali alkalicznych.

Niesymetryczne pochodne tlenku etylenu:



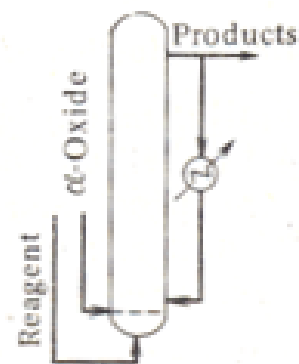
Węzły reakcyjne dla procesów oksyalkilowania



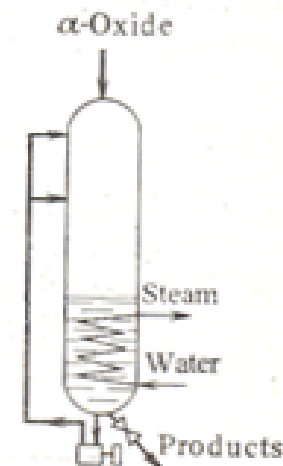
reaktor
adiabatyczny



reaktor
płaszczowo rurowy



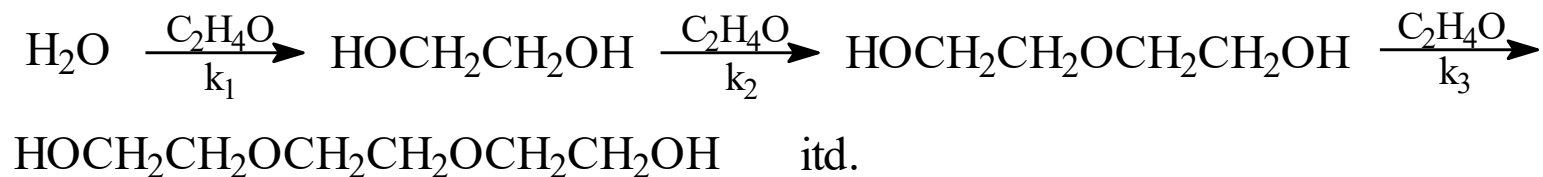
reaktor
zbiornikowy
z chłodzeniem zewnętrznym



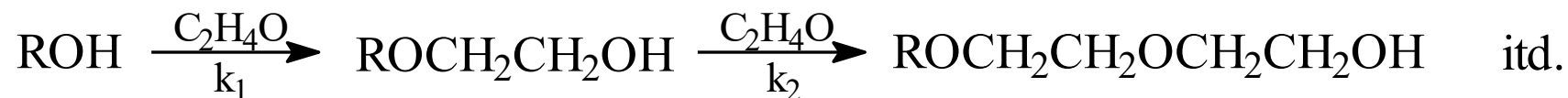
reaktor
zbiornikowy z
chłodzeniem
oraz rozpraszaniem
(spray) fazy ciekłej
(dla syntezy
niejonowych
surfaktantów)

Zastosowanie produktów β -oksyalkilenowania:

☐ Glikol etylenowy i inne pochodne



□ Monoalkilowe etery glikoli etylenowych

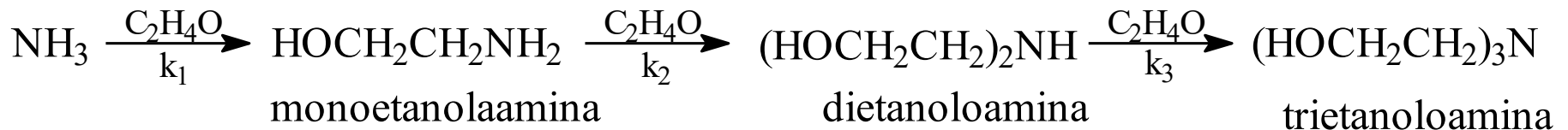


celosolwy

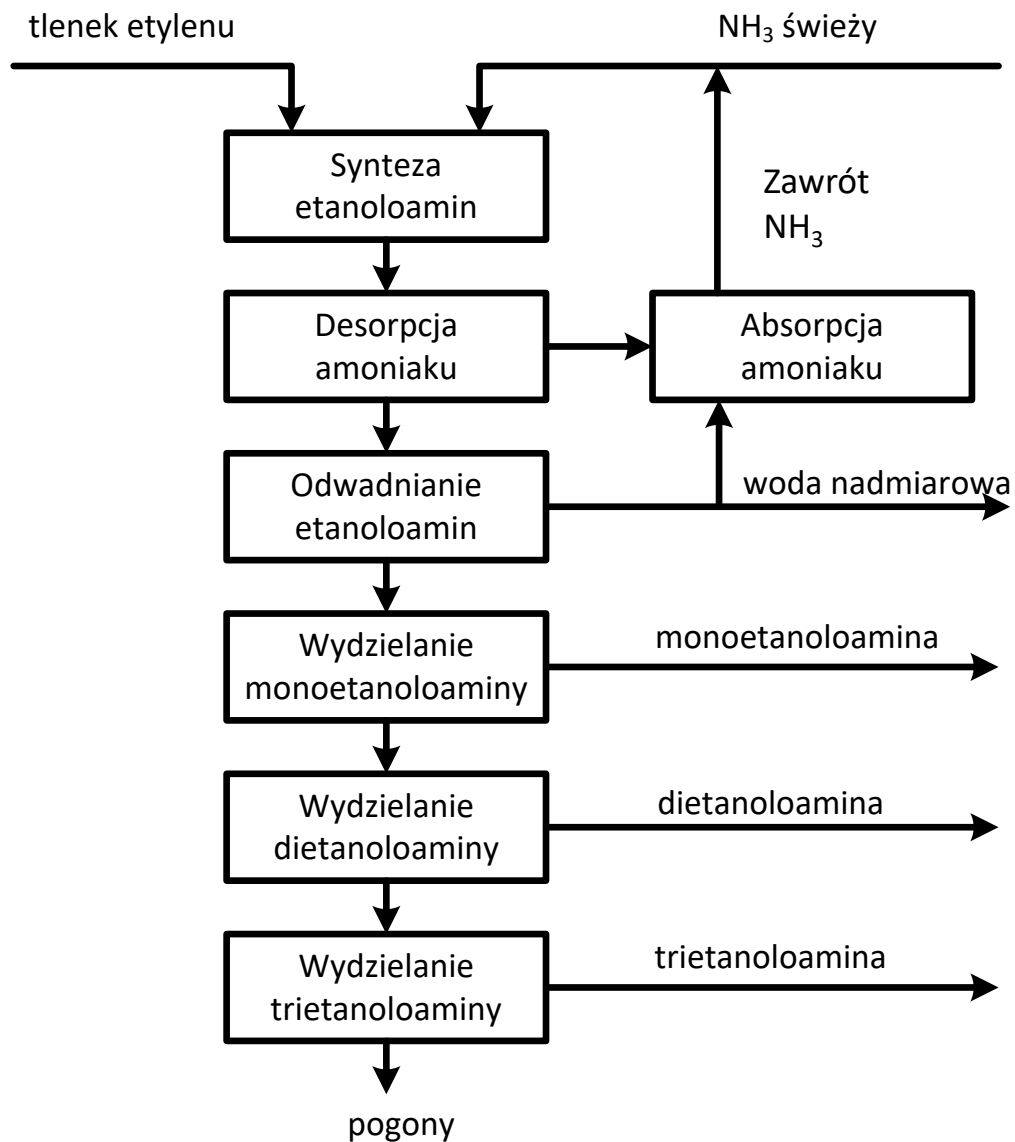


$\text{R}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$,
gdzie $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_4\text{H}_9, n=1,2,3\dots$

□ Etanoloaminy

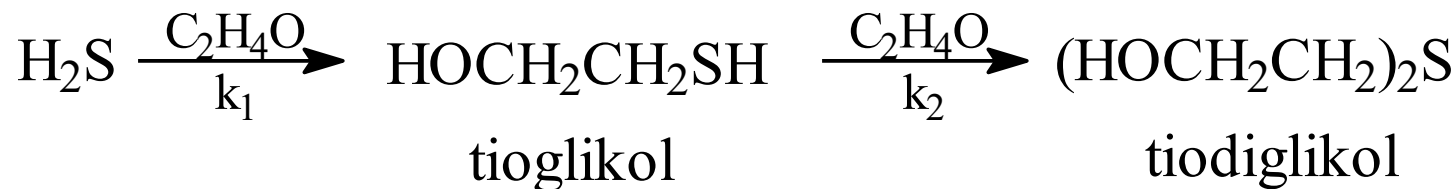


- reakcja w 25 % wodnym roztworze amoniaku
- trójstopniowy reaktor przepływowy
- stosunek NH_3 :tlenek etylenu=6:1÷5:1
- temperatura do 40°C
- ciśnienie do 0,15 MPa



