

10-дәріс. Тақырыбы: Алкилдеу процестері

Жоспар:

1. Көміртек атомы арқылы алкилдеу.

Хош иісті қосылыстардың алкилденуінің химиясы және теориялық негіздері.

Хош иісті көмірсутектерді, фенолдарды, парафиндерді алкилдеу технологиясы.

2. Оттегі және күкірт атомдары арқылы алкилдеу. О-алкилдеу, S-алкилдеу.

3. N-атомы арқылы алкилдеу. N-алкилдеу. Хлор туындыларынан аминдердің синтезі. Спирттерден аминдердің синтезі.

Винилдеу. Өтпелі металл тұздарымен катализделген винилдеу. Сілтілік катализденген винилдеу

Алкилдеу дегеніміз органикалық және бірқатар бейорганикалық заттар молекуласына алкил топтарын енгізу процесі болып табылады.

Бұл реакциялардың ароматты қосылыстар ядросында, изопарафиндерде, көптеген меркаптандар мен сульфидтерде, қарапайым эфирлі байланыстарда, элемент- және металлорганикалық қосылыстарда, α -оксидтер мен ацетилендерді өңдеу өнімдерінде заттарды алкилденгендер синтезі үшін үлкен практикалық маңызы бар. Алкилдеу процесі көбінесе мономерлер, жуғыш заттар өндірісінде аралық сатысы болып табылады.

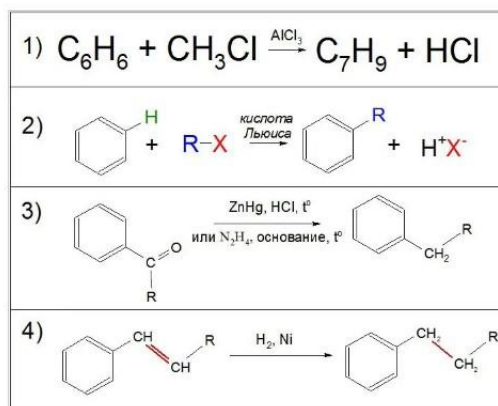
Алкилдеудің көптеген өнімдері үлкен масштабта жүргізіледі. Себебі АҚШ жыл сайын шамамен 4 млн. т этилбензол, 1,6 млн. т изопропилбензол, 0,4 млн. т жоғары алкилбензолдар, 4 млн. т жоғары гликолдер мен өзге де алкиленоксид өңдеудің өнімдерін, шамамен 30 млн. т изопарафинді алкилат, шамамен 1 млн. т трет-бутилметил эфирін синтездейді.

Аренді алкилдеу процестері.

Фридель-Крафтс реакциясының ең танымал мысалы - метилхлоридтің (CH_3Cl) бензолмен (C_6H_6) әрекеттесуі, алюминий хлориді (AlCl_3) қатысында, бұл жерде өнім толуол (C_7H_8). Бұл реакцияны 1877 жылы екі ғалым – Чарльз Фридель мен Джеймс Крафтс ашқан. Ол кейіннен алкиларендерді өнеркәсіптік өндіру үшін маңызды құрамдастардың біріне айналды.

Негізгі синтез бензолдың және оның гомологтарының Льюис қышқылдары деп аталатын кез келген алкилгалогенидтермен әрекеттесуі. Реакция әрқашан бір принцип бойынша жүреді. Осының туындылары органикалық химияда спирт пен бейорганикалық қышқылдың, көмір ионының және хош иісті сақинаның әрекеттесуі арқылы алкилбензолдарды алу болды.

Екінші әдіс – мырыш амальгамы (ZnHg) қатысында әртүрлі ароматты кетондардың бүйірлік тізбегін тұз қышқылымен (HCl) немесе гидразинмен (N_2H_2) түрлендіру.



Екі реакция да тотықсыздандырғыш сипатта: біріншісі Клемменс реакциясы, екіншісі Кижнер-Вольф реакциясы деп аталады.

Сонымен қатар бүйірлік тізбекте қанықпаған байланыстар болса, оларды сутегі газының қатысуымен никель катализаторында (Ni) реакция арқылы азайтуға болады.

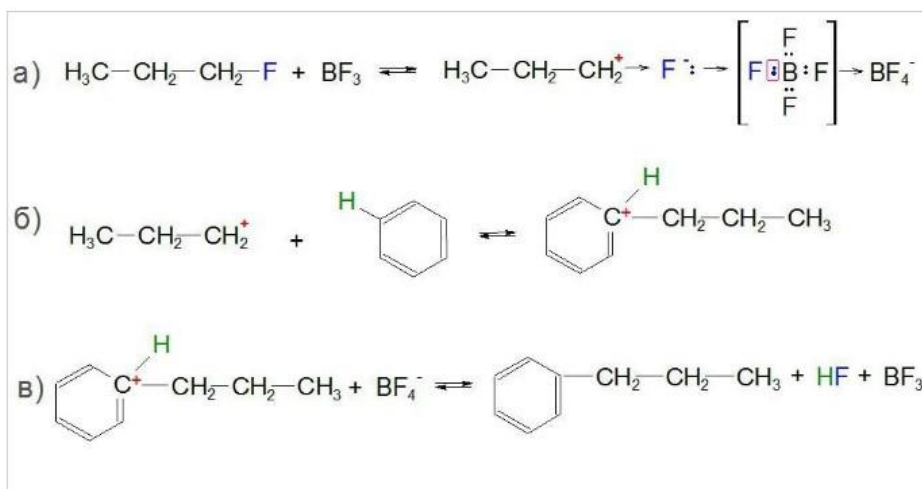
Реакция механизмдері

Әдебиеттер реакцияның екі мүмкін әдісін сипаттайды және олардың екеуі де электрофильді алмастыру принципін ұстанады. Айырмашылық тек электрофилдің табиғатында: бірінші жағдайда, бұл донорға сәйкес Льюис қышқылына галоген ионының қосылуы нәтижесінде түзілетін алкилкарбоний ионы, ал екінші жағдайда ол барлық қатысушы реагенттер арасында бірдей әдіс бойынша ішкі кешеннің бір сатылы құрылуы. Әрбір опция төменде егжей-тегжейлі берілген.

