

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01818060.4

[51] Int. Cl.

C07C 253/10 (2006.01)

C07C 253/30 (2006.01)

C07C 255/07 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 11 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1283620C

[22] 申请日 2001.10.3 [21] 申请号 01818060.4

[30] 优先权

[32] 2000.10.13 [33] FR [31] 00/13152

[86] 国际申请 PCT/FR2001/003047 2001.10.3

[87] 国际公布 WO2002/030854 法 2002.4.18

[85] 进入国家阶段日期 2003.4.28

[71] 专利权人 罗狄亚聚酰胺中间体公司

地址 法国圣丰

[72] 发明人 P·布拉廷 J-C·加朗

A·夏马尔

审查员 戴年珍

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 黄淑辉

权利要求书 3 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

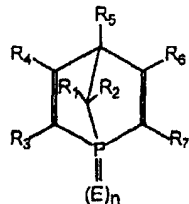
包含烯属不饱和度的有机化合物的氢氰化方法

[57] 摘要

本发明涉及一种使含烯属不饱和度的有机化合物氢氰化反应成含至少一种腈官能团的化合物的方法。更准确地说，本发明涉及：一种在含过渡金属和有机磷配位体的催化体系的存在下，通过与氰化氢的反应而使含至少一个烯键的有机化合物氢氰化作用的方法。有机磷配位体是包含单磷降冰片二烯结构的化合物。本发明特别是涉及丁二烯至己二腈的氢氰化作用。

1.一种在含镍化合物和有机磷配位体的催化体系的存在下,通过与氰化氢反应而使含至少一个烯键的有机化合物氢氰化的方法,其特征在于,所述配位体是下面通式(I)的磷:

(I)



式中:

E 表示 O 或 S;

n 表示 0 或 1;

R_1 、 R_4 、 R_5 和 R_6 可以相同或不同,并表示:氢原子;饱和或不饱和的含 1-40 个碳原子的脂族烃基团;芳族基团;

R_2 表示氢原子或 X 基团;

R_3 表示 X 基团或 Y 基团;

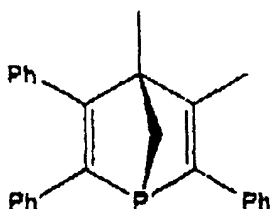
R_2 和 R_3 取代基之一表示 X 基团,且当 R_2 表示 X 基团时, R_3 表示 Y 基团;

X 选自具有 2-20 个碳原子的单环或二环芳族碳环或杂环基团;和除氢以外, Y 取 R_1 定义中的任一个;

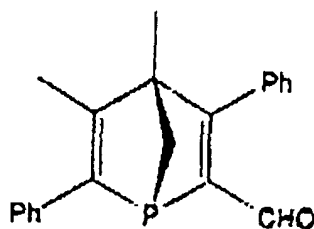
R_7 具有 R_1 、 R_4 、 R_5 和 R_6 的定义或表示含羰基官能团的烃基团。

2.根据权利要求 1 的方法,其特征在于,所述磷相应于下式 II 或下式 III:

结构式(II):



结构式(III):



3. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 所述镍化合物选自其中镍处于零氧化态的化合物: 四氰基镍酸钾 $K_4[Ni(CN)_4]$ 、二(丙烯腈)镍(0)、二(1,5-环辛二烯)镍和四(三苯基膦)镍(0)。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 所述镍化合物选自: 羧酸盐、碳酸盐、碳酸氢盐、硼酸盐、溴化物、氯化物、硫氰酸盐、氰化物、氢氧化物、亚磷酸盐、亚磷酸氢盐、磷酸盐、碘化物、硝酸盐、硫酸盐、亚硫酸盐、芳基磺酸盐和烷基磺酸盐。

5. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 包含至少一个烯键的有机化合物选自二烯烃和包含烯属不饱和度的脂族腈。