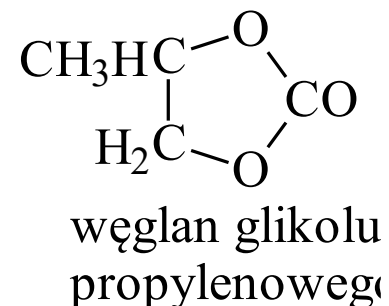
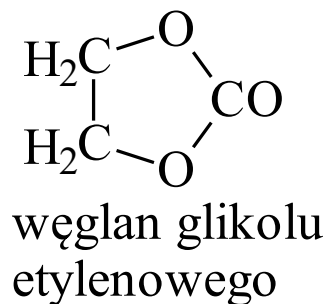
Schemat blokowy otrzymywania etanoloamin

□ Tioglikole



□ Glikol propylenowy i glikole polipropylenowe

□ Estry glikoli



Oksyetylenowane alkohole tłuszczowe



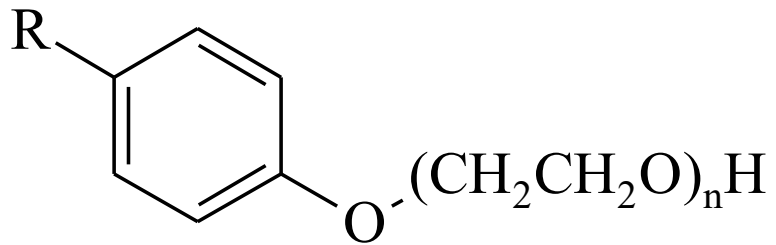
- ❑ Najczęściej stosowane alkohole tłuszczowe: laurylowy (C12), cetylowy (C16), stearylowy (C18), często jako mieszanina C₁₂-C₁₆.
- ❑ Czynniki alkoksylujący - tlenek etylenu, czasami z dodatkiem ok. 5-10% tlenku propylenu.
- ❑ Pochodne zawierające n=6-10 stosowane są jako detergenty, zaś n > 10 jako czynniki dyspergujące mydła, środki zwilżające i emulgatory.

Proces etoksylowania:

- ❑ pod zwiększonym ciśnieniem, temperatura 130°C,
- ❑ KOH lub NaOH jako katalizatory.
- ❑ Reaktor zasilany jest azotem i tlenkiem etylenu, którego szybkość podawania determinowana jest przebiegiem reakcji.

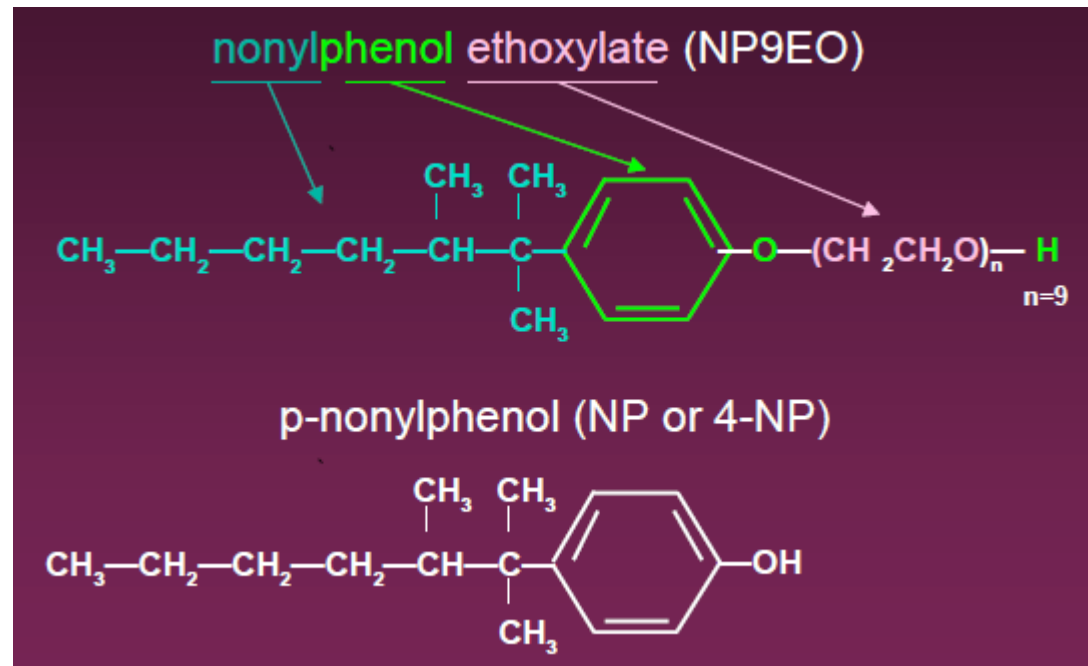
Oksyetylenowane alkilofenole

Produkowane od 1940 r.

