



***Escola de Engenharia de Lorena  
EEL-USP***



# **Alquilação**

***Prof. MSc. Marcos Villela Barcza***

# Alquilação

## **1- Introdução:**

Processo de alquilação é definido como introdução de grupos alquil ou aril (-R) por substituição ou adição, em compostos orgânicos. São considerados três tipos de processos, segundo a forma de ligação que se efetua:

- **O-alquilação:** substituição de um hidrogênio em um grupo hidroxil de álcoois ou fenóis;
- **N-alquilação:** substituição de um hidrogênio ligado a um átomo de nitrogênio;
- **C-alquilação:** substituição de um hidrogênio em hidrocarbonetos.

A variedade de processos industriais que utilizam reações de alquilação é em grande escala. Indústrias de base (intermediários químicos), química fina (farmacêutica e defensivos agrícolas) e indústrias de corantes orgânicos são as que mais empregam estes processos.

Entre produtos intermediários N-alquilados, a anilina possui extensas e variadas aplicações. Outros componentes do mesmo tipo, igualmente importantes, são a benzil metil anilina, benzil etil anilina e dietil anilina.

Processos de alquilação são importantes, em especial na obtenção de intermediários aromáticos, na produção de fármacos, inseticidas, plastificantes, tintas, perfumes, etc.

Na indústria do petróleo obtêm-se primeiro a gasolina por destilação fracionada e posteriormente prepara-se por cracking das frações mais pesadas. Atualmente, grande parte da gasolina que se consome é obtida por procedimentos sintéticos. Neste sentido, o método mais importante de fabricação tem por base a alquilação de olefinas, que se realiza com ajuda de catalisadores metálicos, combinados com moléculas isoparafínicas.

A alquilação desempenha papel importante na fabricação de plásticos em geral; a preparação do etil benzeno obtido por um processo de alquilação, empregado na produção do estireno é um exemplo.

## **2- Agentes de alquilação:**

Olefinas e haletos de alquila são os agentes mais utilizados em processos industriais de alquilação. As principais olefinas são etileno, propeno, dodeceno (tetrapropeno), e olefinas lineares entre C<sub>10</sub> e C<sub>20</sub>. Haletos de alquila, principalmente derivados de cloro e bromo, como cloro e bromo metil, etil, isopropil, terc-butil e benzil, entre outros são os mais utilizados. Álcoois, éteres, ésteres orgânicos e inorgânicos, epóxidos, aldeídos e cetonas também são agentes utilizados em alquilações.

Agentes de alquilação que vêm adquirindo grande importância na indústria são os sulfatos de alquila. Sulfatos de dimetila e dietila, etil p-tolueno sulfonato são os mais utilizados. Em alguns processos, os rendimentos com

sulfatos de alquila são maiores que os álcoois ou haletos. Utilizados em sínteses que necessitam de várias alquilações (polialquilação). Geralmente são mais caros, com exceção dos sulfatos de dimetila e dietila, porém são tóxicos.

### **3- Tipos de alquilação:**

Os tipos diferentes de alquilação diferenciam-se essencialmente do ponto de vista estrutural. A união de um grupo alquila a um átomo de carbono, oxigênio ou nitrogênio pode efetuar-se, na maioria dos processos, com um mesmo agente. Naturalmente haverá variações nas condições das aplicações destes agentes para obtenção de produtos distintos.

#### **3.1- Ligação de um grupo alquila a um oxigênio:**

Normalmente ocorre a substituição de um hidrogênio por um grupo alquila na hidroxila de um álcool alifático ou fenol. Os principais compostos obtidos são éteres alifáticos ou fenólicos:

Éteres alifáticos são obtidos pela ação de  $H_2SO_4$  e álcool, tendo como agente alquilante olefinas e haletos de alquila.

Os fenólicos são obtidos pela reação de fenóxidos de sódio com olefinas, haletos de alquila, sulfatos de alquila ou dialquilas.

#### **3.3- Ligação de um grupo alquila a um carbono:**

Compostos com esta ligação consideram-se formados por substituição de hidrogênio por um grupo alquila ou adição de um grupo alquila. Dentro de todos os processos de alquilação aqui estudados, a C-alquilação é a que possui maior aplicabilidade industrial.