6. 根据权利要求 5 的方法, 其特征在于, 所述包含烯属不饱和度的脂族腈选自 3-戊烯腈或 4-戊烯腈。

7. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 所述镍化合物的用量使每摩尔被氢氰化的有机化合物使用 10^{-4} -1 摩尔的镍, 并且所述结构式(I)的膦的用量使其相对于 1 摩尔镍的摩尔数为 0.5-500。

8. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 所述氢氰化反应在 $10-200^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。

9. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中通过与氰化氢反应将含烯属不饱和度的腈化合物氢氰化成二腈, 所述反应在包含至少一种镍化合物、至少一种结构式(I)的膦和含至少一种路易斯酸的助催化剂的催化体系存在下进行。

10. 权利要求 9 的方法, 其特征在于, 所述包含烯属不饱和度的腈化合物选自含烯属不饱和度的脂族腈。

11. 权利要求 10 的方法, 其特征在于, 所述脂族腈选自 3-戊烯腈、4-戊烯腈及其混合物。

12.根据权利要求 11 的方法，其特征在于所述脂族腈还包含少量选自如下的其它化合物：2-甲基-3-丁烯腈、2-甲基-2-丁烯腈、2-戊烯腈、戊腈、己二腈、2-甲基戊二腈或 2-乙基丁二腈。

13.根据权利要求 9 的方法，其特征在于，所述路易斯酸选自氯化锌、溴化锌、氯化亚锡、溴化亚锡或氯化锌/氯化亚锡混合物。

14.根据权利要求 9 的方法，其特征在于，所述路易斯酸的用量为每摩尔镍化合物 0.01-50 摩尔。

包含烯属不饱和度的有机化合物的氢氰化方法

本发明涉及一种使含烯属不饱和度的有机化合物氢氰化反应成含至少一个腈官能团的化合物的方法。

更准确地说，本发明涉及二烯属烃，如丁二烯，或取代的烯烃，如烯烃腈，例如戊烯腈的氢氰化。

法国专利1 599 761披露了一种在镍催化剂和亚磷酸三芳基酯存在下，通过将氢氰酸添加至具有至少一个烯属双键的有机化合物中而制备腈的方法。该反应可以在溶剂存在下或没有溶剂的存在下进行。

当将溶剂用于现有技术的该方法中时，溶剂优选为烃，如苯或二甲苯，或腈，如乙腈。

所用的催化剂是含配位体的有机镍配合物，配体如膦类，肟类，腈类，亚磷酸盐，亚砷酸盐或亚碲酸盐。

另外在所述专利中还建议存在用于激活催化剂的助催化剂，如硼化合物或金属盐，通常是路易斯酸。

FR-A-2 338 253提供了：在过渡金属，特别是镍、钯或铁的化合物，和磺化膦的水溶液存在下，具有至少一个烯属不饱和度的化合物的氢氰化反应。

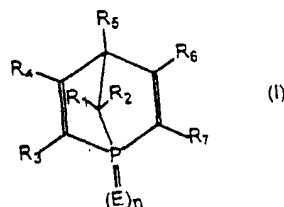
在该专利中披露的磺化膦类是磺化三芳基膦，更准确地说磺化的三苯基膦。

该方法使得正确的氢氰化作用，特别是丁二烯和戊烯腈的氢氰化作用成为可能，并且通过沉降这样简单的分离使催化溶液容易分离，因此尽可能防止了含起催化剂作用的金属的污水或废物的排放。

然而，人们一直在研究以找到新颖的催化体系，所述体系在催化活性和稳定性这两方面均更为有效。

本发明的目的之一是提供一族新颖的配位体，利用过渡金属，所述配位体可能获得相对于已知体系具有改善活性的催化体系。

为此，本发明提供：一种在含过渡金属和有机磷配位体的催化体系的存在下，通过与氰化氢的反应而使含至少一个烯键的有机化合物氢氰化作用的方法，其特征在于，所述配位体是相当于下面通式的膦。