Карбоний ионын түзу реакциясы

Бұл механизм синтездің 3 сатысында өтуін қамтиды, мұнда Льюис қышқылдары, мысалы $AlCl_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$, $FeCl_3$, BF_3 , HF процесс катализаторлары ретінде әрекет етеді.

Әдеттегі Фридел-Крафтс реакциясын ескере отырып, бензол мен 1-фторпропан (C_3H_7F) арасындағы өзара әрекеттесу бор трифториді BF_3 қатысуымен катализатор ретінде таңдалды.



Процестің бірінші қадамында C_3H_7F BF_3 әрекеттеседі, донор-акцептор принципі бойынша галоген ионын қосу. Сыртқы энергетикалық деңгейде бордың бос жасушасы (акцепторы) бар, оны фтор бөлінбеген жұп

электрондармен (донор) алады. Осы қосудың арқасында 1-фторпропандағы галоген F-мен қатар тұрған көміртегі атомы C оң заряд алып, өте реактивті пропи́л-карбоний ионына айналады. Бұл иондардың бұл қасиеті біріншілік → екіншілік → үшінші реттік қатарда артады, сондықтан алкилдену реакциясы өнімдеріндегі жағдайларға байланысты бүйірлік тізбек тиімдірек орынға қайта орналасуы мүмкін.

Одан әрі, алынған карбокатион бензолмен әрекеттеседі және көміртегі мен сутегі атомдарының байланыс орнында қосылып, электрон тығыздығын ароматты сақинаның C-ге ауыстырады.

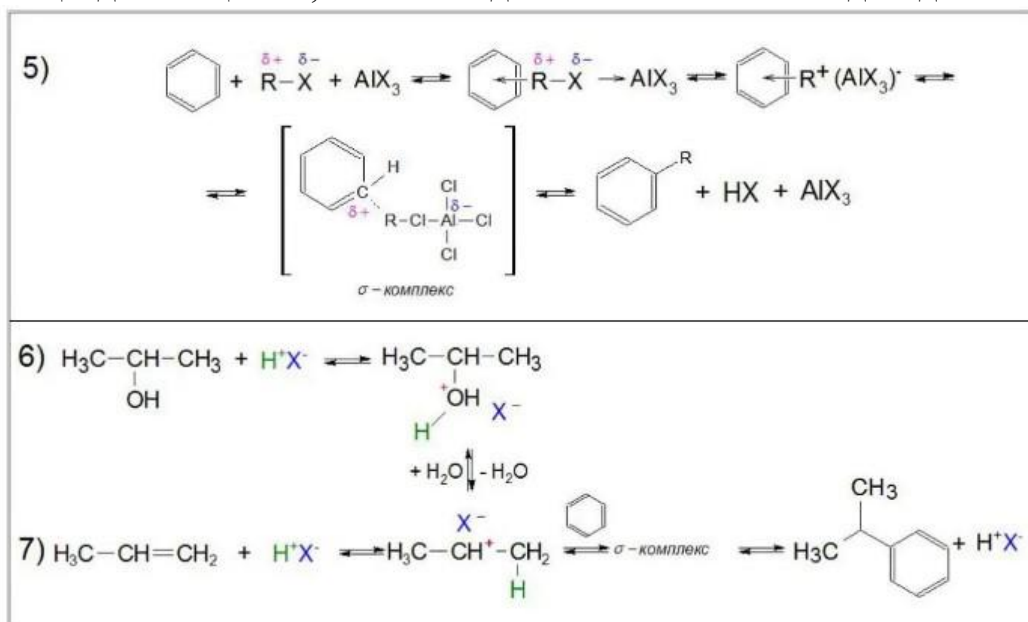
Үшінші кезеңде алынған бөлшек иондалған Льюис қышқылымен әрекеттеседі, онда H атомы ареннен бөлініп, бөлінген F-ге фторид сутегінің HF түзілуімен қосылады, ал реакция өнімдері пропи́лбензол, изопропилбензол және тотықсыздандырылған BF₃ болады.

Ішкі кешен құру үшін синтез

Реакция механизмі аралық жалпы кешеннің түзілуін қамтиды, мұнда бір сатыда алкил тобы галогеннен ароматты сақинаға, ал галогеннен Льюис қышқылына ауысады, алкилбензолға, минералды қосылысқа және тотықсыздандырылған катализаторға ыдырайтын иондар жұбын жасайды.

