

PROSES INDUSTRI KIMIA 2

ALKILASI

ALKILASI

01

Definisi

02

Tipe tipe alkilasi

03

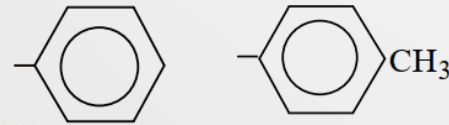
Zat Pengalkilasi

DEFINISI ALKILASI

Alkilasi: proses memasukkan gugus alkil atau aril ke dalam senyawa organik melalui reaksi substitusi atau adisi.

❖ Gugus alkil: $-C_nH_{2n+1}$; misal: $-CH_3$, $-C_2H_5$

❖ Gugus aril:

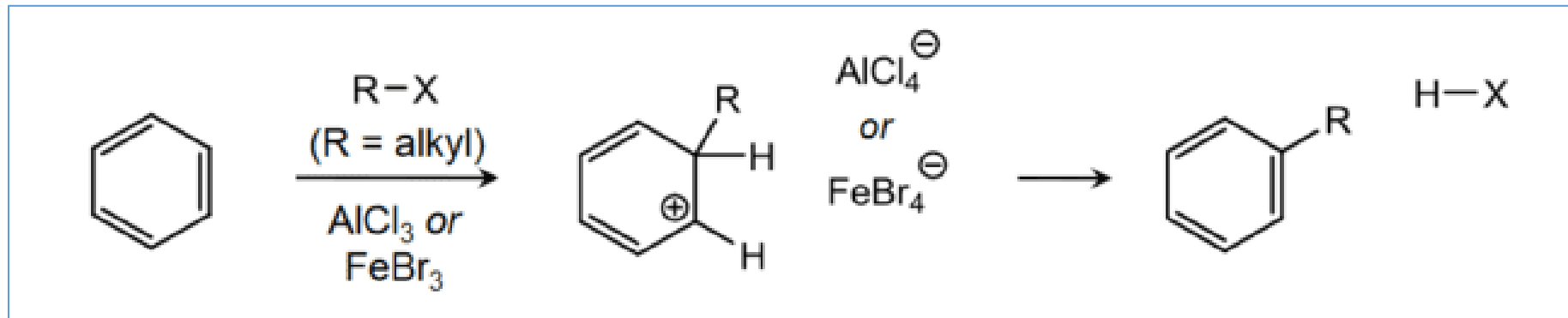


- ✓ Gugus alkil: terbentuk dengan menghilangkan atom hidrogen dari molekul alkana
- ✓ Gugus aril: berasal dari senyawa cincin aromatik sederhana di mana satu atom hidrogen dilepaskan dari cincin tersebut.

1. Substitusi terhadap atom H pada senyawa karbon
2. Substitusi terhadap atom H pada gugus hidroksil dalam alkohol atau phenol
3. Substitusi terhadap atom H yang terikat pada N
4. Adisi alkil halida atau alkil ester terhadap senyawa N tersier
5. Senyawa logam alkil
6. Alkil lain-lainnya

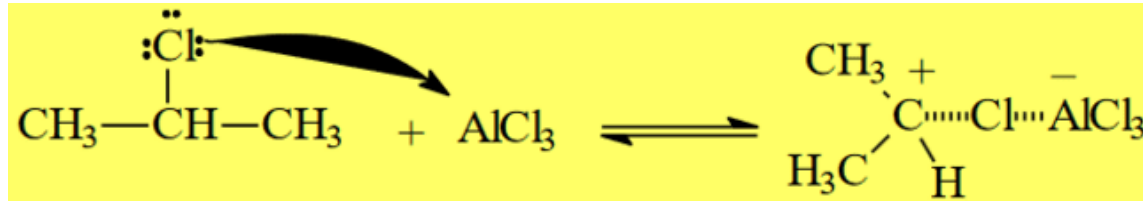
1. Substitusi terhadap atom H pada senyawa karbon

- Bila senyawa aromatik mengalami alkilasi pada inti maka karbon dari alkil akan terikat pada atom karbon dari senyawa aromatik.
- Demikian juga untuk senyawa alifatik.
- Alkil terikat pada atom C, reaksi ini disebut alkilasi Friedel Craft.
- Skema umum reaksi Friedel Craft