式中：

E表示O或S；

n表示0或1；

R₁, R₄, R₅和R₆可以相同或不同，并表示氢原子；非必需取代的、饱和和或不饱和的、含1-40个碳原子的脂族烃基团，其烃链非必需被杂原子隔断；非必需取代的、单环的或多环的、饱和、不饱和的或芳族、碳环或杂环基团；或饱和的或不饱和的、脂族烃基团，其烃链非必需地被杂原子隔断并且带有如上所述的碳环或杂环基团，所述基团可以非必需地被取代；

或R₄和R₅与承载他们的碳原子一起形成：优选具有5-7碳原子的、非必需取代的、饱和的、或不饱和的碳环的单环；

R₂表示氢原子或X基团；

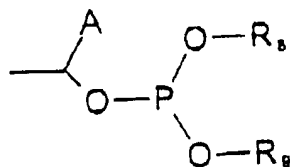
R₃表示X基团或Y基团；

应当理解的是，R₂和R₃取代基之一表示X基团；

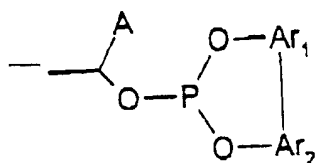
X选自：具有2-20个碳原子的，单环的或二环的，芳族碳环或杂环基团；在烃链中非必需地具有一个或多个另外的不饱和度并且具有2-12碳原子的1-烯基基团；在烃链中非必需地具有一个或多个另外的不饱和度并且具有2-12碳原子的1-炔基基团；或-CN，[(C1-C12)烷基]羰基，[(C3-C18)芳基]羰基，[(C1-C12)烷氧基]羰基，[(C6-C18)芳氧基]羰基，氨基甲酰基，[(C1-C12)烷基]氨基甲酰基或[二(C1-C12)烷基]氨基甲酰基基团；和

Y取R₁定义中的任一个；

R_7 具有 R_1 , R_4 , R_5 和 R_6 的定义, 或者表示含羰基官能团的烃基团或下式的基团:



或

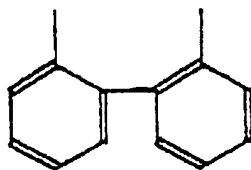


其中,

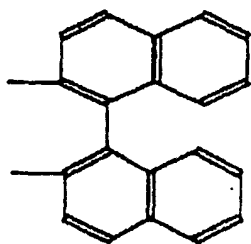
A表示氢原子; (C1-C10)烷基; 或(C6-C10)芳基或(C6-C10)芳基(C1-C10)烷基, 其中, 芳基部分非必需地被一个或多个选自下面的基团取代: (C1-C6)烷基, (C1-C6)烷氧基, 三氟甲基, 卤素, 二(C1-C6)烷氨基, (C1-C6)烷氧羰基, 氨基甲酰基, (C1-C6)烷氨基-羰基和二(C1-C6)烷氨基羰基;

-Ar₁-Ar₂- 表示:

下式的二价基团:



其中, 每一个苯环非必需地被一个或多个如下定义的Z基团取代: 或者下式的二价基团:



其中，每一个苯环非必需地被一个或多个如下定义的Z基团取代：

Z表示(C1-C6)烷基，(C1-C6)烷氧基，三氟甲基，卤素，(C1-C6)烷氧羰基，二(C1-C6)烷氨基，(C1-C6)烷氨基羰基或二(C1-C6)烷氨基羰基；

