(19) UA (11) 78 625 (13) C2

(51)МПК

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: a200506193, 12.12.2003

(24) Дата начала действия патента: 10.04.2007

(30) Приоритет: 23.12.2002 FR 02/16550

(46) Дата публикации: 15.04.2007C07C 253/10 20070101AFI20070115RMUA C07C 255/04 20070101ALN20070115RMUA

(86) Заявка PCT:
PCT/FR2003/003690, 20031212

(72) Изобретатель:
Розье Сесиль, FR,
Марьйон Филипп, FR,
Буржуа Дамьен, FR

(73) Патентовладелец:
РОДИА ПОЛИАМИД ИНТЕРМИДИЭЙТС, FR

(54) СПОСОБ ГИДРОЦИАНИРОВАНИЯ ЭТИЛЕННЕНАСИЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(57) Реферат:

Способ гироцианирования этиленоненасыщенных органических соединений в соединения, которые содержат, по крайней мере, одну нитрильную группу, преимущественно гидроцианирования олефинов, таких как бутадиен, или замещенных олефинов, таких как алкенонитрилы, пентенонитрилы. Гидроцианирование проводят в присутствии каталитической системы, которая содержит в качестве металла с каталитической активностью никель и моно- и полидентатные органофосфорные лиганды.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2007, N 4, 15.04.2007. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.

UA 78625 C2

UA 78625 C2

(19) UA (11) 78 625 (13) C2

(51) Int. Cl.

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL PROPERTY

(12) DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION

(21), (22) Application: a200506193, 12.12.2003

(24) Effective date for property rights: 10.04.2007

(30) Priority: 23.12.2002 FR 02/16550

(46) Publication date: 15.04.2007C07C 253/10 20070101AFI20070115RMUA C07C 255/04 20070101ALN20070115RMUA

(86) PCT application:
PCT/FR2003/003690, 20031212

(72) Inventor:
ROSIER CECILE, FR,
MARION PHILIPPE, FR,
BOURGEOIS DAMIEN, FR

(73) Proprietor:
RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES, FR

(54) a method for hydrocyanation of ethylenically unsaturated organic compounds

(57) Abstract:

The invention concerns a method for hydrocyanation of ethylenically unsaturated organic compounds into compounds comprising at least one nitrile function. More particularly, the invention concerns hydrocyanation of olefins such as butadiene or substituted olefins for example, alkenenitriles such as pentenenitriles. The invention is characterized in that hydrocyanation is carried out in the presence of a catalytic system comprising a metal element and monodentate and pluridentate organophosphorus ligands.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2007, N 4, 15.04.2007. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

UA 78625 C2

UA 78625 C2

(19) UA (11) 78 625 (13) C2

(51)МПК

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВИНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
a200506193, 12.12.2003

(24) Дата набуття чинності: 10.04.2007

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької конвенції : 23.12.2002 FR 02/16550

(46) Публікація відомостей про видачу патенту (деклараційного патенту): 15.04.2007C07C 253/10 20070101AFI20070115RMUA C07C 255/04 20070101ALN20070115RMUA

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки відповідно до договору PCT:
PCT/FR2003/003690, 20031212

(72) Винахідник(и):
Розьє Сесіль , FR,
Марьйон Філіпп , FR,
Буржуа Дам'єн , FR

(73) Власник(и):
РОДІА ПОЛІАМІД ІНТЕРМІДІЕЙТС, FR

(54) СПОСІБ ГІДРОЦІАНУВАННЯ ЕТИЛЕНОНЕНАСИЧЕНИХ СПОЛУК

(57) Реферат:

Спосіб гідроціанування етиленононенасичених органічних сполук до сполук, що містять принаймні одну нітрильну групу, переважно гідроціанування олефінів, таких як бутадієн, або заміщених олефінів, таких як алкенонітрили, пентенонітрили. Гідроціанування проводять в присутності каталітичної системи, що містить як метал з каталітичною активністю нікель і моно- та полідентатні органофосфорні ліганди.

UA 78625 C2

UA 78625 C2

Опис винаходу

Ця заявка претендує на пріоритет 35 U.S.C. 119 FR-02/16550 від 23 грудня 2002, включений тут посиланням.

Винахід стосується способу гідроціанування етиленоненасичених органічних сполук до сполук, що містять принаймні одну нітрильну групу.

Більш переважно, винахід стосується гідроціанування діолефінів, таких як бутадієн, або заміщених олефінів, таких як алкенонітрили, такі як пентенонітрили.

[Патент Франції №1,599,761] описує спосіб одержання нітрилів шляхом додавання синильної кислоти до органічних сполук, що містять принаймні один етиленовий подвійний зв'язок, в присутності нікелевого каталізатору та триарилфосфіту.

Реакцію можна проводити в присутності розчинника або без нього.

Якщо в способі з рівня техніки присутній розчинник, ним переважно є вуглеводень, такий як бензол або ксилол, або нітрил, такий як ацетонітрил.

Як каталізатор застосовують органонікелевий комплекс, що містить ліганди, такі як фосфіни, арсини, стибіни, фосфіти, арсеніти або антимоніти. Також в зазначеному патенті пропонують застосовувати -промотор активації каталізатору, такий як сполука бору або сіль металу, як правило, кислота Л'юїса.

Багато досліджень проводилися по пошуку каталітичних систем, в основному, які містять органофосфорний ліганд та каталітично активний метал, більш переважно нікель, і виявляють все більшу продуктивність.

Продуктивність каталітичної системи оцінюють за визначенням декількох характеристик, переважно таких, як стабільність каталітичної активності каталізатора, вихід реакції та селективність щодо синтезу бажаного продукту: в даному випадку - селективність щодо лінійних пентенонітрилів або адипонітрилів.

Так, раніше була запропонована каталітична система, нікель в поєднанні з органофосфорними лігандами, що містять єдиний атом фосфору та які мають назву монодентатні ліганди. Промислово застосовуваною сполукою цього класу є тритолілфосфіт (ТТФ). Ця система є дуже продуктивною при синтезі пентеннітрилів шляхом гідроціанування бутадієну, але потребує збільшення продуктивності при синтезі адипонітрилу шляхом гідроціанування пентенонітрилів.