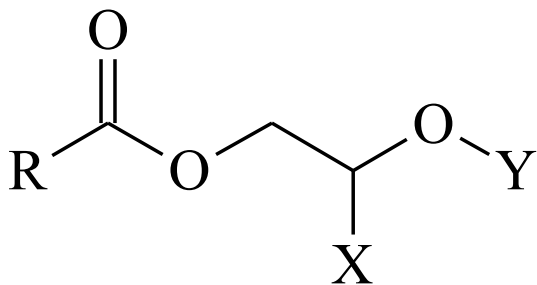


- ❑ od 3 do 6 grup etoksyłowych, są praktycznie nierozpuszczalne w wodzie,
- ❑ od 7 do 15 grup etoksyłowych – stosowane jako detergenty w środkach piorących,
- ❑ a powyżej 15 wykazują bardzo dobre właściwości zwilżające.

Najpopularniejsze alkilofenole to **nonylofenol**, oktylo- i dodecylofenol.



Oksyetylenowane estry kwasów tłuszczowych



Y = H lub COR

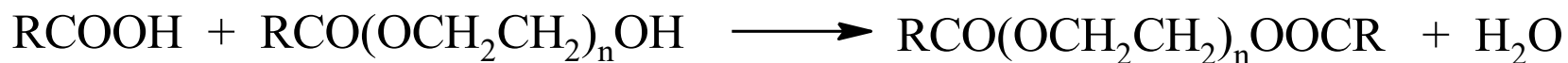
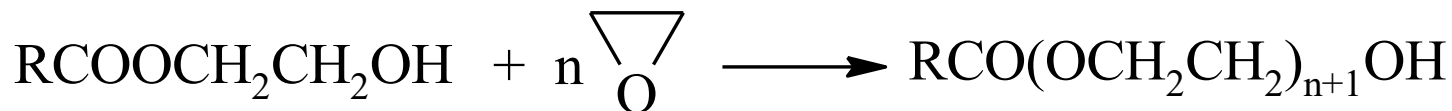
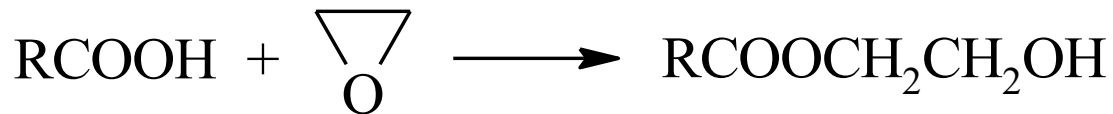
X = H – estry glikolu etylenowego

X = CH₃ – estry glikolu propylenowego,

R – reszta alkilowa kwasu tłuszczowego lub innego naturalnego kwasu, np. abietynowego

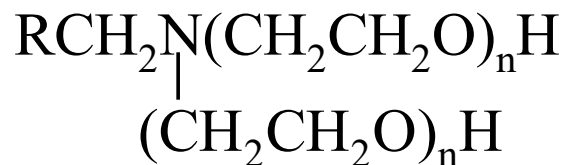
C₁₉H₂₉COOH

Należą do najtańszych niejonowych ZPC, lecz nie należą do najlepszych detergentów, nie tworzą piany, nie można ich stosować w środowisku alkalicznym (hydroliza).



Stosunek wolnego poliglikolu etylenowego do monoestru i diestru wynosi: 1:2:1

Oksyetylenowane aminy tłuszczowe



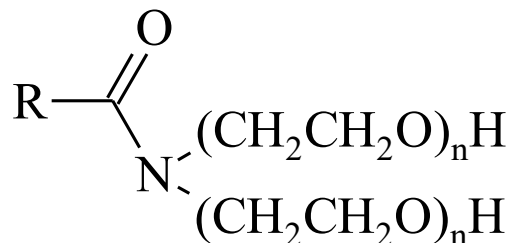
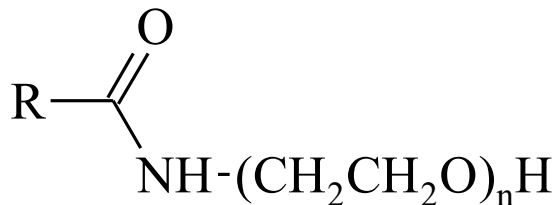
- ❑ Pierwszy etap – reakcja aminy z TE do monoetanolaminy (ew. dietanolaminy) bez udziału katalizatora, w temp. 120°C.
- ❑ Przyłączenie kolejnych grup etoksyłowych katalizowane KOH lub NaOH w temperaturze 150°C.