R_8 和 R_9 相同或不同，并表示取代或未取代的芳基基团。

这族膦化合物披露于法国专利申请2 785 610 和2 785 611中。 这些化合物的制造方法的实施例还披露于上述的文献中。

在所述的化合物中，特别优选的是结构式(I)的化合物，其中：

R_1 , R_2 , R_4 , R_5 和 R_6 独立地表示氢原子或选自如下的T基团：

- 1-12碳原子的、饱和的或不饱和的脂族烃基团，其烃链非必需地被选自O, N和S的杂原子隔断；

- 单环的碳环基团，其是饱和的或者在环中包含1或2个不饱和度，具有3-8个碳原子；

- 由两个彼此稠合的单环组成的、饱和的或不饱和的、二环的碳环基团，每个单环非必需地包含1-2个不饱和度并且具有3-8个碳原子；

- 单环或二环(C6-C10)芳族碳环基团；

- 饱和的、不饱和的或芳族的5-至6-元单环杂环基团，包含1-3个独立地选自N, O和S的杂原子；

- 由两个彼此稠合的5-至6-元单环组成的、饱和的、不饱和的或者芳族的双环杂环基团，每个单环包含独立地选自O, N和S的1-3个杂原子；和

- 1-12碳原子的、饱和的或不饱和的脂族烃基团，其烃链带有如上定义的、碳环的或者杂环的单环基团；

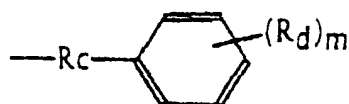
所述T基团非必需地被取代。

优选的是，X选自：(C2-C6)烯基，(C2-C6)炔基，苯基，萘基，噻吩基，呋喃基，吡咯基，咪唑基，吡唑基，噻唑基，噁唑基，吡啶基，

吡嗪基, 哒嗪基, 异噻唑基, 异噁唑基, 苯并呋喃基, 苯并噻吩基, 吲哚基, 异氮杂茛基, 中氮茛基, 吡唑基, 嘌呤基, 喹啉基, 异喹啉基, 苯并噁唑基, 苯并噻唑基和蝶啶基。

在后者中, 包含T基团的化合物是特别优选的, 所述T基团非必需地被下列基团取代: (C1-C6)烷基, (C2-C6)烯基, (C1-C6)烷氧基或(C2-C6)酰基; 选自如下的基团: $-R_a-COOR_b$, $-R_a-NO_2$, $-R_a-CN$, 二(C1-C6)烷氨基, 二(C1-C6)烷氨基(C1-C6)烷基, $-R_a-CO-N(R_b)_2$, $-R_a-hal$, $-R_aCF_3$ 和 $-O-CF_3$ (其中 R_a 表示一键或(C1-C6)亚烷基, R_b 相同或不同并表示氢原子或(C1-C6)烷基, hal 表示卤素);

或者如下基团:



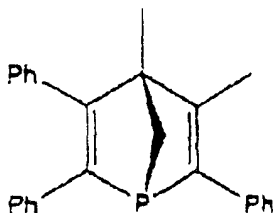
式中, R_d 选自(C1-C6)烷基, (C2-C6)烯基, (C1-C6)烷氧基, (C2-C6)酰基, $-R_a-COOR_b$, R_a-NO_2 , $-R_a-CN$, 二(C1-C6)烷氨基, 二(C1-C6)烷氨基(C1-C6)烷基, $R_a-CO-N(R_b)_2$, $-R_a-hal$, $-R_a-CF_3$ 和 $-O-CF_3$ (式中 R_a , R_b 和 hal 如上定义);

m 表示0和5之间的整数;

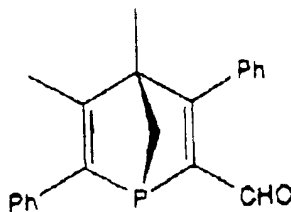
R_c 表示一键, (C1-C6)亚烷基, $-O-$, $-CO-$, $-COO-$, $-NR_b-$, $-CO-NR_b-$, $-S-$, $-SO_2-$ 或 $-NR_b-CO-$, R_b 如上定义。

作为本发明优选的化合物, 可以提及的是下面结构式(II)或(III)的化合物:

结构式(II):



结构式(III):



将过渡金属化合物, 更准确地说, 将镍, 钯和铁化合物用作过渡金属。

在上述化合物中最优选的化合物是镍化合物。

作为非限定性例子, 可以提及的化合物有:

-其中镍处于零氧化态的化合物, 如四氰基镍酸钾 $K_4 [Ni (CN)_4]$, 二(丙烯腈)镍(0), 二(1,5-环辛二烯)镍和包含得自Va族配位体的衍生物, 如四(三苯基膦)镍(0),