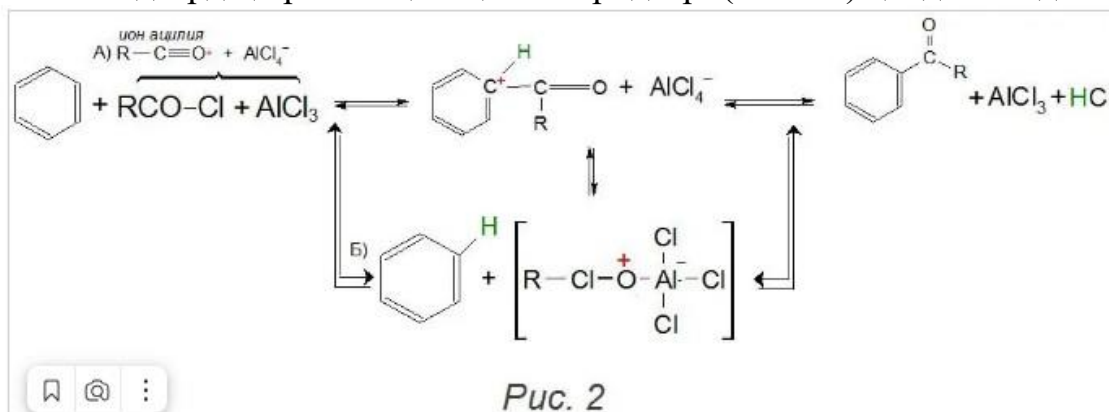
Туынды реакциялардың түрлері

Фридель-Крафтстың бензол және оның гомологтары үшін минералды қышқылдар қатысуымен спирттермен реакциясы бірдей механизмдер бойынша жүреді. Бұл жағдайда сутегі атомы гидроксид ионына қосылып, үзіліп, су молекуласын құрайды. Алынған карбоний ионы H-мен байланысқан жерінде ароматты сақинадағы көміртегімен байланысады. Бұл атом бөлініп, қышқыл қалдығын қосып, нәтижесінде алкилбензол синтезделеді.



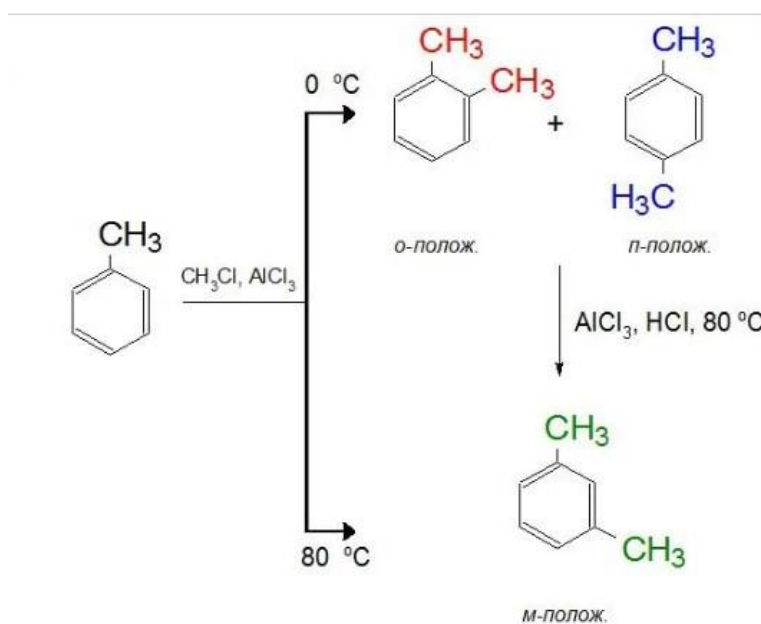
Қанықпаған көмірсутектерде бөлінген сутегі қос байланыс орнында көтеріліп, қышқыл қалдығымен байланысты бірдей карбокатионды түзеді. Алкеннің гидрогенизациясы ең қолайлы құрылымды құрайтын көміртек атомының жанында жүреді. Содан кейін реакция алдыңғы жағдайдағыдай жүреді.

Синтездердің туындыларының бірі де Фридель-Крафтс ацилдену реакциясы болып табылады, мұнда хош иісті кетондарды түзу үшін алкилгалогенидтердің орнына қышқыл хлоридтері (RCOCl) қолданылады.



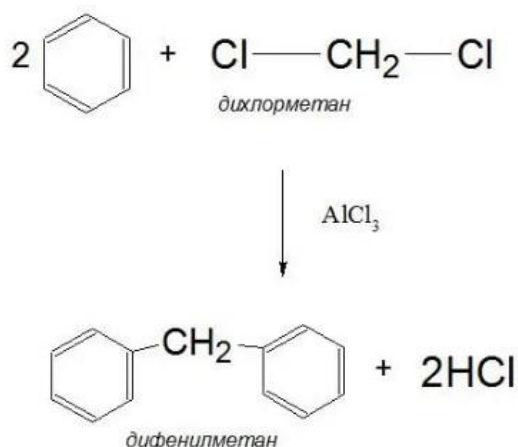
Екі немесе одан да көп алкил қалдықтарын қосу

Фридель-Крафтс реакциясындағы бензол 2-ден 6-ға дейін алмастырғыш қосуы мүмкін. Айта кету керек, әр уақытта әрекеттесу жылдамырақ болады, өйткені хош иісті сақинадағы байланыс алғашқы кезде әлсірейді. синтез. Полиалкилбензолдардың түзілу процесі бір реакция барысында жүзеге асырылуы мүмкін, сондықтан ароматты қосылыстардың артық мөлшері қажетті өнімнің өндірісін бақылау үшін қолданылады. Бұл әдісті пайдаланып, бензолдың және оның гомологтарының құрылымына бір уақытта бір топты енгізуге болады.