Powstają w reakcjach odpowiednich amin tłuszczowych lub ich mieszanin (wytwarzanych np. na bazie oleju kokosowego) z tlenkiem etylenu.

Aminy tłuszczowe należą do surfaktantów niejonowych, ale w roztworach kwaśnych zachowują się jak surfaktanty kationowe.

Najlepsze z lauryloaminy (C12), dłuższy łańcuch utrudnia rozpuszczalność tych związków w wodzie.

Oksyetylenowane amidy kwasów tłuszczowych



Proces prowadzony jest w temp. 150°C

Koprodukty:

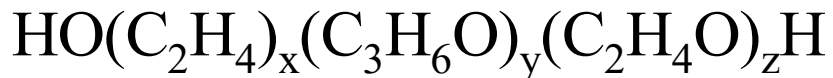
- Mydło aminowe – RCOO^-
 $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
- Aminoester – $\text{RCOOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$,
- Amidoester - $\text{RCOOCH}_2\text{CH}_2\text{NHOCR}$

Przykładowy skład kompozycji po reakcji

Kompozycja	%
Dietanoloamid $\text{RCONH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	55
Aminoester $\text{RCOOCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	10
Wolna dietanoloamina	22
Mydło kwasu tłuszczowego i dietanoloaminy	10
Amidoester $\text{RCOOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{COR})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1
Woda	2

Pluroniki (synperoniki)

Pluroniki - polimery kondensacyjne glikoli polipropylenowych z glikolami polioksyetylenowymi



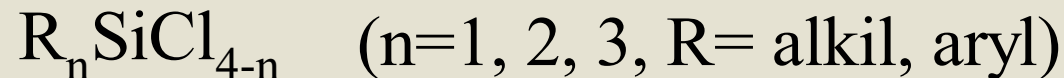
y – minimum 15,
x+z – stanowi od 20 do 90 % masy całej cząsteczki

Proces tworzenia polioli jest zwykle prowadzony w tym samym reaktorze, co proces etoksylacji.

- I etap – rozpuszczenie NaOH w glikolu propylenowym i podgrzanie do 120°C,
- II etap – wprowadzenie tlenku propylenu, tak szybko aby reagenty zdążyły przereagować osiągając odpowiedni ciężar cząsteczkowy w temp. 120°C,
- III etap – wprowadzenie tlenku etylenu w tej samej temperaturze – musi być kontrolowane, gdyż zbyt szybkie wprowadzenie prowadzi do wytworzenia glikolu polietylenowego,
- IV – neutralizacja, zwykle kwasem fosforowym, filtrowanie i chłodzenie.

Istotne parametry procesu: kontrola temperatury i odpowiednie mieszanie.

Si-alkilowanie



surowce do produkcji materiałów/polimerów krzemoorganicznych

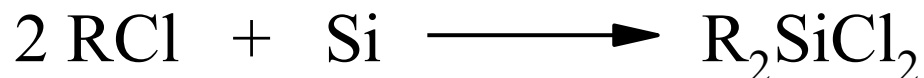
Najczęściej wykorzystuje się dialkilo- lub alkiloarylodichlorosilany o wzorze R_2SiCl_2 ,

Synteza alkoksyalosilanów

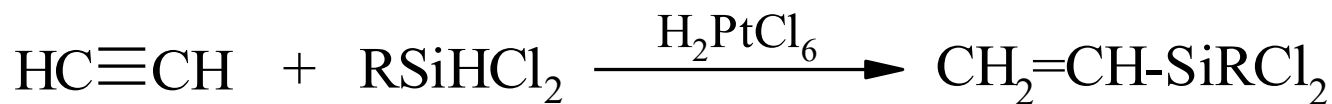
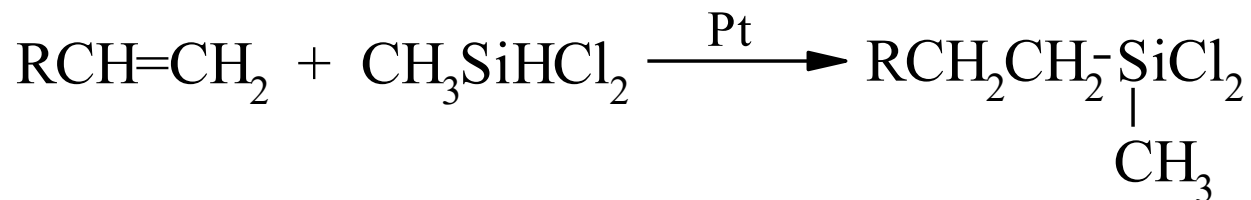
Metoda Grignard`a z wykorzystaniem związków magnezoorganicznych