-镍化合物, 如羧酸盐(尤其是醋酸盐), 碳酸盐, 碳酸氢盐, 硼酸盐, 溴化物, 氯化物, 柠檬酸盐, 硫氰酸盐, 氰化物, 甲酸盐, 氢氧化物, 亚磷酸氢盐, 亚磷酸盐, 磷酸盐和衍生物, 碘化物, 硝酸盐, 硫酸盐, 亚硫酸盐, 芳基磺酸盐, 和烷基磺酸盐。

当所用的镍化合物相应于大于0的镍氧化态时, 将用于镍的还原剂添加至反应介质中, 所述还原剂优选在反应条件下与镍发生反应。该还原剂可以有机的或无机的。作为非限定性例子, 其中可以提及的是 $NaBH_4$, 锌粉, 镁, KBH_4 和硼氢化物。

当所用镍化合物相应于镍的0氧化态时, 上述类型的那些还原剂也可以添加, 但这种添加不是至关重要的。

当使用铁化合物时, 相同的还原剂也是合适的。

在钯的情况下, 还原剂可以另外是反应介质(膦, 溶剂, 烯烃)的组分。

包含至少一个烯属双键、更尤其地用于本发明方法中的有机化合物是二烯烃, 如丁二烯, 异戊二烯, 1,5-己二烯或1,5-环辛二烯, 包含烯属不饱和度的脂族腈, 特别是线性戊烯腈, 如3-戊烯腈或4-戊烯腈, 单烯属烃, 如苯乙烯, 甲基苯乙烯, 乙烯基萘, 环己烯或甲基环己烯,

和这些化合物若干种的混合物。

特别是，戊烯腈可包括通常是少量的其它化合物，如2-甲基-3-丁烯腈，2-甲基-2-丁烯腈，2-戊烯腈，戊腈，己二腈，2-甲基戊二腈，2-乙基丁二腈或丁二烯；例如它们可以来自于为了使丁二烯氢氰化反应成不饱和腈的在前反应。

这是因为，在丁二烯的氢氰化作用期间，没有大量的2-甲基-3-丁烯腈和2-甲基-2-丁烯腈随线性戊烯腈一起形成。

用于本发明方法的氢氰化作用的催化体系可以在其引入反应区之前制备，例如将单独的或溶解于溶剂中的适量所选过渡金属化合物和可有可无还原剂添加至结构式(I)的腈中而制备。另外，在被氢氰化的化合物添加之前或之后，还可能简单地将腈和过渡金属化合物添加至氢氰化作用反应介质中而“就地”制备催化体系。

对所用镍化合物或另外的过渡金属的用量进行选择，以便使每摩尔被氢氰化或异构化有机化合物的过渡金属的摩尔数在 10^{-4} 和1之间，优选所用镍或其它过渡金属的摩尔数在0.005和0.5之间。

对所用结构式(I)的腈用量进行选择，以致使，相对于1摩尔过渡金属，该化合物的摩尔数从0.5至500，优选从2-100。

尽管反应通常在没有溶剂的情况下进行，但添加惰性的有机溶剂将是有利的。

作为所述溶剂的例子，可以提及的是：芳族的、脂族或环脂族的烃。

氢氰化反应通常在10-200℃，优选在30-120℃的温度下进行。

本发明的方法可以连续地或间歇地进行。

所用的氰化氢可由金属氰化物，特别是氰化钠，或氰醇，如丙酮氰醇制备。

以气态或液态形式，将氰化氢引入反应器中。另外，还可以将氰化氢预先溶解于有机溶剂中。

在间歇实施方式中，实际上可能向预先用惰性气体(如氮或氩)吹洗的反应器中，或者添加所有组分或部分组分的溶液，所述组分如腈，

过渡金属化合物，可能的还原剂和可能的溶剂，或者独立地添加所述的各组分。通常，将反应器加热至选择的温度，然后引入待氢氰化的化合物。然后引入氰化氢，优选连续且不变地引入。