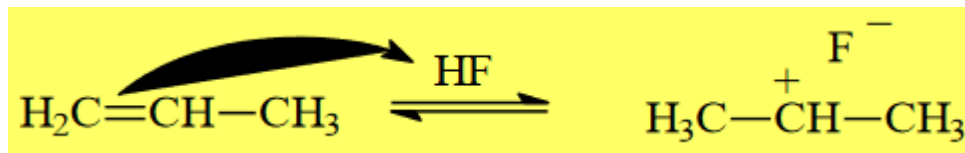


Alkilasi Friedel-Crafts

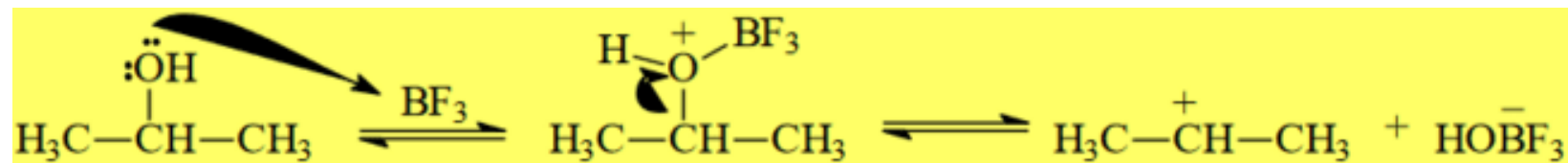
- ❖ Salah satu reaksi tertua untuk proses pembentukan ikatan karbon-karbon
- ❖ Metode yang menarik untuk mensubstitusi gugus pada cincin aromatik
- ❖ Sintesis alkil benzena menggunakan alkil halida dan asam Lewis, biasanya AlCl_3 .
- ❖ Reaksi alkil halida dengan asam Lewis akan menghasilkan karbokation yang berperan sebagai elektrofil



- ❖ Sumber karbokation lain : alkena + HF



- ❖ Atau alkohol + BF_3 .



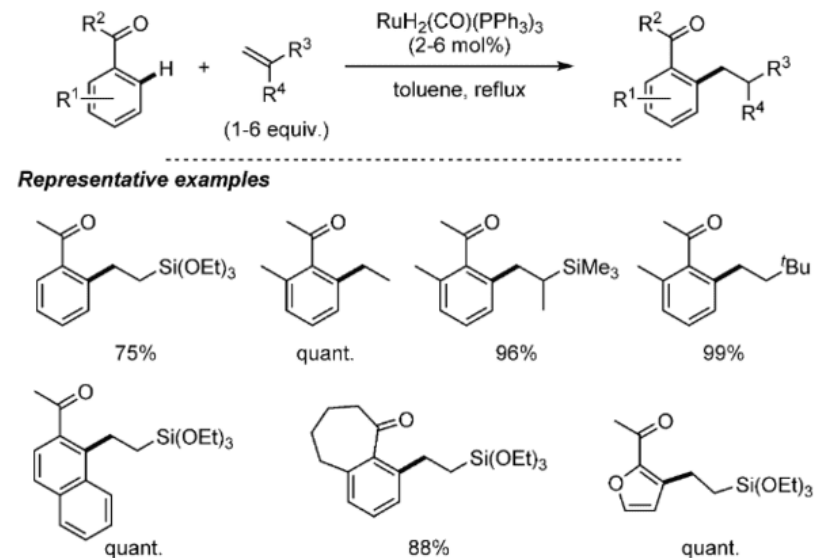
Alkilasi Friedel-Crafts

Alkylating agent:

- alkena
- alkyl halida
- organometallic reagen
- alkana
- epoxida
- peroxida
- alkohol



- Murai dkk (1993) mengembangkan proses alkilasi arylketones dengan sejumlah alkena menggunakan katalis ruthenium ($\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$)
- Mekanisme reaksi: pembentukan kompleks ($\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$) tak jenuh diikuti dengan reaksi oksidasi ikatan C-H pada posisi ortho dari ketone dan menghasilkan ruthenium-(II) hydride.