Фридел-Крафтс реакциясында толуол келесі алкил тобын оңай қосады, өйткені арен электрофильді алмастыруға қатысты белсендірілген. 0°C реакция өнімдерінде орто- және пара-ксилолдың тепе-теңдік қоспасы болады, ал температура 80°C -қа дейін көтерілгенде, негізінен тек мета-қосылыс синтезделеді. Бұл төменде сипатталатындай, қоспаның қыздырылуына байланысты белгілі бір позицияларды қалыптастырудың энергетикалық пайдасымен түсіндіріледі.

Бұл синтездің кеңеюі полигалоалкандардың негізгі механизм арқылы бірнеше хош иісті сақиналарды қосу мүмкіндігі болып табылады.



Органикалық химияда алкилбензол изомерлерінің қоспасының түзілуі екі себеппен түсіндіріледі. Біріншіден, жоғарыда айтылғандай, карбокацияның қалыптасуы кейде неғұрлым қолайлы қайта құруды қамтиды, соның арқасында әртүрлі өнім құрылымдары қалыптасады. Екіншіден, олардың сандық құрамы температуралық режиммен реттеледі (0 ° C-тан 80 ° C-қа дейін), яғни температураның жоғарылауымен белгілі бір құрылымның пайда болуының энергия шығынын өтеу үшін қол жеткізуге болады. изомерлердің бірінің жоғары шығымдылығы. Дәл осындай принцип диалкилбензолдардың түзілуіне де қатысты, мұнда орто- және пара-позициялар температураның жоғарылауымен мета-бағдарларға ауысады.

Электродефицитті орынбасарларды ароматты сақинаға енгізу әрі қарай орынбасу реакцияларына қатысты ареннің дезактивациясымен қатар жүреді. Мәселен, мысалы, алкилбензолдарға нитрон ионын қосқанда, синтез қиынырақ болады, өйткені ол азоттың сыртқы энергия деңгейінде бос ұяшықты толтыру үрдісіне байланысты электронның тығыздығын өзіне қарай тартады. Дәл осындай себептерге байланысты полинитрлену немесе, мысалы, полисульфонизация өте қатал жағдайларда жүреді, өйткені әрбір келесі синтезде хош иісті сақина реактивтілігін жоғалтады.

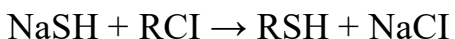
Сондықтан, хош иісті сақинада электродефицитті алмастырғыштар, әсіресе Льюис қышқылдарын байланыстыратын күшті негіздік қасиеттері бар (мысалы -NH₂) болса, Фридел–Крафтс синтезі жүрмейді. Бірақ, мысалы, галобензолдармен немесе хош иісті карбон қышқылдарымен реакциялар азырақ реактивті болса да, әдеттегі механизм бойынша жүреді.

Сондай-ақ процесте немесе өнімде көміртегі ионының қайта реттелуі маңызды сәт болып табылады, өйткені оған синтез жағдайлары, атап айтқанда, температура мен алкилirlенген заттың артық мөлшері көп әсер етеді.

О-крезолды және әсіресе 2,6-ксиленолды синтездеу мақсатында фенолды метанолмен алкилдеу тез қарқынмен дамиды. Соңғысы термопластикалық материал болып табылады, ол (оның негізіндегі композициялық пластиктер сияқты) 240 °C дейінгі температура диапазонында тұрақты физикалық қасиеттерге ие, жақсы диэлектрлік сипаттамаларға, қышқылдардың, сілтілердің, қыздырылған будың әсеріне төзімді.

Пластификаторлар мен антипирендер, улы химикаттар және басқа да физиологиялық белсенді заттар, бояғыштар өндірісінде қолданылады.

2. Оттек және күкірт атомдары бойынша алкилдеу:



Оттегі атомы арқылы алкилдеу (о-алкилдеу). Гидроксид тобының алкилденуін жүргізу үшін спирттер, күкірт қышқылы мен сульфокышқылдардың алкил эфирлері, алкил галогенидтері, шексіз қосылыстар қолданылуы мүмкін. Минералды қышқылдың қатысуымен алкогольдің әсерінен гидроксид тобын алкилдеу өте сирек қолданылады және негізінен нафталин мен антрацен сериясының алкокси туындыларын алу үшін қолданылады.

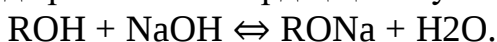
O, S және N атомдары арқылы алкилдеу қарапайым эфир байланысы бар қосылыстарды синтездеудің негізгі әдісі болып табылады, меркаптандар мен аминдер.

O-алкилдеу процестерінен практикалық маңызға ие мыналар болды:

1) спирттер мен фенолдарды хлор туындыларымен алкилдеу;

2) спирттерді олефиндермен алкилдеу.

O-хлор туындыларымен алкилдеу. Хлор туындыларының спирттермен өзара әрекеттесуі қайтымды және өте жоғары баяу процесс, сондықтан ол спирттерді немесе фенолдарды реактивті алкоғолаттарға немесе фенолаттарға айналдыратын сілтілердің қатысуымен жүзеге асырылады:



Реакция тепе-теңдігі соғұрлым оңға жылжиды, гидроксид туындысының қышқылдығы соғұрлым жоғары болады (фенолдар > гликольдер > моноатомды спирттер) және қоспадағы судың концентрациясы неғұрлым аз болса. Өйткені OH иондарының болуы хлор туындысының гидролизінің жанама процесінің дамуына әкеледі.

Механизмі бойынша бұл процесс хлор туындыларының сілтілі гидролизіне ұқсас.