Крім того, ця каталітична система має високу стабільність та розчинність в реакційному середовищі. Такі каталітичні системи описані в численних патентах, таких як, наприклад [U.S. Патент №3,469,215, DE 19953058, FR 1,529,134, FR 2,069,411, U.S. Патент №3,631,191 та 3,766,231, FR 2,523,974].

Для продуктивності каталізатора, особливо для високої селективності на стадії гідроціанування алкеннітрилів, переважно пентенонітрилів, до динітрилів, пропонувалися нові класи органофосфорних лігандів, спеціально призначених для поєднання з нікелем. Цей новий клас лігандів включає органофосфорні сполуки, що містять декілька атомів фосфору та мають назву плюрідентатні ліганди. Серед запропонованих сполук, в основному, сполуки, що включають два атоми фосфору та мають назву бідентатні ліганди.

Такі сполуки та каталітичні системи захищені багатьма патентами.

Наприклад, можна відмітити [WO 99/06355, WO 99/06356, WO 99/06357, WO 99/06358, WO 99/52632, WO 99/65506, WO 99/62855, патент U.S. №5,693,843, WO 96/1182, WO 96/22968, патент U.S. №5,981,772, WO 01/36429, WO 99/64155 та WO 02/13964].

Структура цих сполук є дещо складною, особливо щодо груп, які несуть атоми фосфору, та структури, що поєднує разом два атоми фосфори.

За допомогою цього класу бідентатних лігандів можна одержати каталітичну систему, "що виявлятиме покращену селективність при одержанні лінійних динітрилів в способі гідроціанування алкенонітрилів.

Однак, ці бідентатні ліганди більш складної структури тяжче синтезувати, що призводить до підвищення їх вартості. Тому важливою та необхідною характеристикою з економічної точки зору є їх дуже висока стабільність в реакційному середовищі для можливості утилізації при промисловому застосуванні. Крім того, враховуючи їх складну структуру, може зменшуватись їх розчинність в реакційному середовищі, що може призвести до зниження загального виходу реакції.

Одним з об'єктів винаходу пропонується розчин, який дозволяє застосовувати каталітичні системи на основі плюрідентатних лігандів, які характеризуються покращеною селективністю, та одночасно дозволяють зменшити недоліки, пов'язані з їх нестабільністю та рівнем розчинності.

З цією метою винахід пропонує спосіб гідроціанування сполук, що містять принаймні одну етиленову ненасиченість, шляхом реакції з ціаністим воднем в присутності каталітичної системи, що включає елемент металу з каталітичною активністю, зв'язаний з органофосфорними лігандами, вибраними з груп, що включає органофосфіти та органофосфораміди, який відрізняється тим, що каталітична система включає принаймні два органофосфорних ліганди, причому перший ліганд вибирають з групи монодентатних органофосфорних сполук, а другий ліганд вибирають з групи плюрідентатних органофосфорних лігандів.

Згідно з переважною ознакою винаходу співвідношення кількості молей другого ліганду, виражених в атомах фосфору, до кількості атомів елементу металу, складає принаймні 1, переважно від 1 до 6, ще переважніше від 1 до 5, найбільш переважно від 1 до 4.

Згідно з іншою ознакою винаходу співвідношення загальної кількості молей органофосфорних лігандів, виражених в кількості атомів фосфору, до кількості атомів елементу металу складає від 2 до 100. Однак це співвідношення не є критичним.

"Загальна кількість молей органофосфорних лігандів" означає суму молей першого та другого лігандів.

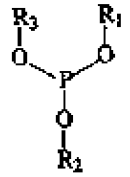
Згідно зі ще однією переважною ознакою винаходу співвідношення кількості молей першого ліганду та

UA 78625 C2

UA 78625 C2

кількості молей другого ліганду переважно складає більше ніж 0,1, ще пере важніше, більше або рівне 0,5.

Органофосфорні ліганди, придатні як перший ліганд, вибирають з групи, що включає монодентатні органофосфорні сполуки, такі як сполуки наступної загальної формули (I):

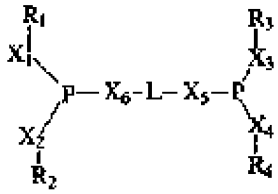


в якій R_1, R_2, та $R_{3|}$ однакові або різні, означають лінійний або розгалуджений алкільний радикал, що містить 1-12 атомів вуглецю та який може включати гетероатоми, заміщенийабо незаміщений ароматичний або цикпоаліфатичний радикал, який може включати гетероатоми та одне або більше необов'язково конденсованих кілець, причому радикали R_1, R_2, R_3 здатні попарно поєднуватися.

Прикладами монодентатних органофосфорних сполук, придатних для винаходу, можуть бути трифенілфосфіти, тритолілфосфіти та триметімолфосфіти.

Переважною сполукою є тритолілфосфіт через його високу розчинність в реакційному середовищі, а також відносну дешевизну.

Органофосфорними сполуками, придатними як другий ліганд, переважно є бідентатні органофосфорні сполуки наступної загальної формули II:



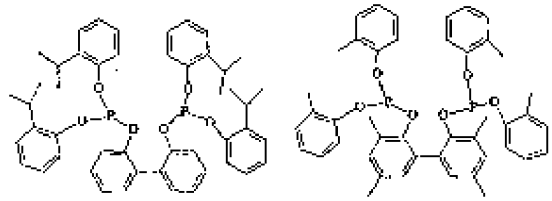
в якій R_1 R_2, R_3Та R_4 однакові або різні, означають лінійний або розгапуджений алкіль'ний радикал, що містить 1-12 атомів вуглецю та необов'язково містить гетероатоми, заміщений або незаміщений ароматичний або циклоаліфатичний радикал, який також необов'язково містить гетероатоми та одне або більше необов'язково конденсованих кілець; алкіларильний радикал; або арилалкільний радикал; за тієї умови, що радикали R_1, R_2 та/або R_3Та R_4 можуть бути зв'язані разом,

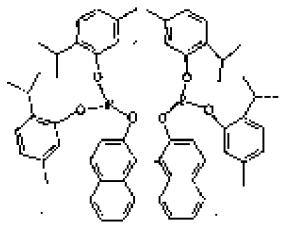
X_1, X_2, X_3,X_4, X_5 та X_6, однакові або різні, означають ковалентний зв'язок, атом кисню або дивалентний NRs-радикал, в якому R_5 означає атом водню або алкіл, арил, сульфоніл, циклоалкіл або карбонілований радикал, та L означає ковалентний зв'язок або дивалентний лінійний алкільний радикал, що містить 1-12 атомів вуглецю та необов'язково містить гетероатоми; заміщений або незаміщений дивалентний циклоаліфатичний або ароматичний радикал, який також необов'язково містить гетероатоми, який необов'язково включає необов'язково конденсоване кільце; або дивалентний алкіларильний або арилалкільний радикал.