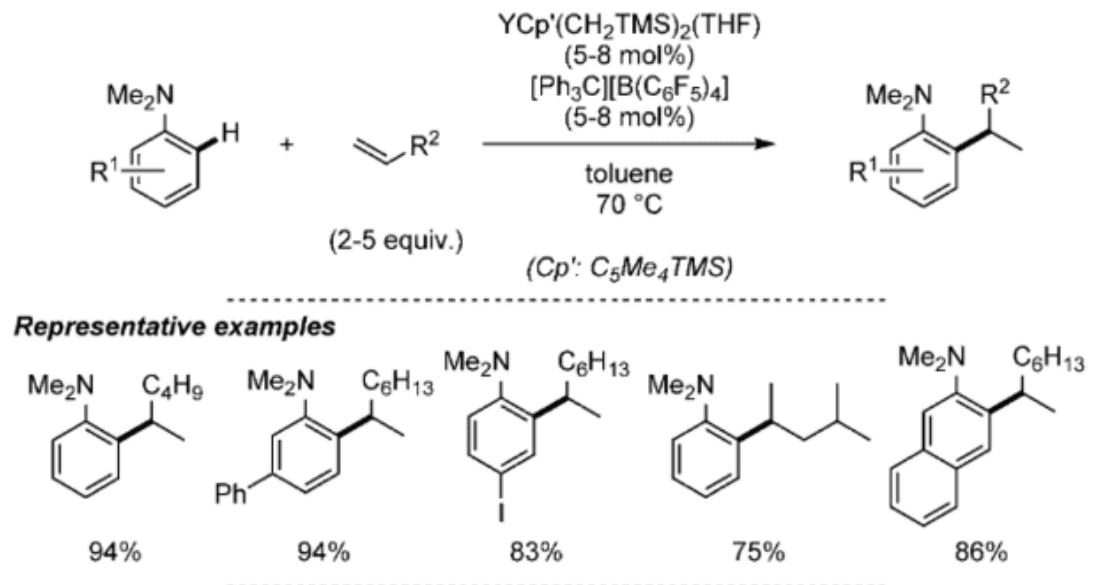
Gambar 1. Alkilasi arylketones dengan alkena menggunakan Ruthenium-catalyzed menurut Murai dkk.

Alkilasi Friedel-Crafts

Alkylating agent:

- alkena
- alkyl halida
- organometallic reagen
- alkana
- epoxida
- peroxida
- alkohol

- Alkilasi aniline dengan alkena
- Luo dan Hou melaporkan proses ortho-alkylation dari N,N-dimethylanilines dengan sejumlah alkena menggunakan katalis cationic yttrium
- Proses tersebut dinyatakan efisien dan efektif



Gambar 2. Ortho alkilasi N,N-dimethylanilines dengan alkena menggunakan katalis Yttrium menurut Luo dan Hou

Alkilasi Friedel-Crafts

Alkylating agent:

- alkena
- alkyl halida
- organometallic reagen
- alkana
- epoxida
- peroxida
- alkohol

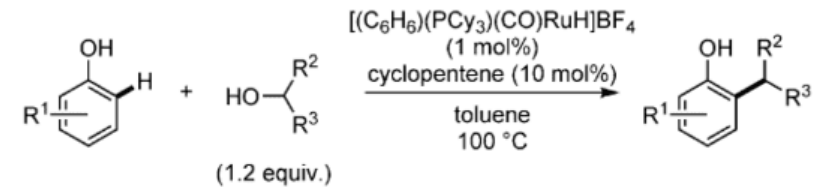


- Alkilasi asam benzoat dan aromatic amides dengan alkyl halida
- Yu group menggunakan 1,2-dichloroethane dan dibromomethane dalam proses alkilasi yang menghasilkan benzolactones
- Gooben group menunjukkan jika allylic acetates digunakan untuk reaksi ortho-alkilasi asam benzoat menggunakan katalis ruthenium

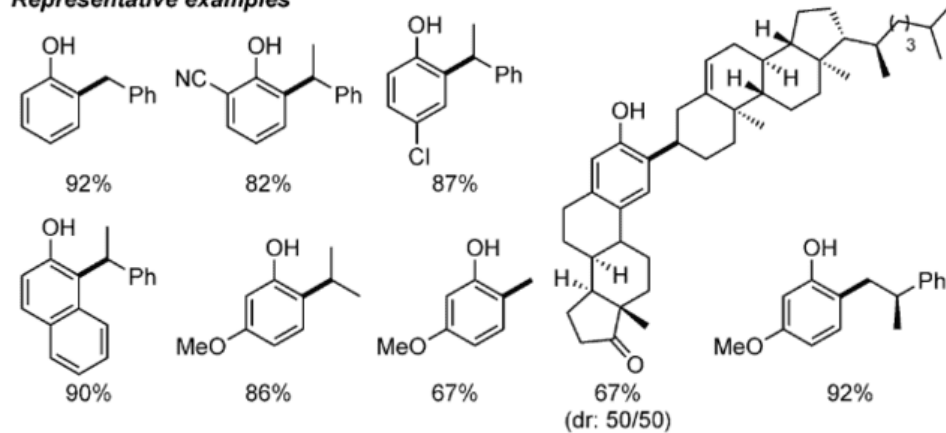
Alkilasi Friedel-Crafts

Alkylating agent:

- alkena
- alkyl halida
- organometallic reagen
- alkana
- epoxida
- peroxida
- alkohol



Representative examples



Gambar 3. Ortho alkilasi dehydrative phenols dengan aliphatic alcohol menggunakan katalis ruthenium

- Alkena, alkyl halida, dan alkyltrifluoroborates adalah reagen yang efisien untuk regioselective alkilasi phenols.
- Yi dkk pada tahun 2012 melaporkan jenis katalis yang efektif (ruthenium) untuk proses ortho alkilasi dehydrative phenols dengan aliphatic alcohol.

2. Substitusi terhadap atom H pada gugus hidroksil dalam alkohol atau phenol

- Pada proses ini alkil terikat pada atom O.
- Contoh : $C_2H_5-O-C_2H_5$
- Alkilasi katalitik phenol dengan olefin menghasilkan alkylphenol
- Phenol teralkilasi digunakan sebagai aditif pada gasoline, lubricant, consumers product

Contoh:

- p-alkylphenol digunakan sebagai bahan baku produksi surfaktan, detergents, phenolic resins, polymer additives dan lubrican
- Tert butyl iso octyl dan iso decyl phenol digunakan sebagai aditif pada pengeboran minyak, antioksidan dan stabilizer polimer



Katalis pada alkilasi phenol

❑ katalis asam seperti: HF, H₂SO₄, AlCl₃ atau BF₃

❑ Macroporous cation-exchange resins (Amberlyst-15)

❑ NaX dan Y zeolites

❑ hetero polyacids

❑ titania-supported AlPO₄

❑ silica-supported BF₃

- ✓ Mampu menurunkan kekorosifan senyawa yang bereaksi
- ✓ Mudah dipisahkan dari reaktan dan produk
- ✓ Meminimalkan reaksi samping

Limbah bersifat toksik

Ecofriendly katalis

Sustainability

3. Substitusi terhadap atom H yang terikat pada N

- Alkil terikat pd N yang bervalensi 3 (alkyl anilin)
- Alkilating agent: methanol, dimethyl carbonate.
- Katalis: α -alumina dilapisi potassium carbonate dan polyethylene glycol

Contoh alkyl anilin

- N-methylaniline (NMA)
- N,N-dimethylaniline (NNDMA)
- toluidines



Bahan baku untuk produksi:

- dyes
- farmasetikal
- eksplosif



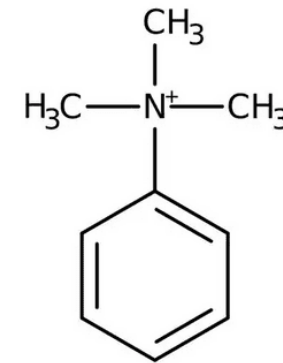
4. Adisi alkil halida atau alkil ester terhadap senyawa N tersier

- Alkil terikat pada nitrogen
- Nitrogen bervalensi 3 seringkali diasumsikan terkonversi menjadi nitrogen bervalensi 5
- Ikatan alkil pada N valensi 3 yang berubah menjadi valensi 5.

Contoh produk:

- ❖ $C_6H_5-N-(CH_3)_3-Cl$ (Phenyltrimethylammonium chloride)
- ❖ aplikasi:

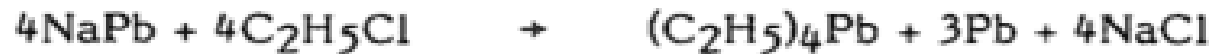
- ❖ phase transfer catalyst
- ❖ methylating agent
- ❖ alkaline depolymerizations,
- ❖ corrosion inhibitor untuk baja berkarbon rendah I



5. Senyawa logam alkil

- Alkil terikat pd logam.
- Contoh:
 - TEL (Tetra Ethyl Lead) $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ Anti knock additive pada motor
 - $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COONa})\text{S.Hg}-\text{C}_2\text{H}_5$

- Tetra Ethyl Lead di sintesis melalui reaksi etilasi lead-sodium alloy menurut reaksi:



- Reaksi tersebut dapat dikatalisasi oleh sejumlah senyawa karbonil, hidroksil dan amine. Alloy diumpankan ke reaktor dengan ethyl klorida eksess pada tekanan 1,6-2,1 MPa dan suhu 110-150°C selama beberapa menit.