Ол сондай-ақ хлор туындысының құрылымы мүмкіндік берген кезде дегидрохлорлаудың параллель реакциясымен бірге жүруі мүмкін.

Өнеркәсіпте о-алкилдеу шағын көлемде тиісті хлор туындыларынан бензил целлюлозасының этилдерін және сулы сілтімен алдын ала өңделген целлюлозаны алу үшін қолданылады.

O-алкилдеу реакциясы симметриялы емес эфирлерді және кейбір циклдік қосылыстарды синтездеу әдістеріне негізделген.

O-алкилдеу қарапайым эфир байланысы бар қосылыстар класын – гербицидтер болып табылатын хлорфеноксидтер қышқылдарының тұздарын синтездеу үшін қолданылады. Олардың барлығы тиісті фенолаттардың сулы ерітіндідегі натрий монохлоридатымен әрекеттесуі арқылы алынады. Ең маңыздысы-2,4-дихлорфеноксидтер қышқылының тұздары (2,4-Д препараты) және 2,4,5 трихлорфеноксидтер қышқылының тұздары (2,4,5-Т препараты).

Реактивті емес хлорбензолмен (арилдену) ұқсас реакциялар салыстырмалы түрде жұмсақ жағдайларда (200°-250° С) мыс немесе оның тұздарымен катализденген кезде ғана жүреді.

Осы жолмен дифенил эфирі, сондай-ақ жылу тасымалдағыштар, майлау материалдары және т. б. қызмет ететін $\text{C}_6\text{H}_5\text{-(OC}_6\text{H}_4\text{)}_n\text{-H}$ полифенил эфирлері алынады.

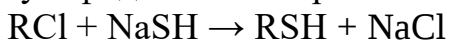
Технология бойынша бұл процестер хлор атомдарының алмастырылуымен хлор туындыларының гидролиз реакцияларына ұқсас. Суда ерімейтін хлор туындылары жағдайында реакция массасы гетерофазалық болып табылады, сондықтан оны араластыру арқылы эмульсиялау үлкен маңызға ие. Феноксиацет қышқылдарының тұздарын алу кезінде біртекті процесс жүреді, өйткені барлық реактивтер суда ериді. Хлор туындысының реактивтілігіне байланысты синтез 60...250 °С аралықта жүзеге асырылады, ал реакциялық массаны сұйық күйде ұстау үшін кейде жоғары қысым қажет. Мерзімді әдіспен процесс қыздыру және салқындату үшін араластырғыш пен көйлек бар кәдімгі автоклавта жүзеге асырылады.

Олефиндермен о-алкилдеу третбутилметил эфирін – мотор отындарының жоғары октанды компонентін синтездеу үшін өте маңызды. Ол метанол мен изобутеннен реакцияның қышқыл катализі кезінде алынады.

Реакция жылу шығарумен жүреді және қысым көтеріліп, температура төмендеген кезде оның тепе-теңдігі оңға қарай жылжиды. Бұл жағдайда шикізат ретінде тек бутadiен-1,3-тен босатылған бутен фракцияларын қолдануға болады, өйткені сипатталған жағдайларда нбутендер метанолмен реакция жасай алмайды.

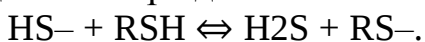
S-алкилдеу.

S-хлор туындыларымен алкилдеу. Хлор туындылары натрий гидросульфидімен RSH әрекеттескенде меркаптандар түзеді:



Реакция қайтымсыз және хлор туындыларының сілтілі гидролизіне өте ұқсас, бірақ айырмашылығы, HS^- ионы әлсіз негіз бола отырып, дегидрохлорлаудың жағымсыз реакцияларын тудырмайтын белсенді нуклеофильді агент болып табылады. Механизм бойынша ол бимолекулалық нуклеофильді алмастыру реакцияларына жатады.

Өндірілген меркаптандар күкіртсутекке қарағанда әлсіз болса да, қышқылдық қасиеттерге ие. Нәтижесінде олар гидросульфидпен алмасу реакциясына түседі:



RS^- -ионы хлор туындыларымен әрекеттесіп, негізгі жанама өнім болып табылатын диалкилсульфид береді:



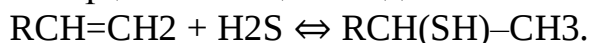
Диалкилсульфидтің жанама түзілуін азайту үшін хлор туындысына қатысты артық натрий гидросульфидін беру керек (іс жүзінде артық гидросульфид екі есе дерлік алынады). Реакция массасын гомогенизациялау үшін процесс метанол немесе этанол ортасында немесе екі реагент еритін Сулы-алкогольді ерітінділерде жүзеге асырылады. Реакция температурасы

60...160 °C құрайды, бұл кейде реакциялық массаны сұйық күйде ұстау үшін қысымның жоғарылауын талап етеді. Процесс мезгіл-мезгіл араластырғышпен автоклавта жүзеге асырылады. Кейбір жағдайларда ол гетерофазалық ортада Nash Сулы ерітіндісімен жүзеге асырылады.

Этилхлоридтен алынған этилмеркаптан және хлорпентандардан алынған пентилмеркаптан тұрмыстық газдың хош иістендіргіштері ретінде қолданылады.

Жоғары бастапқы меркаптандар (C10–C15) этилен оксиді негізіндегі иондық емес жуғыш заттарды синтездеу кезінде аралық өнімдер ретінде қызықты. Олар синтетикалық каучук өндірісінде полимерлеу реттегіштері ретінде де қолданылады. Олар тиісті карбон қышқылдарын гидрлеу немесе басқа әдістер арқылы өндірілетін бастапқы спирттерден алынады. Алкоголь хлор туындысына содан кейін меркаптанға айналады.