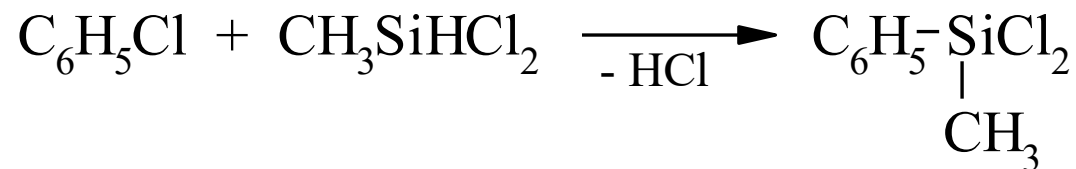
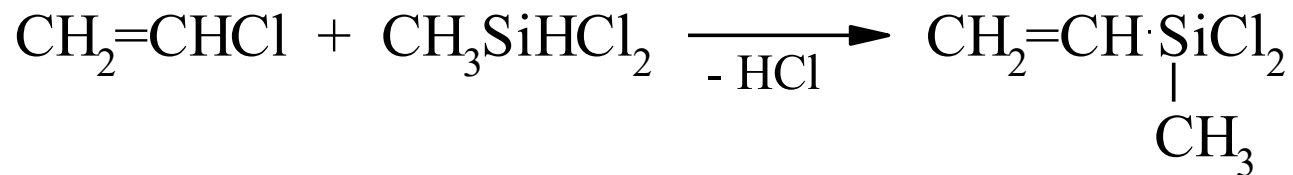
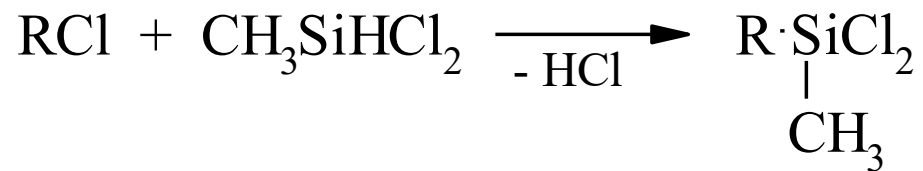


Alkilowanie metodą Müller-Rochowa (bezpośrednia, odkryta przez Rochowa w 1945)



Inne metody syntezy chloroalkilosilanów





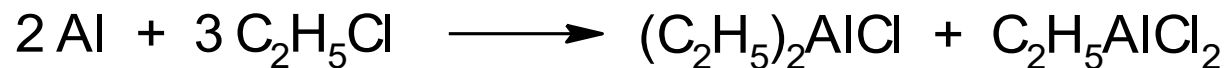
Zastosowanie chloroalkilosilanów

Głównie do produkcji silikonów, tj. polisiloksanów.

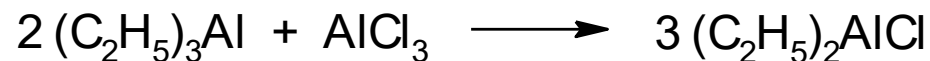
W zależności od masy cząsteczki, budowy łańcucha siloksanowego i rodzaju podstawników silikonny są stosowane jako żywice, kauczuki, oleje i smary.

Al-Alkilowanie

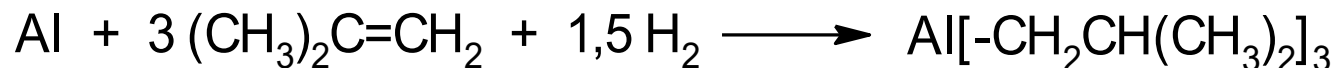
- z chloropochodnych, np. z chloroetanu i aktywowanego pyłu glinowego w obojętnym rozpuszczalniku, np.



- dysproporcjonowanie bezwodnego chlorku glinu z trietyloglinem w temperaturze 50-60°C w benzenie.