6. Alkil lain lainnya

- ❑ Di **mercaptans**, alkil terikat pada **sulfur** ($n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{-SH}$)
- ❑ Di alkyl silanes, alkil terikat pada silicon ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-SiCl}_3$)
- ❑ Masih ada banyak radikal alkil seperti methyl, ethyl, propyl, butyl, amyl, dan hexyl yang mungkin terbentuk
- ❑ Demikian pula dengan radikal aralkyl atau benzyl radical, serta group unsaturated allyl
- ❑ Alkilasi yang melibatkan ikatan dengan lithium, boron, phosphorus, germanium, thallium, dan selenium juga banyak dikaji dan dilaporkan dan diterapkan.

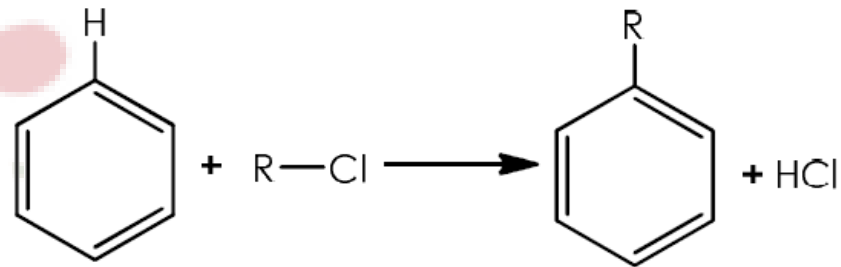


TIPE TIPE ALKILASI BERDASARKAN IKATAN HASIL REAKSI

- 1. Ikatan C-alkil**
- 2. Ikatan O- dan S-alkil**
- 3. Ikatan N-alkil**
- 4. Ikatan Si dan Pb-alkil**

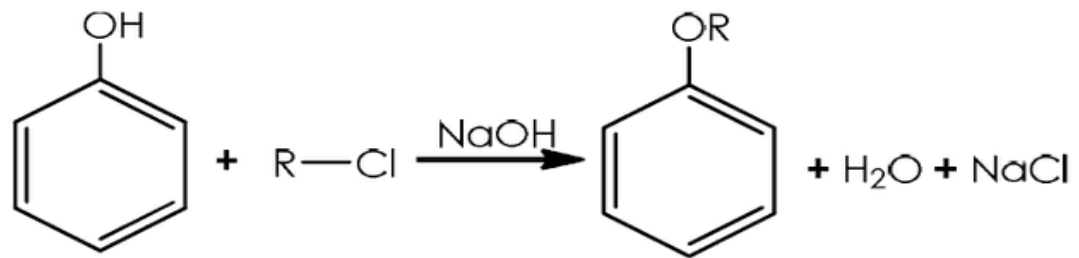
Ikatan C-alkil

- ❖ Ini terdiri dari substitusi gugus alkil untuk atom hidrogen yang menyerang atom karbon.
- ❖ Hidrokarbon parafinik dan senyawa aromatik umumnya mengalami proses alkilasi tipe ini



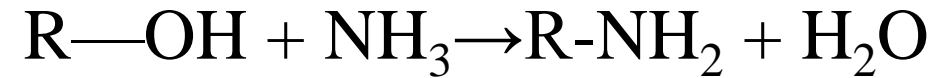
Ikatan O- dan S-alkil

- Melalui reaksi ini, grup alkil dapat terikat pada atom oksigen atau sulfur



Ikatan N-alkil

- Pergantian atom hidrogen pada amonia oleh grup alkil:



- alkilasi - N dikenal dengan ammonolysis atau aminolysis.

Ikatan Si dan Pb alkil

- melalui reaksi ini, senyawa organometalic terbentuk.

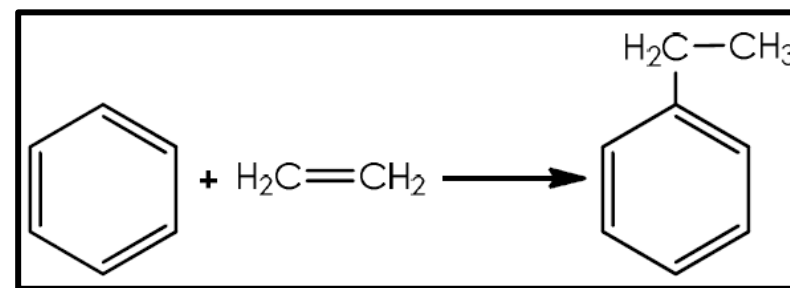
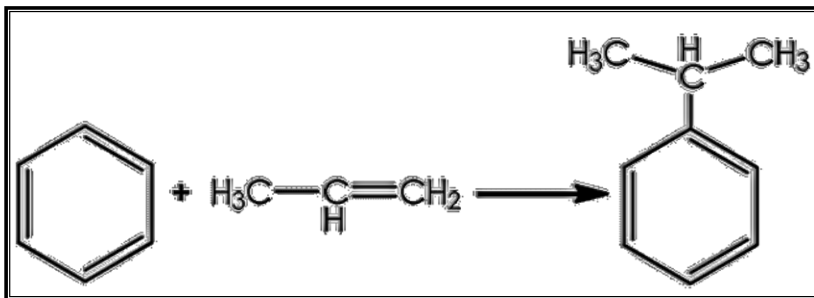
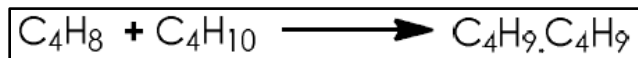


1. Olefin
2. Alkohol
3. Alkil Halida
4. Alkil sulfat



OLEFIN

- Agen pengalkilasi yang sering digunakan pada proses alkilasi karbon-karbon adalah ethylene, butylene, dan amylene.
- Ethylene dan propylene diperoleh dari proses perengkahan petroleum
- Olefin tersebut seperti halnya butylene and amylene diperoleh melalui proses dehidrogenasi ethane, propane, butane, dan pentane, secara berturut turut.



OLEFIN

- ❑ Olefin yang memiliki berat molekul tinggi seperti amylyene, dan memiliki banyak rantai cabang seperti turunan tert/-butyl, bereaksi lebih cepat daripada propylene dan ethylene.
- ❑ Olefin memiliki kecenderungan untuk terpolimerisasi, oleh karenanya seringkali olefin diumpankan kedalam reaktor dalam keadaan berlebih
- ❑ Selama reaksi, akan terjadi proses perpindahan hidrogen dari karbon senyawa alifatik, aromatik atau hidroaromatik ke karbon olefin, sehingga akan terbentuk radikal alkil

ALKOHOL

- Methanol dan ethanol merupakan dua bahan pengalkilasi yang penting terutama untuk ikatan nitrogen
- Dalam sebagian besar kasus, katalis dibutuhkan untuk mempercepat reaksi
- Umumnya katalis yang digunakan adalah asam mineral
- Alcohol digunakan untuk memproduksi ethers (ethyl ether, isopropyl ether, carbitol (2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol), cellosolve (2-Ethoxyethanol), dan naphthyl methyl ether).

ALKOHOL

- Dimethylaniline dihasilkan dari reaksi antara aniline dan methanol dengan katalis asam sulfat.
- Diethylaniline dihasilkan dari reaksi antara aniline dan ethyl alcohol dengan katalis asam klorida
- Ethylasi **tidak berlangsung sempurna** reaksi methylasi.
- p-nitrophenetole disintesa dari p-nitro chlorobenzene dengan ethanol
- o-nitroanisol disintesa dari o-nitrochlorobenzene dengan methanol.

ALKIL HALIDA

- ❖ Alkyl halide merupakan alkilating agent yang sering digunakan di laboratorium dan diskala komersil karena alkil halida mudah ditemukan, ekonomis
- ❖ Alkil halida tingkat rendah biasanya bersifat volatil
- ❖ Alkil halida tingkat rendah berlimpah dan murah karena dikaitka dengan:
 - ❖ Penambahan HCl ke olefin
 - ❖ Korinasi parafin

ALKIL HALIDA

- Phenols, seperti o-nitrophenol, dialkilasi dengan memanaskan alkyl chloride dalam suasana basa.
- Methyl dan ethyl bromida atau iodida bereaksi sangat smooth dan produk hasil alkilasi digunakan sebagai:
 - dyes (pewarna)
 - produk obat obatan (contoh pyramidone dan antipyrine),
 - bahan baku produksi ether
 - alkilasi phenols dan amine.
- Allyl bromide dialkilasi untuk menghasilkan diallylbarbituric acid (Dial).



TERIMA KASIH