Олефиндер мен күкіртті сутектен меркаптандардың синтезі. Олефиндердің күкіртті сутегімен реакциясы олефиндердің тікелей ылғалдану процесіне ұқсас және қайтымды:



Бұл процесті жүзеге асырудың екі әдісі бар: каталитикалық және радикалды тізбек. Каталитикалық әдіспен әртүрлі қышқыл типті катализаторлар қолданылады (Протон қышқылдары, алюминий силикаттары, алюминий оксиді және т.б.). Мысалы, силикагельдегі Al_2O_3 көмегімен процесс сұйық фазада 100 °150 ° C және ≈ 7 МПа температурада жүзеге асырылады. Бұл жағдайда параметрлер олефиндердің реактивтілігіне байланысты, ол қалыпты түрде өзгереді.

изолефиндер > н-олефиндер > этилен

Қосылу Марковников ережесі бойынша жүреді, осыған байланысты изолефиндерден трет-алкилмеркаптандар алынады:



Меркаптандар, өз кезегінде, олефиннің қос байланысы арқылы қосыла алады, соның арқасында сульфидтерге әкелетін сериялық-параллель реакциялар жүйесі пайда болады:

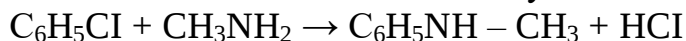


Сульфидтердің түзілуі жағымсыз, сондықтан меркаптандардың синтезі олефинге қатысты күкіртсутектің артық мөлшерінде жүзеге асырылады (моль қатынасы 1,5 : 1,0). Осылайша, трет алкилмеркаптандар изобутеннен немесе пропиленнен немесе изобутеннен төмен молекулалық полимерлерден алынады.

Күкіртсутектің олефиндерге радикалды тізбекті қосылуы сұйық фазада қалыпты немесе төмен температурада және ультракүлгін сәулемен сәулелену кезінде жүреді. Бұл жағдайда H_2S Марковников ережесі бойынша қосылмайды, бұл еркін радикалды реакцияларға тән. Сонымен, пропиленнен н-пропилмеркаптан және ди-Н-пропилсульфид түзіледі.

Өнімдердің өнімділігі 5 мин реакция уақытында ≈ 90 \% құрайды.

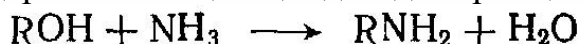
3. Азот атомы бойынша алкилдеу



Азот атомы бойынша алкилдеу (N-алкилдеу) аммиактағы немесе аминдердегі сутек атомын алкил топтарына алмастырудан тұрады. Бұл – аминдер синтезінің маңызды әдістерінің бірі.

N-алкилдеуде органикалық қосылыстарды аммонолиз ретінде жіктеу жиі кездеседі.

Азот атомы бойынша алкилдеу (N-алкилдеу) аммиактағы немесе аминдердегі сутек атомын алкил топтарына алмастырудан тұрады. Бұл – аминдер синтезінің маңызды әдістерінің бірі:

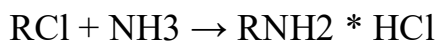


Аммиакты немесе азот атомындағы аминдерді алкилдеу үшін хлор туындылары мен спирттер көбінесе алкилдеу агенттері ретінде қолданылады. Көптеген алкилдеу реакцияларынан айырмашылығы, олефиндерді осы мақсатта қолдану аминдердің аз ғана түзілуіне әкеледі, ал негізгі өнімдер – нитрилдер.

Хлор туындыларынан аминдердің синтезі

Хлор туындыларының газ күйіндегі аммиак пен аминдермен реакциясы (сутегі хлоридінің осы реактивтермен әрекеттесуін ескермей) өте аз жылу әсерімен жүреді, термодинамикалық есептеулер олардың қайтымдылығын көрсетеді.

Сұйық фазадағы Реакция тұздың түзілуіне байланысты іс жүзінде қайтымсыз.



Механизм бойынша реакция бұрынғы байланыстың синхронды үзілуі және жаңасының пайда болуы арқылы жүретін типтік нуклеофильді алмастыру процестеріне жатады.

Аммиак пен аминдердің реактивтілігі келесі қатарда өзгереді: $\text{Alk}_2\text{NH} \approx \text{AlkNH}_2 > \text{NH}_3 > \text{ArNH}_2$.

Аммиакпен немесе аминдермен әрекеттескенде хлор туындыларының реактивтілігі қалыпты ретпен өзгереді:



Алифатты хлор туындылары катализаторлар болмаған кезде аммиак пен аминдермен әрекеттеседі. Қалыпты температурада хлорбензолмен реакцияны сәтті жүзеге асыру үшін катализаторлар қолданылады (көбінесе бұл аммиак кешендері түріндегі Cu_2Cl_2 моновалентті мыс тұздары).

Хлор туындыларының аммиак пен аминдермен өзара әрекеттесуі әдетте сілтілік реакциясы бар сулы ерітінділерде жүзеге асырылады, сондықтан хлор туындыларының гидролизі жанама түрде спирттер немесе фенолдар түзеді. Параллель гидролиз реакциясының үлесін азайту үшін, демек, аминдердің шығымдылығын арттыру үшін аммиактың неғұрлым шоғырланған Сулы ерітінділерімен (25...30%) жұмыс істеу керек, дегенмен, бұл жағдайда да шамамен 5 % гидроксид қосылыстары алынады.