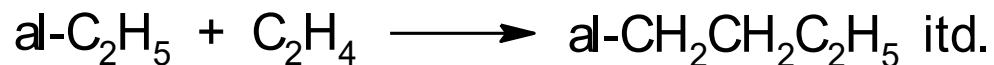
- synteza w reakcji metalicznego glinu z olefinami (odkryta przez Zieglera w 1955 r.)



Izobuten reaguje najłatwiej

- Reakcja w benzynie w temperaturze 140-150°C,
- pod ciśnieniem 4-6 MPa

Z etylenem zachodzi polireakcja



Dwuetapowa synteza trietyloglinu – wariant I

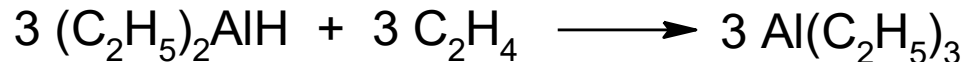


Dwuetapowa synteza trietyloglinu – wariant II

- reakcja glinu z cyrkulowanym trietyloglinem i wodorem w temp. 100-140°C, pod ciśnieniem 2-5 MPa.



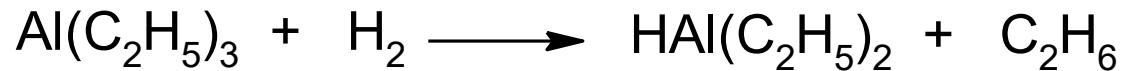
- reakcja wodorku z etylenem w T=60-70°C, przy p=2 MPa



Produkty uboczne:

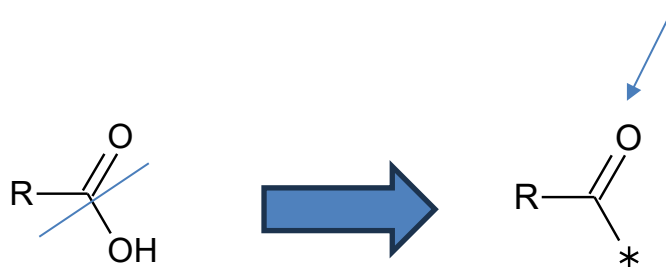
- ☐ alkoksylany glinu, np. Al(OR)_3 ,
- ☐ parafiny

☐ produkty rozkładu



Acylowanie (acylacja)

wprowadzenie do cząsteczki związku organicznego grupy acylowej



Grupa acylowa może zastąpić w związku organicznym atom wodoru połączony z atomem C, N lub O (odpowiednio C-, O- i N-acylowanie).

Typy acylowania

(wg związków poddawanych acylacji)

- C-acylowanie - acylowanie związków aromatycznych w pierścieniu benzenowym - produktami są ketony,
- N-acylowanie - dotyczy związków zawierających grupy NH_2 (aminy alifatyczne i aromatyczne, amidy) - produktami są amidy lub imidy,
- acylowanie układów heterocyklicznych,
- O-acylowanie - acylacji poddaje się związki zawierające grupy OH (alkohole lub fenole) - produktami są estry (omówione przy estryfikacji).

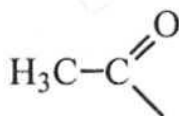
(wg charakteru czynnika acylującego)

- przy użyciu kwasu nieorganicznego (np. sulfonowanie, nitrowanie) (omawiane oddzielnie)
- przy użyciu kwasu organicznego (wprowadzenie podstawnika RCO, ArCO).

Cele acylowania:

- otrzymanie określonego produktu końcowego
- zabezpieczenie pewnych grup funkcyjnych (NH_2 , OH) wrażliwych na działanie niektórych reagentów (głównie acetylowanie); po acetylowaniu przeprowadza się deacetylację poprzez hydrolizę w wodnym roztworze kwasów lub zasad.

Największe znaczenie przemysłowe ma acetylowanie, czyli wprowadzenie ugrupowania acetylowego



Czynniki acylujące:

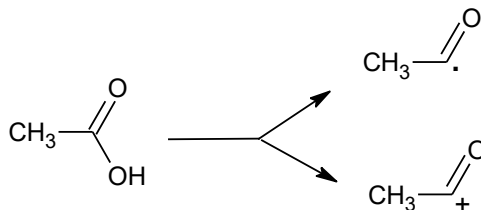
- chlorki kwasowe - reakcja zachodzi ilościowo w temperaturze pokojowej, ma burzliwy przebieg na skutek wydzielania się gazowego HCl (aby zapobiec niekorzystnym procesom chlorowania cząsteczek, stosuje się trzeciorzędową aminę jako czynnik wiążący HCl),
- bezwodniki kwasowe - reakcja wymaga podwyższonej temperatury i dłuższego czasu, może być przyspieszana przez obecność odpowiedniego katalizatora (kwasu, aminy III rz.,
- kwasy organiczne - stosuje się, gdy acylowanie zachodzi łatwo, lecz reakcja wymaga wielogodzinnego ogrzewania,
- estry
- keteny

Cechy procesów acylowania:

- ❑ reakcja egzotermiczna, wymaga sprawnego chłodzenia i mieszania,
- ❑ ze względu na agresywność czynników acylujących, aparatura musi być wykonana ze stali kwasoodpornej lub szkła.

Mechanizmy acylowania:

- ❑ rodnikowy
- ❑ jonowego.

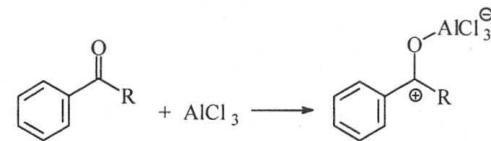
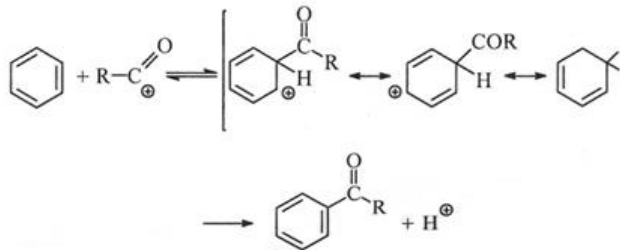


Rodnik acylowy
(światło,
temperatura)

Kation acylowy
(środowisko polarne,
podstawienie
elektrofilowe)

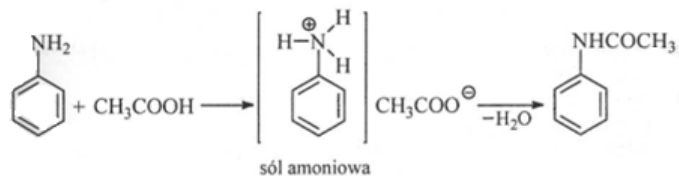
C-acylowanie

- ❑ Acylowanie węglowodorów aromatycznych
- ❑ Czynniki acylujące - chlorki lub bezwodniki kwasowe w obecności katalizatora
 - kwasu Lewisa (związki wykazujące lukę elektronową, np. AlCl_3).
- ❑ wymagane całkowicie bezwodne środowisko **i stechiometryczna ilość kwasu Lewisa.**

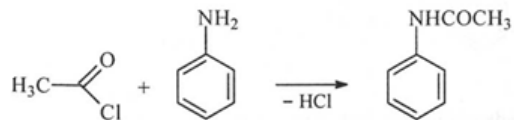


N-acylowanie

- ❑ acylowanie amin I i II-rzędowych do odpowiednich amidów
- ❑ można prowadzić za pomocą kwasu organicznego, chlorku kwasowego lub bezwodnika kwasowego

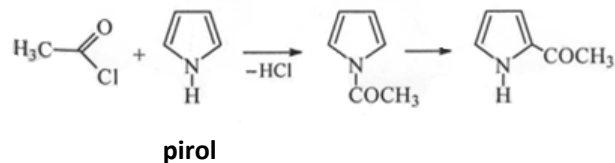


Początkowo następuje zobojętnienie i tworzy się sól amoniowa, a następnie dehydratacja.



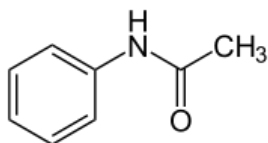
Acylowanie związków heterocyklicznych

- ❑ układy heterocykliczne acyluje się zwykle chlorkami kwasowymi.
- ❑ stosuje się wysoką temperaturę i pirydynę, jako środek wiążący chlorowodór.

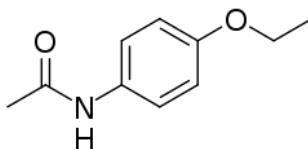


Przykłady O i N-acylowania w przemyśle farmaceutycznym

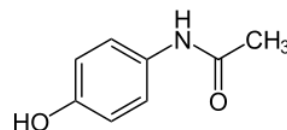
☐ Leki przeciwbólowe, przeciwzapalne (acylowanie bezwodnikiem octowym)



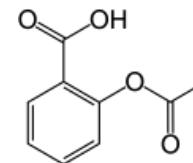
acetanilid



fenacetyna



paracetamol



aspiryna