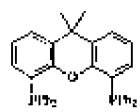
Прикладами бідентатних органофосфорних сполук можуть бути сполуки, описані у вищевказаних патентах та патентних заявках.

Також як другий ліганд переважно можуть застосовуватися сполуки, наведені як приклади в наступних патентах: [WO 95/30680, WO 96/11182, WO 99/06358, WO 99/13983, WO 99/64155, WO 01/21579 та WO 01/21580].

Як приклад наведені наступні структури , в яких Ph означає феніл.

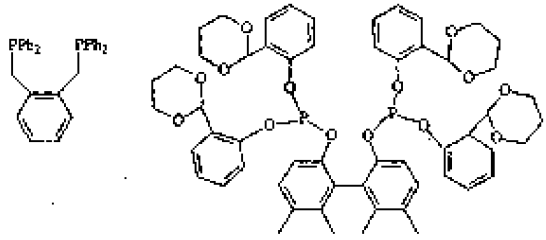






UA 78625 C2

UA 78625 C2



Ці сполуки мають більш складну структуру, ніж перші ліганди, описані вище, та часто виявляють низьку розчинність в реакційному середовищі та більшу нестабільність. Однак, ці другі ліганди, або бідентатні ліганди, мають кращу каталітичну активність, особливо щодо селективності відносно нітрилів або динітрилів.

Згідно зі способом винаходу застосування суміші двох лігандів, бідентатного та плюрідентатного, дає можливість зберегти каталітичні властивості плюрі(ди)дентатноїсполуки, особливо стосовно селективності, поряд з цим покращити їхню розчинність в реакційному середовищі.

Каталітичну систему згідно винаходу можна символічно виразити формулою III:

$$M[L_1]_x[L_2]_y \qquad (III)$$

в якій M означає перехідний метал з каталітичною активністю;

L_1 означає монодентатний органофосфорний перший ліганд;

L_2 означає плюрідентатний органофосфорний другий ліганд; x та y означають десяткове число, що відповідає кількості молей відповідного ліганду в каталітичній системі.

Згідно з переважною ознакою винаходу елемент металу M з каталітичною активністю вибирають з групи, що включає нікель, кобальт, залізо, рутеній, родій, паладій, осмій, іридій, платину, мідь, срібло, золото, цинк, кадмій та церій.

Ця формула наведена лише для ілюстрації і не означає, що кожен атом металу M координований з двома лігандами. Так, можливо, що частина атомів металу M координована лише з першим лігандом, інша частина атомів - з другим лігандом і, нарешті, остання частина - з двома лігандами в різних співвідношеннях. Вищевказана формула наведена лише для ілюстрації та ясності та базується на застосовуваних кількостях сполук, а не на структурному аналізі одержаної каталітичної системи.

Органометалеві комплекси, які утворюють вищезазначені системи металів, одержують шляхом поєднання розчину сполуки вибраного металу з розчином кожного ліганду (першого або другого) або з розчином цих двох лігандів.

Сполука металу може не розчинятися в розчиннику.

Метал в застосовуваній сполуці може мати таку ж ступінь окислення, яку він матиме в органометалевому комплексі, або вищу ступінь окислення.

Наприклад, в органометалевих комплексах винаходу родій знаходиться в ступені окислення (I), рутеній в ступені окислення (II), платина в ступені окислення (0), паладій в ступені окислення (0), осмій в ступені окислення (II), іридій в ступені окислення (I), нікель в ступені окислення (0).

Якщо при одержанні органометалевого комплексу застосовують метал з вищим ступенем окислення, його можна відновити in situ.

Як перехідні метали переважно застосовують сполуки перехідних металів, переважно сполуки нікелю, паладію, заліза або міді.

Серед вищевказаних сполук найбільш переважними є сполуки нікелю.

Як приклади, які не обмежують винахід, можуть бути вказані:

- сполуки, в яких нікель має ступінь окислення нуль, такі як тетраціанонікелят калію, $K4[Ni(CN)_4]$; біс(акрилонітрил)нікель нуль; біс(1,5-циклооктадієн) нікель (також має назву $Ni(cod)_2$), та ліганди, що містять похідні, наприклад тетракіс(трифенілфосфін) нікель нуль.

- сполуки нікелю, такі як карбоксилати (переважно ацетат), карбонат, бікарбонат, борат, бромід, хлорид, цитрат, тіоціанат, ціанід, форміат, гідроксид, гідрофосфіт, фосфіт, фосфат та похідні, йодид, нітрат, сульфат, сульфіт, арил та алкілсульфонат.

Якщо застосовують сполуку нікелю з вищим ступенем окислення, ніж нуль, до реакційного середовища додають відновлювальний агент нікелю, який переважно реагує з нікелем в умовах реакції. Відновлювальним агентом може бути як органічна, так і неорганічна сполука. їх прикладами, які не обмежують винахід, можуть бути вказані боропдриди, такі як $NaBH_4$, KBH_4, Zn порошок, магній або водень.

Якщо застосовують сполуку нікелю зі ступенем окислення 0, також можна додавати відновлювальний агент вищевказаного типу, але необов'язково.

Якщо застосовують сполуку заліза, придатним є такий же відновлювальний агент.

У випадку паладію відновлювальними агентами можуть одночасно бути елементи реакційного середовища (органофосфоровані сполуки, розчинник, олефін).

Розчини першого та другого лігандів можуть додаватися одночасно або послідовно. Крім того, можна одержати органометалеві комплекси з кожним лігандом окремо, потім змішати ці дві системи перед їх введенням в реакційне середовище або ввести їх безпосередньо у вказане середовище.

Переважно, органічними сполуками, що містять принаймні один етиленовий подвійний зв'язок, які застосовують в даному способі, є діолефіни, такі як бутадієн, ізопрен, 1,5-гекбадієн, 1,5-циклооктадієн,

UA 78625 C2

UA 78625 C2

етиленоненасичені аліфатичні нітрили, переважно лінійні пентенонітрили, такі як 3-пентенонітрил, 4-пентенонітрил; моноолефіни, такі як стирол, метилстирол, вінілнафталін, циклогексен, метилциклогексен, а також суміші декількох цих сполук. Переважно, пентенонітрили можуть містити деяку кількість, як правило, невелику, інших сполук, таких як 2-метил-3-бутенонітрил, 2-метил-2-бутенонітрил, 2-пентенонітрил, валеронітрил, адипонітрил, 2-метилглутаронітрил, 2-етилсукцинонітрил або бутадієн, які утворюються, наприклад, в результаті попереднього гідроціанування бутадієну до ненасичених нітрилів.

Дійсно, при,- гідроціануванні бутадієну поряд з лінійними пентенонітрилами утворюється значна кількість 2-метил-3-бутенонітрилу та 2-метил-2-бутенонітрилу. Каталітичну систему для гідроціанування згідно винаходу можна одержати перед її введенням в зону реакції, наприклад, шляхом додавання до суміші першого та другого лігандів самостійно або розчиненої в розчиннику придатної кількості вибраної сполуки перехідного металу та необов'язково відновлювального агенту, або за способом, описаним вище. Також каталітичну систему можна приготувати "in situ" шляхом простого додавання першого та другого лігандів та сполуки перехідного металу до реакційного середовища гідроціанування, перед або після додавання сполуки, яку піддають гідроціануванню.

Кількість нікелю або іншої сполуки перехідного металу вибирають такою, щоб концентрація в молях перехідного металу на моль органічних сполук, які піддають гідроціануванню або ізомеризації, складала від 10^{-4} до 1, переважно від 0.0003 до 0.5моль на моль нікелю або іншої сполуки перехідного металу.

Загальну кількість органофосфорних лігандів, які застосовують для одержання каталізатора, вибирають таку, що кількість моль цих сполук по відношенню до одного молю перехідного металу складає 0.5-500, переважно 2-100. Не зважаючи на те, що реакцію, як правило, проводять без розчинника, може виявитись сприятливим додавання інертного органічного розчинника. Розчинником може бути розчинник каталізатора, який при температурі гідроціанування є змішуваним з фазою, що містить сполуку, яку піддають гідроціануванню. Прикладами таких розчинників можуть бути ароматичні, аліфатичні або циклоаліфатичні вуглеводні.

Реакцію гідроціанування, як правило, проводять при температурі від 10 °С до 200°С, переважно від 30°С до 120°С. Реакцію можна проводити в середовищі, що містить одну або дві фази.

Спосіб згідно винаходу можна здійснювати в безперервному або періодичному режимі.

Ціаністий водень можна одержати з ціанідів металів, переважно ціаніду натрію, або з ціангідринів, таких як ацетоноціангідрин або іншими відомими способами синтезу.

Ціаністий водень вводять в реактор в газоподібному або рідкому стані. Також попередньо він може бути розчиненим в органічному розчиннику.

В контексті періодичного виконання способу до реактора, попередньо очищеного інертним газом (таким як азот, аргон), можна загружати як розчин, що містить усі компоненти або частину різних його компонентів, таких як сполуки, які піддають гідроціануванню, сполуки формули (I) та (II), сполуку перехідного металу, необов'язково відновлювальний агент та розчинник; так і окремо вказані компоненти. Як правило, після цього в реакторі встановлюють вибрану температуру. Потім вводять ціаністий водень, переважно безперервним або звичайним шляхом.

Коли реакція (за якою може слідувати аналіз проб) закінчилася, реакційну суміш видаляють після охолодження і відділяють продукти реакції, наприклад дистиляцією.

Спосіб гідроціанування етиленоненасичених сполук згідно винаходу також стосується гідроціанування вказаних етиленоненасичених нітрилів, одержаних вищевказаною реакцією з ціаністим воднем, та включає застосування каталітичної системи згідно винаходу зі співкаталізатором, який складається з принаймні однієї кислоти Л'юїса.

Етиленоненасиченими сполуками, які можна застосовувати на цій стадії, як правило, є сполуки, які застосовують для основного способу. Однак, більш переважно застосовувати для реакції гідроціанування до динітрилів етиленоненасичені аліфатичні нітрили, переважно лінійні пентеннітрили, такі як 3-пентенонітрил, 4-пентенонітрил ті їхні суміші.

Вказані пентенонітрили, як правило, можуть містити незначну кількість інших сполук, таких як 2-метил-3-бутенонітрил, 2-метил-2-бутенонітрил, 2-пентенонітрил, валеронітрил, адипонітрил, 2-метилглутаронітрил, 2-етилсукцинонітрил або бутадієн, які утворюються в результаті попередньої реакції гідроціанування бутадієну та/або ізомеризації 2-метил-3-бутенонітрилу до пентенонітрилів.

У випадку гідроціанування етиленоненасичених аліфатичних нітрилів кислота Л'юїса, яку застосовують як співкаталізатор, призводить до покращення лінійності одержаних динітрилів, яка виражається процентним співвідношенням лінійного динітрилу по відношенню до загальної кількості утворених динітрилів, та/або збільшення активності та терміну дії.

Під терміном "кислота Л'юїса" в даному тексті розуміють його звичайне визначення, а саме - сполуки, які є акцепторами електронної пари.

Переважно, можна застосовувати кислоти Л'юїса, вказані в [книзі під редакцією G.A.Olah, "Friedel-Crafts and Related Reactions", том 1, стор. 191-197 (1963)].

Кислоти Л'юїса, які можна застосовувати як співкаталізатор в даному способі, вибирають серед сполук елементів Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb та VIII Груп Періодичної Системи елементів. Найчастіше цими сполуками є солі, переважно галогеніди, такі як хлориди або броміди; сульфати, галогеналкілсульфонати або пергалогеналкілсульфонати, переважно фторалікілсульфонати або перфторалкілсульфонати, галогенацетати, пергалогенацетати, карбоксилати та фосфати.

Як приклади кислот Л'юїса, які не обмежують винахід, можна зазначити хлорид цинку, бромід цинку, йодид цинку, хлорид магнію, бромід магнію, хлорид кадмію, бромід кадмію, хлорид олова, бромід олова, сульфат олова, тартрат олова, хлорид індію, трифторметилсульфонат індію, трифторацетат індію, хлориди та броміди

UA 78625 C2

UA 78625 C2

рідко земельних елементів, таких як лантан, церій, празеодимій, неодимій, самарій, європій, гадоліній, тербій, диспрозій, гафній, ербій, талій, ітербій та лютецій, хлорид кобальту, хлорид заліза та хлорид ітрію.

Також як кислоти Л'юїса можуть застосовуватися такі сполуки, як трифенілборан та ізопропілат титану,

Звичайно, можна застосовувати і суміші декількох кислот Л'юїса.

Серед кислот Л'юїса особливо переважними є хлорид цинку, бромід цинку, хлорид олова, бромід олова, трифенілборан, трифторметилсульфонат індію та суміші хлорид цинку/хлорид олова.

Співкаталізатор на основі кислоти Л'юїса, як правило, застосовують в кількості 0.01-50моль на моль сполуки перехідного металу, більш переважно сполуки нікелю.

Як і при здійсненні основного способу винаходу, каталітичну систему, яку застосовують для гідроціанування, можна одержати перед її введенням в зону реакції або in situ, наприклад, введенням в зону реакції окремих компонентів каталітичної системи.

Також можливо в умовах способу гідроціанування згідно винаходу, особливо в присутності попередньо описаної каталітичної системи, що містить принаймні один монодентатний ліганд та бідентатний ліганд та принаймні одну сполуку перехідного металу, здійснити за відсутності ціаністого водню ізомеризацію 2-метил-3-бутенонітрилу в пентенонітрили, більш загально, розгалужених ненасичених нітрилів в лінійні ненасичені нітрили.

2-метил-3-бутенонітрил, який піддають ізомеризації згідно винаходу, може застосовуватися самостійно або в суміші інших сполук.

Так, 2-метил-бутенонітрил може застосовуватися в суміші з 2-метил-2-бутенонітрилом, 4-пентенонітрилом, 3-пентенонітрилом, 2-пентенонітрилом, бутадієном,адипонітрилом, 2-метилглутаронітрилом, 2-етилсукцинонітрилом або валеронітрилом.

Особливий інтерес представляє обробка реакційної суміші, одержаної в результаті гідроціанування бутадієну, HCN в присутності принаймні однієї суміші сполук формули (I) та (II) та принаймні однієї сполуки перехідного металу, переважно сполуки нікелю зі ступунем окислення 0, як це зазначено раніше.

В контексті цього переважного альтернативного варіанту, в якому каталітична система вже присутня в реакції гідроціанування бутадієну, для здійснення реакції ізомеризації достатньо припинити введення ціаністого водню.

В разі необхідності можна дещо очистити реактор інертним газом, таким як азот або аргон, для того, щоб позбутися ціаністого водню, який все ще може залишатися.

Як правило, реакцію ізомеризації проводять при температурі від 10 °C до 200°C, переважно від 60°C до 180°C.

В переважному випадку ізомеризації, яка слідує безпосередньо за реакцією гідроціанування бутадієну, бажано контролювати температуру, при якій проводили гідроціанування.

Так, у випадку гідроціанування етиленоненасичених сполук, каталітична система, яку застосовують для ізомеризації, може вже знаходитися в середовищі або одержуватися за методикою, описаною вище.

Не зважаючи на те, що реакцію ізомеризації, як правило, здійснюють без розчинника, може виявитися сприятливим додавання інертного розчинника, який може слугувати розчинником для наступної екстракції. Переважно, це в тому випадку, коли цей розчинник застосовувався в реакції гідроціанування бутадієну і служить для одержання середовища, яке піддають ізомеризації. Ці розчинники можна вибирати з тих, що були вказані вище для гідроціанування.

Однак, одержання динітрильних сполук шляхом гідроціанування олефінів, таких як бутадієн, може здійснюватися із застосуванням каталітичної системи згідно винаходу для вищезазначених стадій утворення ненасичених нітрилів та ізомеризації; реакція гідроціанування ненасичених нітрилів до динітрилів може здійснюватися в присутності каталітичної системи згідно винаходу або будь-якої іншої каталітичної системи, яка відома для цієї реакції.

Подібним чином, реакція гідро ціанування олефінів до ненасичених нітрилів та наступна ізомеризація може здійснюватися в присутності іншої каталітичної системи, ніж за винаходом, причому стадію гідроціанування ненасичених нітрилів до динітрилів здійснюють в присутності каталітичної системи згідно винаходу.

Наступні приклади ілюструють винахід.

В прикладах застосовують абревіатуру зі вказаним нижче значенням:

cod: 1,5-циклооктадієн

екв: еквівалент

3PN: 3-пентенонітрил

4PN: 4-пентенонітрил

3+4PN: 3PN+4PN

TT(Y): коефіцієнт перетворення продукту Y, який піддають гідроціануванню, що являє собою співвідношення кількості молей перетвореного Y до початкової кількості молей Y. Лінійність (L): співвідношення кількості молей утвореного адипонітрилу (AdN) до кількості молей утворених динітрилів (сума молей адипонітрилу (AdN), етилсукцинілдинітрилу (ESN) та метилглутаронітрилу (MGN))

Селективність (%): Кількість молей утвореного AdN,по відношенню до теоретичної кількості молей (AdN), розрахованої за кількістю молей перетвореного 3+4pn.

CPG: газова хроматографія

ml: мілілітр

мол: моль

ммол: мілімоль

UA 78625 C2

UA 78625 C2

Ph: феніл

Приклади 1-12:

Ці досліди стосуються гідроціанування пентенонітрилів до адипонітрилів. Їх проводили в чотирьох робочих режимах, описаних нижче.

Робочий режим 1:

В інертному середовищі в 60мл скляну воронку Шотта з перегородкою

послідовно загружають:

- ліганд (6моль екв ліганду / Ni для монодентатних лігандів, 3моль екв ліганду / Ni для бідентатних лігандів);
- 3-пентенонітрил (1.25г, 400екв / Ni);
- біс(1,5-циклооктадієн)$_2$нікель (21мг);
- кислоту Л'юїса (1екв / Ni).

Реакційне середовище нагрівають до 70°С при перемішуванні. В середовище шприцем під тиском вводять ацетоноціангідрин в кількості 0.45мл за годину. Через 3 години ін'єкції введення ацетоноціангідрину припиняють. Суміш охолоджують до температури зовнішнього середовища, розбавляють ацетоном та аналізують за допомогою газової хроматографії.

Робочий режим 2:

В інертному середовищі в 60мл скляну воронку Шотта з перегородкою послідовно загружають:

- бідентатний ліганд (1моль екв ліганду / Ni);
- бідентатний ліганд (4 моль екв ліганду / Ni);
- 3-пентенонітрил (1.25г, 400екв / Ni);
- біс(1,5-циклооктадієн)$_2$нікель (21мг);
- кислоту Л'юїса (1екв / Ni).

Реакційне середовище нагрівають до 70°С при перемішуванні. В середовище шприцем під тиском вводять ацетоноціангідрин в кількості 0.45мл за годину. Через 3 години Ін'єкції введення ацетоноціангідрину припиняють. Суміш охолоджують до температури зовнішнього середовища, розбавляють ацетоном та аналізують за допомогою газової хроматографії.

Робочий режим 3:

В інертному середовищі в 100мл реактор з нержавіючої сталі послідовно загружають:

- ліганд (6моль екв ліганду / Ni для монодентатних лігандів, 3моль екв ліганду / Ni для бідентатних лігандів);
- * 3-пентенонітрил (30г, 75 екв / Ni);
- біс(1,5-циклооктадієн)$_2$нікель (1.30г);
- кислоту Л'юїса (1екв / Ni).

Реакційне середовище нагрівають при перемішуванні до 55°С. В середовище шприцем під тиском вводять рідкий HCN в кількості 1.92мл за годину. Через 5 години ін'єкції введення HCN припиняють. Суміш охолоджують до температури зовнішнього середовища, розбавляють ацетоном та аналізують за допомогою газової хроматографії.

Робочий режим 4:

В інертному середовищі в 100мл реактор з нержавіючої сталі послідовно загружають:

- бідентатний ліганд (1моль екв ліганду/ Ni);
- монодентатний ліганд (4 моль екв ліганду / Ni);
- 3-пентенонггрил (30г, 75екв / Ni);
- біс(1,5-циклооктадієн)$_2$нікель (1.30мг);
- кислоту Л'юїса (1 екв / Ni).

Реакційне середовище нагрівають при перемішуванні до 55°С. В середовище шприцем під тиском вводять рідкий HCN в кількості 1.92мл за годину. Через 5 годин ін'єкції введення HCN припиняють. Суміш охолоджують до температури зовнішнього середовища, розбавляють ацетоном та аналізують за допомогою газової хроматографії.

Отримані результати зібрані в Таблиці 1 нижче:

Таблиця 1

Приклад	Застосов. ліганд	Співвід-ня L/Ni	Кислота Л'юїса	Робочий режим	L(%)	Селект-сть AdN (%)	Розчинність
1	Ліганд С	6	$ZnCl_2$	1	86	79	Так
2	Ліганд С	2	$ZnCl_2$	1	83	73	Так
3	Ліганд А	6	$ZnCl_2$	1	76	61	Так
4	Ліганд С+А	2-4	$ZnCl_2$	1'	84	82	Так
5	Ліганд С	6	$ZnCl_2$	1	86	79	Так
6	Ліганд С	2	$ZnCl_2$	1	83	73	Так
7	Ліганд В	6	$ZnCl_2$	1	54	13	Так
8	Ліганд С+В	2-4	$ZnCl_2$	1'	83	74	Так
9	Ліганд D	6	$InTFA_3$	2	92	81	Ні
10	Ліганд D	2	$InTFA_3$	2	74	(1)	Так
11	Ліганд А	6	$InTFA_3$	2	81	75	Так
12	Ліганд D+A	2-4	$InTFA_3$	2'	92	81	Так

UA 78625 C2

UA 78625 C2

(1) Селективність неможливо визначити, оскільки швидкість перетворення є занадто низькою.

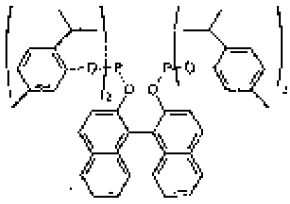
$InTFA_3$: трифторацетат індію.

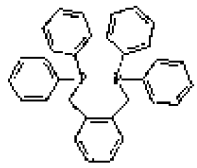
Співвідношення UN і виражається в атомах фосфору на атоми нікелю; перше співвідношення стосується співвідношення атомів фосфору, які забезпечує другий ліганд, а друге співвідношення стосується атомів фосфору, які забезпечує перший ліганд.

Ліганд A: тритолілфосфіт

Ліганд B: тритімолфосфіт

Ліганд C: Ліганд D:

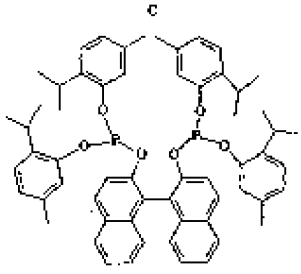


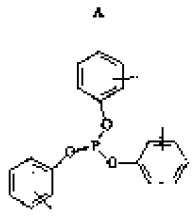


Приклад 13:

Гідроліз суміші лігандів наступних формул:

C A





В герметичній камері з рукавичками в 30мл трубку типу Шотта послідовно вводять: ліганд C (270мг), ліганд A (2екв.), 3-пентенонітрил (1.0г) та хлорид цинку (2екв.). Одержують прозору гомогенну суміш, яку перемішують в інертному середовищі та до якої додають 2екв. води. Склад суміші аналізують ^{31}P NMR.

Одержані наступні результати:

Таблиця 2

Час	Вміст C, мас.	Вміст A, мас.
15хв	35%	60%
1год 40хв	28%	19%
4год 30хв	28%	14%

Ці результати показують захист від гідролізу бідентатних лігандів або другого ліганду, що дозволяє таким чином економити більш високовартісний ліганд шляхом зменшення швидкості гідролізу, а також кількість бідентатного ліганду по відношенню до елементу металу, в той же час зберігаючи рівень каталітичної активності системи, яка включає другий ліганд.

Кожен патент, заявка на патент та літературна стаття/доповідь, розміщені або вказані тут, включені саме посиланням.

Оскільки винахід описано в ознаках особливих та переважних втілень, кваліфікований спеціаліст зрозуміє, що різноманітні модифікації, заміщення, вилучення та зміни можна здійснити, не відступаючи від його суті. Таким чином, це означає, що об'єм даного винаходу обмежений виключно об'ємом наступної формули винаходу, включаючи її еквіваленти.

Формула винаходу

1. Спосіб гідроціанування сполук, що містять принаймні одну ділянку

етиленової ненасиченості, шляхом взаємодії з ціанистим воднем у присутності каталітичної системи, що містить як метал з каталітичною активністю нікель, зв'язаний з органофосфорними лігандами, вибраними з групи: органофосфоніти, органофосфініти, органофосфіни та органофосфораміди, де каталітична система містить принаймні один перший ліганд, який вибирають з монодентатних органофосфітів, та принаймні один другий ліганд, який вибирають з полідентатних органофосфорних лігандів.

2. Спосіб за п. 1, в якому другим органофосфорним лігандом є бідентатний ліганд.

3. Спосіб за п. 1, в якому другий ліганд вибирають з групи: органофосфітові, органофосфінові, органофосфінітові, органофосфонітові та органофосфорамідні сполуки.

4. Спосіб за п. 1, в якому співвідношення кількості других полідентатних лігандів, виражене в атомах фосфору, і кількості атомів металу складає більше за 0,5.

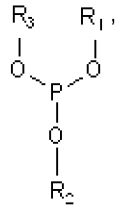
UA 78625 C2

UA 78625 C2

5. Спосіб за п. 1, в якому співвідношення загальної кількості молей першого та другого лігандів, виражене в атомах фосфору, до кількості атомів металу складає від 1 до 100.

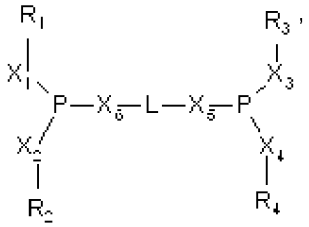
6. Спосіб за п. 1, в якому співвідношення загальної кількості молей першого ліганду і кількості молей другого ліганду складає більше ніж 0,1.

7. Спосіб за п. 1, в якому перший монодентатний ліганд має таку загальну формулу (I):



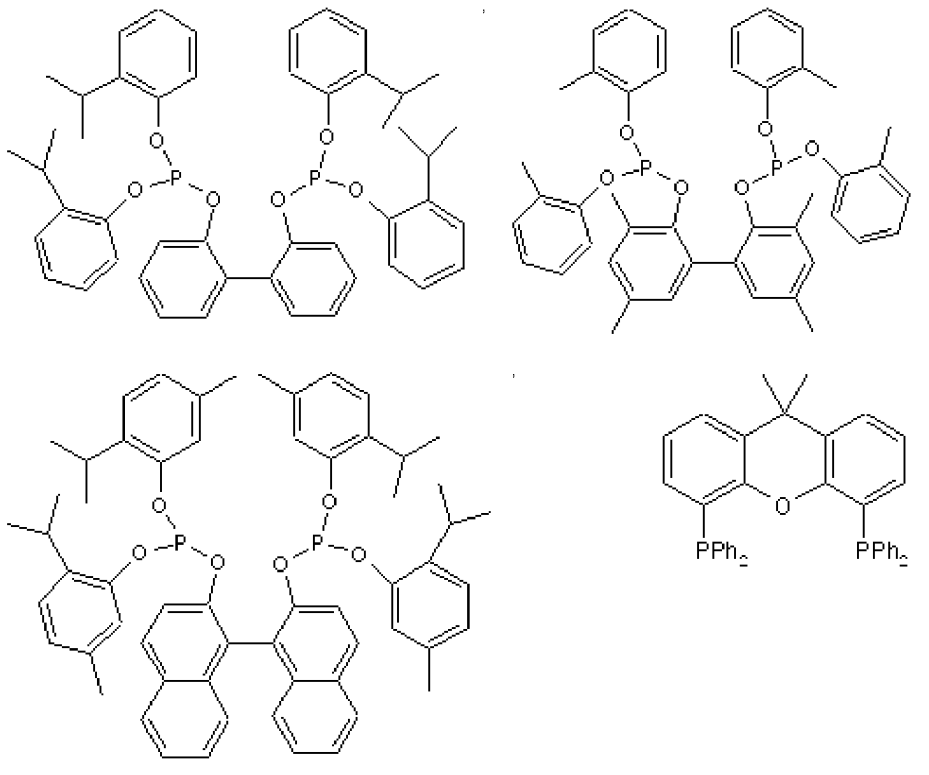
де R_1, R_2 та R_3 можуть бути однакові або різні, причому кожен означає лінійний або розгалужений алкільний радикал, що містить 1-12 атомів вуглецю та необов'язково містить гетероатоми; заміщений або незаміщений ароматичний або циклоаліфатичний радикал, який також необов'язково містить гетероатоми та одне або більше необов'язково конденсованих кілець, за умови, що радикали R_1, R_2, R_3 можуть бути попарно зв'язані.

8. Спосіб за п. 7, в якому другий ліганд має загальну формулу (II):



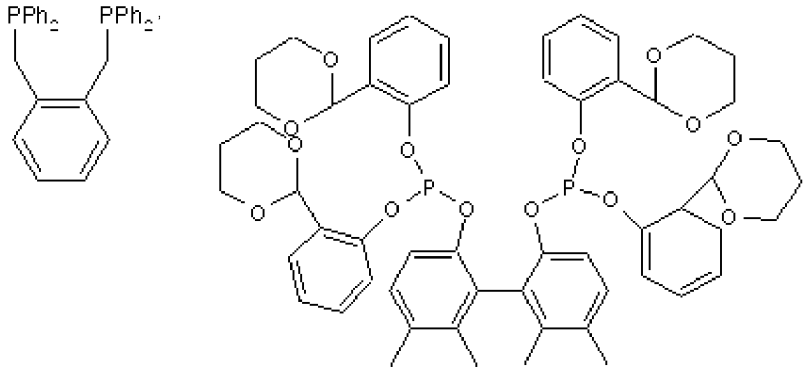
де R_1, R_2, R_3 та R_4 можуть бути однакові або різні, причому кожен означає лінійний або розгалужений алкільний радикал, що містить 1-12 атомів вуглецю та необов'язково містить гетероатоми; заміщений або незаміщений ароматичний або циклоаліфатичний радикал, який також необов'язково містить гетероатоми та одне або більше необов'язково конденсованих кілець; алкіларильний або арилалкільний радикал; за умови, що радикали R_1 та R_2 та/або R_3 та R_4 можуть бути разом зв'язані; X_1, X_2, X_3, X_4, X_5 та X_6 можуть бути однакові або різні, причому кожен означає ковалентний зв'язок, атом кисню або дивалентний NR_5-радикал, в якому R_5 означає атом водню або алкільний, арильний, сульфонільний, циклоалкільний або карбонілований радикал, та L означає ковалентний зв'язок або дивалентний лінійний алкільний радикал, що містить 1-12 атомів вуглецю та необов'язково містить гетероатоми; заміщений або незаміщений дивалентний циклоаліфатичний або ароматичний радикал, який також необов'язково містить гетероатоми, який необов'язково включає принаймні одне необов'язково конденсоване кільце; або дивалентний алкіларильний або арилалкільний радикал.

9. Спосіб за п. 1, в якому монодентатний перший ліганд вибирають з групи: трифенілфосфіт, тритолілфосфіт, тритимолфосфіт, а бідентатний другий ліганд вибирають з групи сполук таких формул:



UA 78625 C2

UA 78625 C2



10. Спосіб за п. 1, в якому реакцію проводять в однофазному середовищі.

11. Спосіб за п. 1, в якому каталізатор має загальну формулу (III):

$M[L_1]_x[L_2]_y$,

де M означає Ni як метал з каталітичною активністю, L_1 - монодентатний органофосфорний перший ліганд, L_2 - полідентатний органофосфорний другий ліганд, x та y кожен означає десяткове число, що відповідає кількості молей відповідного ліганду в каталітичній системі.

12. Спосіб за п. 1, в якому реакційне середовище містить розчинник каталізатора, який при температурі гідроціанування є змішуваним з фазою, що містить сполуку, яку піддають гідроціануванню.

13. Спосіб за п. 1, в якому сполуки нікелю, вибирають з групи сполук, у яких нікель має ступінь окислення нуль: тетраціанонікелят калію, біс(акрилонітрил)нікель (0), біс(1,5-циклооктадієн)нікель та похідні, що містять ліганди, як тетракіс(трифенілфосфін)нікель (0); сполуки нікелю, такі як карбоксилати, карбонат, бікарбонат, борат, бромід, хлорид, цитрат, тіоціанат, ціанід, форміат, гідроксид, гідрофосфіт, фосфіт, фосфат та похідні, йодид, нітрат, сульфат, сульфіт, арил- та алкілсульфонати.

14. Спосіб за п. 1, в якому органічними сполуками, що містять принаймні один етиленовий ненасичений зв'язок, є діолефіни, такі як бутадієн, ізопрен, 1,5-гексадієн, 1,5-циклооктадієн, етиленоненасичені аліфатичні нітрили, лінійні пентенонітрили, такі як пентен-3-нітрил, пентен-4-нітрил, моноолефіни, стирол, метилстирол, вінілнафталін, циклогексен, метилциклогексен та їх суміші.

15. Спосіб за п. 8, в якому кількість нікелю вибирають такою, що вона складає від 10^{-4} до 1 моля нікелю на моль органічної сполуки, яку піддають гідроціануванню, а кількість сполуки формули (I) або формули (II) вибирають такою, що кількість її молів по відношенню до 1 моля нікелю складає 0,5-100.

16. Спосіб за п. 1, в якому реакцію гідроціанування проводять при температурі від 10 до 200 °C.

17. Спосіб гідроціанування етиленоненасичених нітрилів до динітрилів шляхом їх взаємодії з ціанистим воднем, який здійснюють у присутності каталітичної системи, вказаної у п. 1, та співкаталізатора, який містить принаймні одну кислоту Льюїса.

18. Спосіб за п. 17, у якому етиленоненасичені нітрили вибирають з групи: етиленоненасичені аліфатичні нітрили, лінійні пентенонітрили, пентен-3-нітрил, пентен-4-нітрил та їх суміші.

19. Спосіб за п. 18, у якому лінійні пентенонітрили містять значну кількість інших сполук, вибраних з групи: 2-метил-3-бутенонітрил, 2-метил-2-бутенонітрил, 2-пентенонітрил, валеронітрил, адипонітрил, 2-метилглутаронітрил, 2-етилсукцинонітрил або бутадієн.

20. Спосіб за п. 17, в якому кислоту Льюїса як співкаталізатор вибирають з сполук елементів Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb та VIII груп Періодичної Системи елементів.

21. Спосіб за п. 17, у якому кислоту Льюїса вибирають з галогенідів, сульфатів, галогеноалкілсульфонатів, пергалогеноалкілсульфонатів, галогеноацетатів, пергалогеноацетатів, карбоксилатів та фосфатів.

22. Спосіб за п. 17, у якому кислоту Льюїса вибирають з хлориду цинку, броміду цинку, йодиду цинку, хлориду магнію, броміду магнію, хлориду кадмію, броміду кадмію, хлориду олова, броміду олова, сульфату олова, тартрату олова, хлориду індію, трифторометилсульфонату індію, трифтороацетату індію, хлоридів та бромідів рідкоземельних елементів лантану, церію, празеодимію, неодимію, самарію, європію, гадолінію, тербію, диспрозію, гафнію, ербію, талію, ітербію та лютецію, хлориду кобальту, хлориду заліза та хлориду ітрію, трифенілборану та ізопропілату титану та їх сумішей.

23. Спосіб за п. 17, в якому кислоту Льюїса застосовують у кількості 0,01-50 моль на 1 моль сполуки перехідного металу.

Офіційний бюлетень "Промислоава власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2007, N 4, 15.04.2007. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.

UA 78625 C2

UA 78625 C2