Аммиак пен аминдердің хлор туындыларымен N-алкилдену процесі бастапқыда түзілген Аминнің өз кезегінде хлор туындыларымен әрекеттесуге қабілетті екендігіне байланысты сериялық параллель сипатқа ие. Нәтижесінде біріншілік, екіншілік және үшіншілік аминдер дәйекті түрде алынады, ал соңғысы хлор туындыларымен одан әрі өңделген кезде төрт алмастырылған аммоний тұзын береді.

Дихлор туындылары жағдайында (мысалы, 1,2-дихлорэтан) хлордың екі атомы да ауыстырылады, бұл тізбектің біртіндеп ұзаруына әкеледі.

Басқа қайтымсыз сериялық параллель реакциялар сияқты, өнімдердің құрамы бастапқы Реактивтердің қатынасына байланысты. Бастапқы аминдердің өнеркәсіптік синтезінде аммиактың хлор туындысына моль қатынасы 10:1-ден 30:1-ге дейін сақталады. Аммиактың хош иісті хлор туындыларымен реакциясы кезінде бірінші кезең екіншісіне қарағанда тезірек жүреді, бұл бастапқы Аминнің түзілуіне әлдеқайда қолайлы. Соңғысы реакциялық массада едәуір мөлшерде кездеседі және оны екінші Аминнің аз қоспасымен алу үшін аммиактың салыстырмалы түрде аз мөлшері жеткілікті. Сонымен, хлорбензолдан анилин өндірісінде аммиактың хлорбензолға моль қатынасы тек 5: 1 құрайды.

Аминдердің хлор туындыларынан синтезделуіндегі сериялық-параллель реакциялар жүйесінің бір ерекше ерекшелігі бар. Алынған сутегі хлориді хлор туындыларымен әрекеттесуге қабілетсіз тұздардағы аммиак пен аминдермен байланысады. NSL таралуы аминдердің негізділігіне байланысты, келесі тепе-теңдік орнатылады:



Алифатты аминдердің жоғары негізділігі тепе-теңдіктің оңға жылжуын тудырады, бірақ артық аммиак бұған жол бермейді. Нәтижесінде Аминнің едәуір бөлігі әлі де реактивті емес күйге түседі және қалған өнімдердің пайда болуына қатыспайды. Бұл бастапқы Аминнің шығымдылығын арттырады, аммоний хлоридінің реакция массасына қосылуы әсерді одан әрі арттырады. Карбонаттар түрінде аминдерді байланыстыратын көмірқышқыл газы да осындай әсер етеді. Хлорид немесе аммоний карбонатының қатысуымен синтез жүргізу кезінде бастапқы Аминнің жақсы шығымы хлор туындысына қатысты 2-4 есе артық аммиакпен қол жеткізіледі. Хош иісті аминдердің синтезінде-аммиакқа қарағанда әлсіз негіздер, дәл осы факторлар кері әсер ететіні анық.

Хлор туындыларынан аминдер алынған кезде хлор біржола жоғалады және тұз түрінде қалдықтар пайда болады. Дегенмен, бұл процесс басқа жолдармен алынбайтын аминдерді синтездеу үшін қолданылады.

Сонымен, 1,2-дихлорэтан мен аммиактан ЭТИЛЕНДИАМИН $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ шығарылады, ол коррозия ингибиторы ретінде және этилендиаминтетрацет қышқылын алу үшін қолданылады. Көптеген басқа аминдер де коррозия ингибиторлары болып табылады.

Азот атомымен алкилдеу арқылы ион алмастырғыш шайырлардың бір түрі – құрамында төрт алмастырылған аммоний катионы бар анион алмастырғыш шайырлар да алынады. Ол үшін, мысалы, бутадиен-1,3 немесе

дивинилбензол хлорметилденген стиролдың құрылымдық сополимері, содан кейін үшінші реттік аминмен өңделеді.

Анион алмастырғыш шайырлар күрделі аниондар түрінде болатын бағалы металдарды алу үшін, ерітінділерді тазарту үшін және катализатор – негіз ретінде қолданылады.

Этиленимин (өте улы сұйықтық; $t_{кип} 56\text{ }^{\circ}\text{C}$) реактивті үш мүшелі циклдің болуына байланысты жылжымалы сутегі атомдары (аминоэтил) бар әртүрлі заттармен әрекеттеседі және полиэтилениминдер түзу үшін полимерленеді.

Этиленимин циклінің тұйықталуы сутегі хлоридін байланыстыратын кальций оксиді болған кезде аммиак 1,2-дихлорэтанға әсер еткенде бір сатыда жүреді.

Бұл әдіс ең қарапайым, өнеркәсіпте қолданылады.

Процесс технологиясы. Хлор туындыларының аммиак пен аминдермен реакциясын сұйық фазада да, аммиактың сулы ерітінділерін де, газды – сусыз аммиакпен де жүзеге асыруға болады. Жағдайлардың басым көпшілігінде сұйық фазалық процесс қолданылады.