### **4- Características das reações de alquilação:**

Alquilações industriais são, na maioria das vezes, do tipo ácido catalisada (Friedel-Crafts), portanto somente estes processos serão considerados.

Processos parcialmente reversíveis, o equilíbrio nas reações de alquilação, muitas vezes são difíceis de se precisar. Proporções de reagentes em excesso e determinação do ponto onde a separação dos produtos é desejável são dados que muitas vezes são difíceis de se determinarem. Problemas relacionados com a formação de subprodutos através de reações paralelas, fatores determinantes para obter bons rendimentos, também são encontrados.

#### **4.1- Concentração de reagentes:**

Geralmente empregam-se excessos de reagentes na alquilação. Sempre, quando possível, um dos reagentes deve atuar como solvente (processo de solvólise), a etapa de recuperação e/ou separação dos produtos formados é simplificada pela ausência de compostos estranhos à reação.

## **4.2- Catalisadores:**

Embora alquilações geralmente ocorrem através de fornecimento de energia, a maioria dos processos industriais é conduzida utilizando catalisadores ácidos, básicos ou compostos orgânicos metálicos. Este procedimento faz com que a reação obtenha uma velocidade tal que resulte sua aplicabilidade industrial. Agem através do aumento da nucleofilicidade do substrato (catálise básica) ou no incremento do caráter eletrofílico do reagente (catálise ácida).

Nas catálises ácidas, os conhecidos catalisadores de Friedel-Crafts, tais como  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BBr}_3$ ,  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{GaBr}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{UCl}_4$  e  $\text{SbCl}_5$  são mais utilizados. Estes atuam como ácidos de Lewis. Alguns ácidos minerais como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  são utilizados isolados, atuando como ácido de Bronsted, ou em conjunto com catalisadores de Friedel-Crafts.

Em catálise básica, também utilizada na C-alquilação, bases como alcóxidos, amidetos e hidreto de sódio ou até mesmo sódio metálico em amônia ou suportado em alumina possuem aplicações. Bases mais fracas como  $\text{MgO}$  e  $\text{ZrO}_2$ , suportados em materiais porosos (alumina e zeólitas) também possuem grande aplicabilidade em processos industriais.

Compostos orgânicos metálicos baseados em derivados de metais de transição, tais como:  $(\text{CH}_3)_2\text{TiCl}_2$ ,  $\text{NiL}_2$ ,  $\text{PdL}_4$  onde L é  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  são muito utilizados em processos de C e O-alquilação para derivados aromáticos na obtenção de produtos régio e estéreo seletivos.

Também são utilizadas resinas de troca iônica do tipo catiônica tais como Amberlite IR112, Dowex 50, Nafion-Sílica, Deloxan, entre outras. Estas resinas atuam como ácido de Bronsted da mesma maneira que os ácidos minerais quando utilizados isoladamente.

## **4.3- Temperatura:**

Reações de alquilações são, na maioria dos casos, exotérmicas, mas por outro lado necessitam de fornecimento de energia para que aconteçam.

## **4.4- Pressão:**

Em quase todas as alquilações diminui-se o número de mols durante a reação, a pressão favorece a alquilação. Em alguns casos usa-se pressão para manter os reagentes em fase líquida, principalmente quando trabalha-se com agentes de alquilação de baixo peso molecular.

No Brasil utiliza-se de processos de alquilação para produção de diversos derivados de aromáticos. Cumeno, dodecilbenzeno, etilbenzeno, nonilfenol entre outros são obtidos por processos de alquilação do benzeno.

Processos de alquilação são realizados, em muitos casos, em batelada. Equipamentos como tanques, reatores e tubulações são de aço inoxidável para evitar corrosão provocada pela ação do oxigênio livre. Também podem ser do tipo vitrificado, quando a ação corrosiva é muito intensa. Necessitam de sistema de aquecimento e refrigeração eficientes. Como a pressão favorece a

alquilação, os reatores empregados são, na maioria dos casos do tipo autoclave, também são utilizadas torres de alquilação. Para a recuperação e purificação do produto alquilado utilizam-se de colunas de destilação, retificação e fracionamento.