当反应(其进程可通过抽出试样进行分析来监视)完成时，在冷却之后取出反应混合物并分离出反应产物，例如通过蒸馏进行分离。

根据本发明，包含烯属不饱和的化合物的氢氰化方法的改进，特别地涉及通过与氰化氢的反应，包含烯属不饱和的所述腈化合物的氢氰化作用，并且在于利用根据本发明的催化体系以及包含至少一种路易斯酸的助催化剂。

在所述改进中能够使用的、包含烯属不饱和的化合物通常是：上述基本方法所提及的那些化合物。然而，更为有利的是，将其添加至反应中，以便氢氰化成包含烯属不饱和的脂族腈的二腈，特别是氢氰化成线性戊烯腈，如3-戊烯腈，4-戊烯腈及其混合物。

这些戊烯腈可包括通常是少量的其它化合物，如2-甲基-3-丁烯腈，2-甲基-2-丁烯腈，2-戊烯腈，戊腈，己二腈，2-甲基戊二腈，2-乙基丁二腈或丁二烯；它们可以来自于丁二烯氢氰化的在前反应和/或来自2-甲基-3-丁烯腈变成戊烯腈的异构化。

特别是，在包含烯属不饱和的脂族腈的氢氰化场合，用作助催化剂的路易斯酸使得可能：改善所获得二腈的线性度，也就是说线性二腈相对于所形成的所有二腈的百分数，和/或增加催化剂的活性和寿命。

在本申请中，根据通常的定义，术语“路易斯酸”应当理解为接受电子对的化合物。

特别是，可能使用由G.A.Olah编辑的作品“Friedel-Crafts and Related Reactions”(第I卷，191-197页(1963))中提及的路易斯酸。

在本发明方法中，能用作助催化剂的路易斯酸选自：元素周期表第Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb和VIII族元素的化合物。这些化合物通常是盐类，特别是卤化物，如氯化物或溴化物，硫酸盐，磺酸盐，卤代磺酸盐，全卤代烷基磺酸盐，特别是氟代烷基磺

酸盐或全氟烷基磺酸盐，羧酸盐和磷酸盐。

作为所述路易斯酸的非限定性例子，可以提及的是：氯化锌，溴化锌，碘化锌，氯化锰，溴化锰，氯化镉，溴化镉，氯化亚锡，溴化亚锡，硫酸亚锡，酒石酸亚锡，三氟甲基磺酸钠，稀土元素如镧，铈，镨，钕，钐，铕，钆，铈，铉，铊，铋，镱和镱的氯化物或溴化物，氯化钴，氯化亚铁，或者氯化钇。

当然，可能使用路易斯酸的混合物。

在路易斯酸中，特别优选的是：氯化锌，溴化锌，氯化亚锡，溴化亚锡和氯化锌/氯化亚锡混合物。

所用的路易斯酸助催化剂的摩尔数以每摩尔过渡金属化合物特别是镍化合物计通常从0.01-50摩尔，优选从1-10摩尔。

就本发明基本方法的实施而言，在路易斯酸存在下用于氢氰化的催化溶液能够在其引入反应区中之前制备，例如通过将适量选择的过渡金属化合物，路易斯酸和可有可无的还原剂添加至结构式(I)的膦的反应介质中而制备。另外也可能通过简单的将这些组分混合而“就地”制备催化溶液。

在本发明的氢氰化反应特别是通过在上面描述的包含至少一种结构式(I)的膦和至少一种过渡金属化合物的催化剂存在下进行氢氰化的条件下，也可能在没有氰化氢下进行2-甲基-3-丁烯腈至戊烯腈的异构化，更通常地是分支的不饱和的腈异构化成线性的不饱和的腈。

根据本发明，经受异构化的2-甲基-3-丁烯腈能够单独使用或与其它化合物混合使用。

因此，能够以与2-甲基-2-丁烯腈，4-戊烯腈，3-戊烯腈，2-戊烯腈，丁二烯，己二腈，2-甲基戊二腈，2-乙基丁二腈或戊腈混合物的形式使用2-甲基-3-丁烯腈。

特别有利的是，在至少一种结构式(I)的膦和至少一种过渡金属化合物、更优选处于0氧化态的镍化合物(如上面定义)的存在下，通过HCN对来自丁二烯的氢氰化作用的反应混合物进行处理。

在另一种优选方式中，为进行丁二烯的氢氰化反应，催化体系已

存在, 所述体系足以停止氰化氢的任何引入, 以便进行异构化反应。

在该替代方式中, 如果合适的话, 可能用惰性气体, 如氮或氩对反应器进行轻微的冲洗, 例如以便驱除可能仍存在的氢氰酸。

异构化反应通常在10-200℃, 优选在60-120℃的温度下进行。

在丁二烯氢氰化反应后立即异构化的优选情况下, 有利的是, 在进行氢氰化作用的温度下进行异构化。

就包含烯属不饱和的化合物的氢氰化方法而言, 用于异构化的催化体系可以在其引入反应区之前制备, 例如通过将结构式(I)的膦, 适量选择的过渡金属化合物和可有可无的还原剂添加至反应介质中而制备。另外还可能通过将这些不同组分进行简单混合而“就地”制备催化体系。过渡金属化合物, 更准确地说所用镍化合物的用量以及结构式(I)的膦的用量与氢氰化反应相同。

尽管异构化反应通常在没有溶剂的情况下进行, 但添加随后能够萃取出的惰性有机溶剂将是有利的。当所述溶剂用于丁二烯的氢氰化反应时情况特别是这样的, 该溶剂已用来制备进行异构化反应的介质。这样的溶剂可选自上述用于氢氰化作用的那些溶剂。

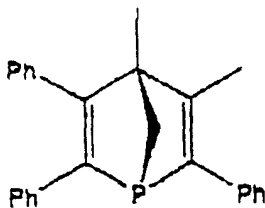
然而, 通过烯烃如丁二烯氢氰化制备二腈化合物能够通过利用本发明对于不饱和腈的形成步骤和上述异构化步骤的催化体系而进行, 另外也可能利用本发明的催化体系或对于该反应已知的其它催化体系进行不饱和腈至二腈的氢氰化反应。

同样地, 烯烃至不饱和腈的氢氰化反应和后者的异构化能够利用不同于本发明的催化体系来进行, 不饱和腈至二腈的氢氰化作用步骤利用本发明的催化体系进行。

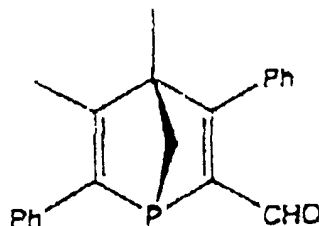
通过指示和说明, 按照如下实施例将更清楚地说明本发明。

在这些实施例中, 所用缩略语的定义如下所述:

PNP:



PNA:



cod: 1, 5-环辛二烯

2M3BN: 2-甲基-3-丁烯腈

2M2BN: 2-甲基-2-丁烯腈

3PN: 3-戊烯腈

4PN: 4-戊烯腈

ADN: 己二腈

NGN: 亚甲基戊二腈

ESN: 乙基丁二腈

DN: 二腈 = ADN + MGN + ESN

AC: 丙酮氰醇

EtPh: 乙苯

EG: 乙二醇

DC (V) : 进行氢氰化或异构化的化合物V的转化率, 等于所加化合物V的摩尔数和反应结束时存在的摩尔数差与所加摩尔数的比率

TY (U) : 所形成化合物U的实际得率=所形成的U的摩尔数/U 的最大摩尔数(根据所加化合物V的摩尔数计算得到的)

YD (U) : 化合物U的选择性 = TY (U) /DC (V)

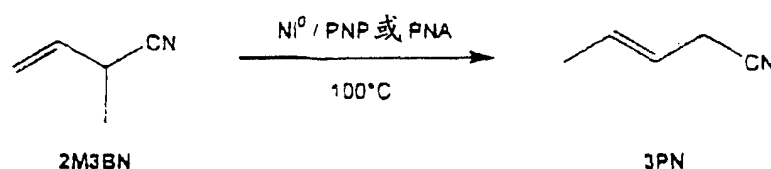
L: 线性 = YD (ADN)/[YD (ADN) + YD (MGN) + YD (ESN)]

GC: 气相色谱法

mol: 摩尔

mmol: 毫摩尔

实施例1和2: 2M3BN至3PN的异构化



步骤:

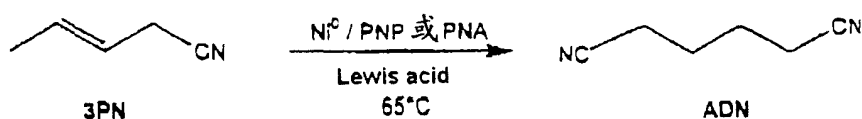
将20毫克(0.073mmol, $M=275\text{g/mol}$, 1.0当量)的 $\text{Ni}(\text{cod})_2$ 和5.0当量的PNP或PNA配位体加至装有搅拌器并放置于氩气氛中的反应器中。添加约1ml(810mg, $d=0.81$, $M=81.12\text{g/mol}$)脱气的2M3BN。对该混合物搅拌并在一封闭系统中在 100°C 的温度下维持1小时。将反应介质冷却至室温(约 20°C)。反应介质各组分的浓度通过GC(气相色谱法)的分析来确定。

将由这些分析获得并计算得到结果收集在下表I中:

表I

实例	配位体	摩尔平衡值	DC	YD	YD
			(2M3BN)	(3+4PN)	(2M2BN)
1	PNP	97%	87%	89%	6%
2	PNA	97%	48%	84%	8%

实施例3-5: 3PN至ADN的氢氰化作用



步骤:

在室温下, 顺序地将配位体L(5当量), 3PN(30当量), $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (1当量), ZnCl_2 (1当量), 一种或多种脱气助溶剂和丙酮氰醇(30当量)引入维持在氩气氛下的Schlenk管中。搅拌(600rev/min)下, 在65℃对混合物加热2小时, 然后降回至室温。引入3毫升丙酮以中和剩余的HCN。为计算不同的转化率和选择性, 通过GC分析测定各组分的浓度。

将由这些分析获得并计算得到结果收集在下表II中:

表II

实例	加料(mmoles)						结果		
	配位体 L	3PN	Ni- (cod) ₂	ZnCl ₂	AC	溶剂 (vol%)	DC (3PN)	YD (DN)	L (ADN)
3	PNP (2.5)	15	0.44	0.5	15	EtPh (10)	13%	53%	75%
4	PNA (2.5)	15.6	0.43	0.5	15.3		63%	82%	70%
5	PNA (0.4)	2.1	0.08	0.08	2.4	EG(26) EtPh (11)	73.2%	65.4%	74.4%

实施例6: 3PN至ADN的氢氰化作用

步骤:

在氩气氛下, 将0.506g (6.25mmol, M=81g/mol) 3PN, 340mg (0.93mmol, M=366g/mol) PNP, 1.96g 脱气甲苯, 56.5mg(0.21mmol, M=275g/mol) $\text{Ni}(\text{cod})_2$ 和50.1mg(0.21mmol, M=242g/mol) BPh_3 加至装有隔板的20ml的Schott管中。搅拌下使混合物升温至65℃, 并通过隔板, 利用注射驱动器, 以0.19ml/h的流速注入531mg(6.24mmol, M=85g/mol) 丙酮氰醇。在反应3小时之后, 使混合物降至室温并中和以除去剩余的

HCN。为计算不同的转化率和选择性，通过GC分析测定各组分的浓度。

将由这些分析获得并计算得到结果收集在下表III中：

表III

实例	DC(3PN)	YD(单腈)	YD(二腈)	线性度 (ADN)
6	35%	91.8%	12.4%	69%