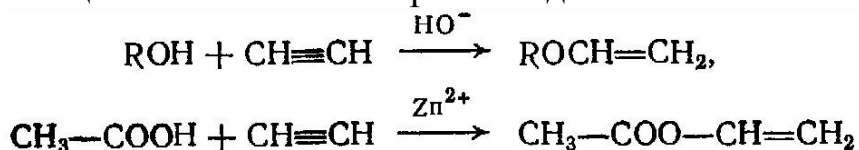
Реактивті массаны сұйық күйде ұстау үшін жоғары қысым қажет, ол осы температурада оның Сулы концентрацияланған ерітінділерінің үстіндегі аммиак буының жоғары қысымымен одан әрі артады. Әр түрлі процестер үшін қысым 0,5...6,0 МПа аралығында өзгереді. Хлор туындыларының көпшілігі аммиактың Сулы ерітінділерінде ерімейді және реакция гетерофазалық ортада жүреді. Осыған байланысты процесті күшейту үшін сұйықтықты араластыру немесе турбулизациялау арқылы реакция массасын эмульсиялау үлкен маңызға ие. Сол мақсатта беттік белсенді заттарды қолдану немесе аммиактың сулы спиртті ерітінділерін қолдану арқылы қоспаны гомогенизациялау ұсынылады.

Хлор туындыларынан аминдерді синтездеудің мерзімді процестері реакция массасын бұмен (немесе жоғары температуралы салқындатқыштармен) жылытуға және сумен салқындатуға арналған араластырғыш пен жейдесі бар автоклавтарда жүргізіледі. Үздіксіз процестер шағын диаметрлі құбырлары бар құбырлы реакторларда жүзеге асырылады, бұл қабырғалардың қалыңдығын азайтуға және сұйықтықтың қозғалыс режимін турбулизациялауға мүмкіндік береді. NSL шығарылуына байланысты реакторға арналған материалды қышқылға төзімді етіп таңдау керек немесе оны коррозиядан қорғау керек. Алайда, кейбір алифатты аминдердің синтезі үшін аминдердің қышқыл коррозиясын тежеуіне байланысты қарапайым болатты қолдануға болады.

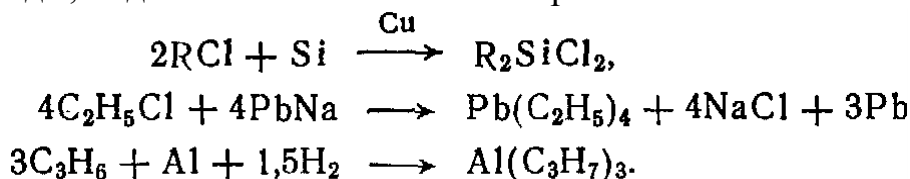
Реакция аяқталғаннан кейін, ең алдымен, қысым төмендейді. Бұл жағдайда артық аммиак буланып, регенерация жүйесіне жіберіледі. Реактивті сұйықтық су сілтiсiмен салқындатылады және бейтараптандырылады. Артық аммиакты айдағаннан кейін бейтараптандырылған массаны одан әрі өңдеу Аминнің физикалық қасиеттеріне байланысты және көбінесе экстракция және ректификация арқылы жүзеге асырылады.

Винилдеу арқылы түрлі қосылыстарға винил тобын енгізеді. Мысалы, винилацетат, аинилацетилен және акронитрил өндіруде.

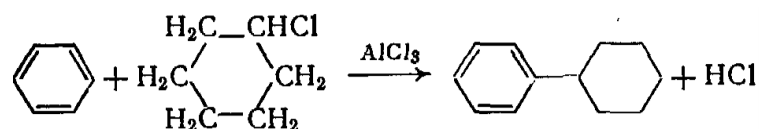
Дегенмен винил тобын енгізудің (винилдеу) орны ерекше және ең бастысы ацетилен көмегімен жүзеге асады:



Басқа элемент атомдары бойынша алкилдеу (Si-, Pb-, Al-алкилдеу) элемент- және металлоорганикалық қосылыстар алудың маңызды жолы болып табылады, онда алкил тобы тікелей гетеро-атоммен байланысады: (4).



Ол қаныққан алифатты (мысалы, этильді және изопропилді) немесе циклді болады. Соңғысында реакцияны кейде циклоалкилдену деп те атайды:



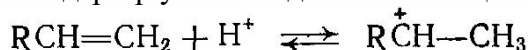
Жалпы:

Алкилдеген кездегі ыдыраушы байланыстар типі бойынша алкилдеуші агенттерді мынадай топтарға бөлуге болады:

- қанықпаған қосылыстар (олефиндер мен ацетилен, онда көміртек атомдары арасында π -электрондық байланыс ыдырауы жүреді;
- әртүрлі агенттер әсерінен алмасуға қабілетті қозғалғыш хлор атомының хлортуындылары;
- спирттер, қарапайым және күрделі эфирлер, атап айтқанда олефиндер оксидтері онда алкилдегенде көміртек-оттек байланысы ыдырайды.

Олефиндер (этилен, пропилен, бутендер және жоғары) алкилдеуші агенттер ретінде бірінші дәрежелі мәні бар. Арзандығына байланысты оның мүмкін болатын барлық жағдайында қолданады. Оның ең басты қолданылуы парафиндер мен ароматты қосылыстарды C-алкилдеу. Олар N-алкилдеуге қолданылмайды және S- және O-алкилдегенде және металлоорганикалық қосылыстар синтезінде әрқашан тиімді бола бермейді.

Олефиндермен алкилдеу көп жағдайда ионды механизм бойынша аралық карбкатиондар түзілуімен жүреді де протонды және апротонды қышқылдармен катализденеді. Мұндай типті реакциялардағы олефиндердің реакциялық қабілеті олардың карбкатиондар түзуге бейімділігімен анықталады:



Бұл дегеніміз олефиндегі көміртек атомдарының тізбектері тармақталуымен және ұзаруымен олардың алкилдену қабілетін біршама көтереді:

