



(19) **UA** (11) **75 090** (13) **C2**
(51)МПК

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 2003043284, 03.10.2001

(24) Дата начала действия патента: 15.03.2006

(30) Приоритет: 13.10.2000 FR 00/13152

(46) Дата публикации: 15.03.2006C07C 253/10
20060101AFI20050923ВНУА

(86) Заявка PCT:
PCT/FR01/03047, 20011003

(72) Изобретатель:

Бюраттен Паоло, IT,
Галлян Жан-Кристоф, FR,
Шамар Алекс, FR

(73) Патентовладелец:

РОДИА ПОЛИАМИД ИНТЕРМИДИЭЙТС, FR

(54) СПОСОБ ГИДРОЦИАНИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИНЕЙНОГО СТРОЕНИЯ,
КОТОРЫЕ СОДЕРЖАТ ЭТИЛЕНОВЫЕ НЕНАСЫЩЕННЫЕ СВЯЗИ

(57) Реферат:

Способ гидроцианирования органических соединений линейного строения, которые содержат по крайней мере одну этиленовую связь, путем реакции с цианидом водорода в присутствии каталитической системы, которая содержит переходной металл и органофосфорный лиганд.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2006, N 3, 15.03.2006. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** (11) **75 090** (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: 2003043284, 03.10.2001

(24) Effective date for property rights: 15.03.2006

(30) Priority: 13.10.2000 FR 00/13152

(46) Publication date: 15.03.2006C07C 253/10
20060101AFI20050923BHUA

(86) PCT application:
PCT/FR01/03047, 20011003

(72) Inventor:

Burattin Paolo, IT,
Galland Jean-Christophe, FR,
Chamard Alex, FR

(73) Proprietor:

RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES, FR

(54) a method for hydrocyanation of organic compounds of linear structure containing ethylene unsaturated bonds

(57) Abstract:

The invention concerns a method for hydrocyanation of ethylenically unsaturated organic compounds into compounds comprising at least a nitrile function. More particularly, it concerns a method for hydrocyanation of organic compounds comprising at least a ethylenical bond by reacting hydrogen cyanide, in the presence of a catalytic system comprising a transition metal and an organophosphorus ligand. The

organophosphorus ligand is a compound with monophosphanorbomadiene structure. The invention concerns in particular hydrocyanation of butadiene into adiponitrile.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2006, N 3, 15.03.2006. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** (11) **75 090** (13) **C2**
(51)МПК

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВІНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
2003043284, 03.10.2001

(24) Дата набуття чинності: 15.03.2006

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької
конвенції : 13.10.2000 FR 00/13152

(46) Публікація відомостей про видачу патенту
(деклараційного патенту): 15.03.2006C07C 253/10
20060101A FI20050923BNUA

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки
відповідно до договору РСТ:
PCT/FR01/03047, 20011003

(72) Винахідник(и):

Бюраттен Паоло , ІТ,
Галлян Жан-Крістоф , FR,
Шамар Алекс , FR

(73) Власник(и):

РОДІА ПОЛІАМІД ІНТЕРМІДІЕЙТС, FR

(54) СПОСІБ ГІДРОЦІАНУВАННЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК ЛІНІЙНОЇ БУДОВИ, ЩО МІСТЯТЬ ЕТИЛЕНОВІ
НЕНАСИЧЕНІ ЗВ'ЯЗКИ

(57) Реферат:

Спосіб гідроціанування органічних сполук
лінійної будови, що містять принаймні один
етиленовий зв'язок, шляхом реакції з ціанідом

водню у присутності каталітичної системи, що
містить перехідний метал і органофосфорний
ліганд.

Опис винаходу

Даний винахід стосується способу гідроціанування органічних сполук, що містять етиленові ненасичені зв'язки, до сполук, що містять принаймні одну нітрильну функціональну групу.

Більш конкретно він стосується гідроціанування діолефінів, таких як бутадієн, або заміщених олефінів, таких як алкенонітрили, наприклад, пентенонітрили.

Французький патент №1599761 розкриває спосіб приготування нітрilів шляхом додавання ціаністоводневої кислоти до органічних сполук, що мають принаймні один етиленовий подвійний зв'язок, у присутності нікелевого каталізатора та триарил фосфіта. Цю реакцію можна здійснити у присутності або відсутності розчинника.

Якщо розчинник використаний у цьому способі попереднього рівня техніки, то це є переважно вуглеводень, такий як бензол або ксилол, або нітрil, такий як ацетонітрil.

Використаним каталізатором є органічний нікелевий комплекс, який містить ліганди, такі як фосфіни, арсини, стибіни, фосфіти, арсеніти або антімонати.

У згаданому патенті рекомендують також присутність промотора для активування каталізатора, такого як сполука бору або сіль металу, переважно кислота Льюїса (Lewis).

Патент FR-A-2 338 253 забезпечує здійснення гідроціанування сполук, що мають принаймні один ненасичений етиленовий зв'язок, у присутності водного розчину сполуки перехідного металу, зокрема, нікелю, паладію або заліза, та сульфонованого фосфіну.

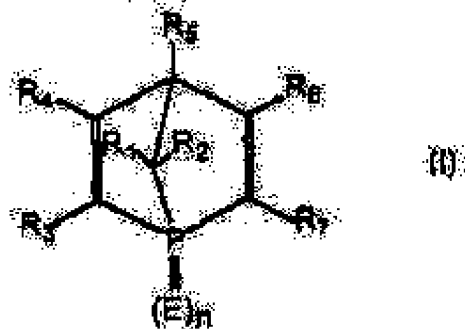
Сульфонованими фосфінами, розкритими у цьому патенті, є сульфоновані тріарилфосфіни, більш конкретно сульфоновані тріфенілфосфіни.

Цей спосіб дає можливість корегувати гідроціанування, зокрема, бутадієна та пентенонітрilів, та легко відділяти каталітичний розчин шляхом простої сепарації за допомогою осадження і, таким чином, уникати як тільки можливо виділення відходів або втрат, що містять метали, які діють як каталізатор.

Однак, проведені дослідження, щоб віднайти нові каталітичні системи, які є більш ефективними як відносно каталітичної активності, так і відносно стабільності.

Однією із цілей даного винаходу є забезпечення нового сімейства лігандів, які дають можливість одержати з перехідними металами каталітичні системи, які виявляють покращану активність відносно відомих систем.

З цією метою винахід забезпечує спосіб гідроціанування органічних сполук, які містять принаймні один етиленовий зв'язок, за допомогою реакції з ціанідом водню у присутності каталітичної системи, яка містить перехідний метал та органофосфорний ліганд, який відрізняється тим, що ліганд є фосфіном відповідно до такої загальної формули:



в якій:

E представляє O або S;

n представляє 0 або 1;

R₁, R₄, R₅ та R₆, які є ідентичними або різними, представляють атом водню; не обов'язково заміщений, насичений або ненасичений, аліфатичний вуглеводневий радикал, що містить від 1 до 40 атомів вуглецю, вуглеводневий ланцюг якого не обов'язково перерваний гетероатомом; не обов'язково заміщений, моноциклічний або поліциклічний, насичений, ненасичений або ароматичний, карбоциклічний або гетероциклічний радикал; або насичений чи ненасичений аліфатичний вуглеводневий радикал, вуглеводневий ланцюг якого не обов'язково перерваний гетероатомом та несе карбоциклічний або гетероциклічний радикал, як зазначено вище, причому згаданий радикал не обов'язково заміщений;

або ще R₄ та R₅ утворюють, разом з атомами вуглецю, які несуть їх, не обов'язково заміщений, насичений або ненасичений, карбоциклічний моноцикл, який має переважно від 5 до 7 атомів вуглецю;

R₂ представляє атом водню або X радикал;

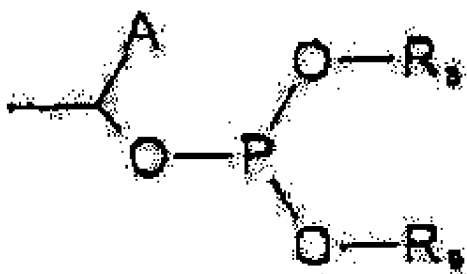
R₃ представляє X радикал або Y радикал;

Слід розуміти, що кожен один окремо R₂ та R₃ замісники представляють X радикал;

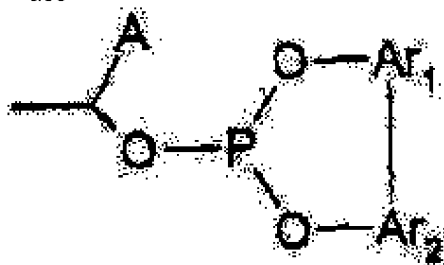
X вибраний із моноциклічних або біциклічних, ароматичних карбоциклічних або гетероциклічних радикалів, які мають від 2 до 20 атомів вуглецю; 1-алкєніл радикал не обов'язково має один або більше додаткових ненасичених зв'язків у вуглеводневому ланцюгу і має від 2 до 12 атомів вуглецю; 1-алкініл радикал не обов'язково має один або більше додаткових ненасичених зв'язків у вуглеводневому ланцюгу і має від 2 до 12 атомів вуглецю; або -CN, [(C₁-C₁₂)алкіл]карбоніл, [(C₃-C₁₈)арил]карбоніл, [(C₁-C₁₂)алкокси]карбоніл, [(C₆-C₁₈)арилокси]карбоніл, карбамоїл, [(C₁-C₁₂)алкіл]карбамоїл або [ді(C₁-C₁₂)алкіл]карбамоїл радикал; та

Y набуває одне із значень R₁;

R_7 має значення R_1 , R_4 , R_5 та R_6 , або представляє вуглеводневий радикал, що містить карбонільну функціональну групу або радикал такої формули:



або

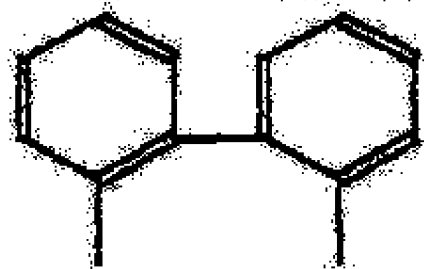


в якій

A представляє атом водню; (C_1-C_{10}) алкіл; або (C_6-C_{10}) арил або (C_6-C_{10}) арил (C_1-C_{10}) алкіл, в якому арильна частина не обов'язково заміщена одним або більше радикалів, вибраних серед (C_1-C_6) алкілу, (C_1-C_6) алкокси, трифторметилу, галогену, ді (C_1-C_6) алкіламіну, (C_1-C_6) алкоксикарбонілу, карбамоїлу, (C_1-C_6) алкіламінокарбонілу та ді (C_1-C_6) алкіламінокарбонілу;

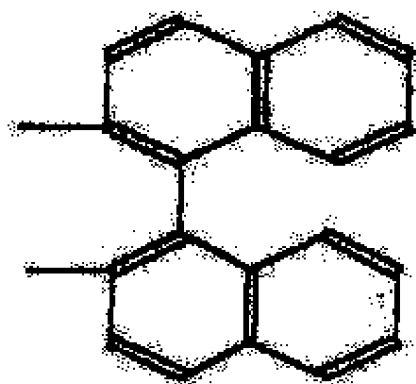
$-Ar_1-Ar_2-$ представляє:

• або двохвалентний радикал формули:



в якій кожне із фенільних ядер не обов'язково заміщене однією або більше Z груп, як визначено нижче;

• або двохвалентний радикал формули:



в якій кожне із фенільних ядер не обов'язково заміщене однією або більше Z груп, як визначено нижче;

Z представляє (C_1-C_6) алкіл, (C_1-C_6) алкокси, трифторметил, галоген, (C_1-C_6) алкоксикарбоніл, ді (C_1-C_6) алкіламін, (C_1-C_6) алкіламінокарбоніл або ді (C_1-C_6) алкіламінокарбоніл;

R_8 та R_9 , які є ідентичними або різними, представляють заміщений або незаміщений арильний радикал.

Це сімейство фосфінових сполук розкрито у французьких патентних заявках №№2785610 та 2785611.

Приклади способу виготовлення цих сполук розкриті також у вищезгаданих документах.

Серед описаних сполук сполуки, що відповідають формулі (I), в якій:

R_1 , R_2 , R_4 , R_5 та R_6 незалежно представляють атом водню або ще T радикал, вибрані серед:

• насиченого або ненасиченого аліфатичного вуглеводневого радикалу, що має від 1 до 12 атомів вуглецю, вуглеводневий ланцюг якого не обов'язково перерваний гетероатомом, вибраним із O, N та S;

• моноциклічного карбоциклічного радикалу, який є насиченим або який містить 1 або 2 ненасичених зв'язки

у кільці, яке має від 3 до 8 атомів вуглецю;

- насиченого чи ненасиченого біциклічного карбоциклічного радикалу, який складається із 2 одиничних кілець, конденсованих один до одного, причому кожне одиничне кільце не обов'язково містить від 1 до 2 незаміщених зв'язків і має від 3 до 8 атомів вуглецю;

- моно- або біциклічного (C_6-C_{10}) ароматичного карбоциклічного радикалу;

- насиченого, ненасиченого або ароматичного 5-6-членного моноциклічного гетероциклічного радикалу, що містить від 1 до 3 гетероатомів, вибраних незалежно із N, O та S;

- насиченого, ненасиченого або ароматичного біциклічного гетероциклічного радикалу, який складається із двох 5-6-члених одиничних кілець, конденсованих один до одного, причому кожне одиничне кільце містить від 1 до 3 гетероатомів, вибраних незалежно із O, N та S; та

- насиченого або ненасиченого аліфатичного вуглеводневого радикалу, який має від 1 до 12 атомів вуглецю, вуглеводневий ланцюг якого несе карбоциклічний або гетероциклічний моноциклічний радикал, як визначено вище, причому згаданий T радикал, не обов'язково заміщений, є, зокрема, кращими.

X переважно вибраний із групи (C_2-C_6)алкеніл, групи (C_2-C_6)алкініл, фенілу, нафтилу, тієнілу, фурилу, пірролілу, імідазолілу, піразолілу, тіазолілу, оксазолілу, піридили, піразінілу, пірідазінілу, ізотіазолілу, ізоксазолілу, бензофурилу, бензотієнілу, індолілу, ізоіндолілу, індолізінілу, індазолілу, пірінілу, хіноліну, ізохіноліну, бензоксазолілу, бензотіазолілу та птерідінілу.

Серед останніх сполуки, що містять T радикал, не обов'язково заміщений (C_1-C_6)алкілом, (C_2-C_6)алкенілом, (C_1-C_6)алкокси або (C_2-C_6)ацилом; радикал, вибраний із: $-R_a-COOR_b$, $-R_a-NO_2$, $-R_a-CN$, ді-(C_1-C_6)алкіламіну, ді-(C_1-C_6)алкіламін(C_1-C_6)алкілу, $-R_a-CO-N(R_b)_2$, $-R_a-гал$, $-R_aCF_3$ та $-O-CF_3$ (в якому R_a представляє зв'язок або (C_1-C_6) алкілен, R_b , які є ідентичними або різними, представляють атом водню або (C_1-C_6)алкіл, а гал представляє галоген);

або альтернативно радикал:

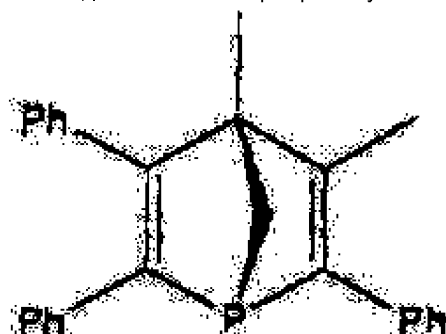


де R_d вибраний із (C_1-C_6)алкілу, (C_2-C_6)алкенілу, (C_1-C_6)алкокси, (C_2-C_6)ацила, $-R_a-COOR_b$, $-R_a-NO_2$, $-R_a-CN$, ді-(C_1-C_6)алкіламіну, ді-(C_1-C_6)алкіламін(C_1-C_6)алкілу, $R_a-CO-N(R_b)_2$, $-R_a-гал$, $-R_aCF_3$ та $-O-CF_3$ (в якому R_a , R_b та гал визначені вище);

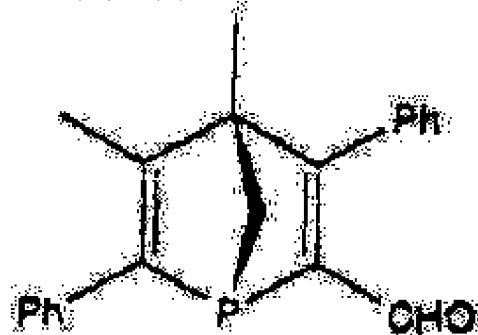
m представляє ціле число від 0 до 5;

R_c представляє зв'язок, (C_1-C_6)алкілен, $-O-$, $-CO-$, $-COO-$, $-NR_b-$, $-CO-NR_b-$, $-S-$, $-SO_2$ або NR_b-CO- , причому R_b , як визначено вище, є, зокрема, кращими.

Слід зазначити як кращі сполуки винаходу сполуки такої формули (II) або (III): Формула (II):



Формула (III):



Сполуки перехідних металів, більш конкретно, сполуки нікелю, паладію та заліза, використовують як перехідні метали.

Сполуками, які є найкращими серед вищезазначених сполук, є сполуки нікелю.

Слід зазначити, як не обмежуючі приклади, такі:

- сполуки, в яких нікель перебуває у нульовому стані окиснення, такі як калій тетраціанонікелат $K_4[Ni(CN)_4]$,

біс(акрилонітрил)нікель(0), біс(1,5-циклооктадієн)нікель та похідні, що містять ліганди із групи V_a, такі як тетракіс(тріфенілфосфін)нікель(0),

- сполуки нікелю, такі як карбоксилати (зокрема, ацетати), карбонат, бікарбонат, борат, бромід, хлорид, цитрат, тіоціанат, ціанід, формат, гідроксид, гідрофосфіт, фосфіт, фосфат та їх похідні, іодід, нітрат, сульфат, сульфід, арилсульфонати та алкілсульфонати.

Якщо використана сполука нікелю відповідає стану окислення нікелю більшому, ніж 0, то додають відновлювальний агент для нікелю до реакційного середовища, цей відновлювальний агент переважно реагує з нікелем за умов реакції.

Цей відновлювальний агент може бути органічним або неорганічним. Слід зазначити, як не обмежуючі приклади, NaBH₄, порошок цинку, магнезій, KBH₄ та борогідриди.

Якщо використана сполука нікелю відповідає стану окислення нікелю, що становить 0, то відновлюваний агент типу таких, як зазначені вище, також можна додати, але це додавання не суттєве.

Якщо використана сполука заліза, то зручні ті ж самі відновлювальні агенти.

У випадку паладію відновлювальними агентами можуть бути, крім того, компоненти реакційного середовища (фосфін, розчинник, олефін).

Органічні сполуки, що містять принаймні один подвійний етиленовий зв'язок, зокрема використані у даному способі, є діолефіни, такі як бутадієн, ізопрен, 1,5-гексадієн або 1,5-циклооктадієн, аліфатичні нітрили, що містять етиленові ненасичені зв'язки, зокрема, лінійні пентенонітрили, такі як 3-пентенонітрил або 4-пентенонітрил, моноолефіни, такі як стирол, метилстирол, вінілнафталін, циклогексан або метилциклогексан, та суміші декількох із цих сполук.

Зокрема, пентенонітрили можуть містити деякі кількості, звичайно мізерні кількості, інших сполук, таких як 2-метил-3-бутенонітрил, 2-метил-2-бутенонітрил, 2-пентенонітрил, валеронітрил, адипонітрил, 2-метилглутаронітрил, 2-етилсукцинонітрил або бутадієн, який походить, наприклад, із попередньої реакції гідроціанування бутадієна до ненасичених нітрילів.

Це відбувається тому, що під час гідроціанування бутадієна не незначні кількості 2-метил-3-бутенонітрила та 2-метил-2-бутенонітрила утворюються з лінійними пентенонітрилами.

Каталітична система, використана для гідроціанування згідно зі способом винаходу, може бути приготована перед її введенням у зону реакції, наприклад, шляхом додавання до фосфіну формули (I), самостійно або розчиненим у розчиннику, підходящої кількості вибраної сполуки перехідного металу і не обов'язково відновлювального агента. Можливо також приготувати каталітичну систему in situ простим додаванням фосфіну і сполуки перехідного металу до реакційного середовища гідроціанування перед або після додавання сполуки, яка має бути гідроціанована.

Кількість використаної сполуки нікелю або іншого перехідного металу вибрана, щоб одержати концентрацію як моль перехідного металу на моль органічних сполук, які мають бути гідроціановані або ізомеризовані, від 10⁻⁴ до 1 і краще від 0,005 до 0,5 моль нікелю або іншого використаного перехідного металу.

Кількість використаного фосфіну формули (I) вибрана так, що число молей цієї сполуки відносно до 1 моля перехідного металу становить від 0,5 до 500 і краще від 2 до 100.

Хоча звичайно реакцію проводять без розчинника, може бути кращим додати інертний органічний розчинник.

Слід зазначити, як приклади таких розчинників, ароматичні, аліфатичні або циклоаліфатичні вуглеводні.

Реакцію гідроціанування звичайно проводять при температурі від 10°C до 200°C, а краще від 30°C до 120°C.

Спосіб за винаходом може бути здійснений безперервно або у ванні.

Використаний ціанід водню можна приготувати із ціанідів металів, зокрема, ціаніду натрію, або ціаногідринів, таких як ацетон ціаногідрин.

Ціанід водню введений у реактор у вигляді газу або у формі рідини. Він може бути також розчинений заздалегідь у органічному розчиннику.

У контексті здійснення у ванні, на практиці можливо завантажити до реактора, заздалегідь продутого, використовуючи інертний газ (такий як азот або аргон), або розчин, що містить всю кількість або частину різних складників, таких як фосфін, сполука перехідного металу, можливо відновлювальний агент та можливо розчинник, або згадані складники окремо. Зазвичай реактор потім піддають дії вибраної температури, а потім вводять сполуку, яка має бути гідроціанована. Потім вводять сам ціанід водню, переважно безперервно і постійно.

Коли реакція (хід якої можна спостерігати шляхом аналізування відібраних зразків) закінчена, реакційну суміш відбирають після охолодження і продукти реакції відділяють, наприклад, за допомогою дистиляції.

Покращання способу гідроціанування сполук, що містять етиленові ненасичені зв'язки, за даним винаходом стосується, зокрема, гідроціанування згаданих нітрильних сполук, що містять етиленові ненасичені зв'язки, шляхом реакції з ціанідом водню і полягає у використанні каталітичної системи у відповідності з даним винаходом з співкаталізатором, що містить принаймні одну кислоту Льюїса.

Сполуки, що містять етиленові ненасичені зв'язки, які можуть бути використані у цьому покращанні, є звичайно такими, які були згадані для основного способу. Однак, конкретно краще застосовувати їх для реакції гідроціанування до динітрילів аліфатичних нітрילів, що містять етиленові ненасичені зв'язки, зокрема, для лінійних пентенонітрילів, таких як 3-пентенонітрил, 4-пентенонітрил та їх суміші.

Ці пентенонітрили можуть містити деякі кількості, звичайно незначні кількості, інших компонентів, таких як 2-метил-3-бутенонітрил, 2-метил-2-бутенонітрил, 2-пентенонітрил, валеронітрил, адипонітрил, 2-метилглутаронітрил, 2-етилсукцинонітрил або бутадієн, які походять від попередніх реакцій гідроціанування бутадієна і/або із ізомеризації 2-метил-3-бутенонітрила до пентенонітрила.

Кислота Льюїса, використана як співкаталізатор, дає можливість, зокрема, у випадку гідроціанування аліфатичних нітрilів, що містять етиленові ненасичені зв'язки, поліпшити лінійність одержаних динітрilів, тобто процентний вміст лінійного динітрilу відносно всіх утворених динітрilів, і/або підвищити активність і тривалість життя каталізатора.

Термін "кислота Льюїса" означає у даному тексті, відповідно до звичайного визначення, сполуки, які приймають електронні пари.

Можна, зокрема, використати кислоти Льюїса, зазначені у роботі, виданій G.A. Olah, "Friedel-Crafts and Related Reactions" ["Реакції Фріделя-Крафтса та споріднені реакції"], том I, сторінки 191-197 (1963).

Кислоти Льюїса, які можуть бути використані як співкаталізатори у даному способі, вибрані із сполук елементів груп Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb та VIII Періодичної таблиці. Ці сполуки звичайно є солями, зокрема, галоїдами, такими як хлориди або броміди, сульфатами, сульфонатами, галосульфонатами, пергаліалкілсульфонатами, зокрема, фторалкілсульфонатами або перфторалкілсульфонатами, карбоксилатами та фосфатами.

Слід зазначити, як не обмежуючі приклади таких кислот Льюїса, хлорид цинку, бромід цинку, йодид цинку, хлорид марганцю, бромід марганцю, хлорид кадмію, бромід кадмію, хлорид олова, бромід олова, сульфат олова, тартрат олова, індій трифторметилсульфонат, хлориди або броміди рідкоземельних елементів, таких як лантан, церій, празеодім, неодім, самарій, європій, гадоліній, тербій, диспрозій, гольмій, ербій, тулій, іттербій та лютецій, хлорид кобальту, хлорид заліза або хлорид іттрію.

Можна, звичайно, використовувати суміші кислот Льюїса.

Серед кислот Льюїса значну перевагу слід віддати хлориду цинку, броміду цинку, хлориду олова, броміду олова та сумішам хлорид цинку/хлорид олова.

Використаний співкаталізатор із кислоти Льюїса звичайно представляє від 0,01 до 50моль на моль сполуки перехідного металу, більш конкретно сполук нікелю, і переважно становить від 1 до 10моль на моль.

Щодо здійснення основного способу винаходу, каталітичний розчин, використаний для гідроціанування у присутності кислоти Льюїса, може бути приготований перед його введенням у зону реакції, наприклад, шляхом додавання до реакційного середовища фосфіну формули (I), підходящої кількості вибраної сполуки перехідного металу, кислоти Льюїса і не обов'язково відновлювального агента. Можна також приготувати каталітичний розчин *in situ* шляхом простого змішування цих різних складників.

Можна також, за умов способу гідроціанування за даним винаходом і, зокрема, при проведенні гідроціанування у присутності каталізатора, описаного вище, що містить принаймні один фосфін формули (I), і принаймні однієї сполуки перехідного металу, провести, у відсутності ціаніду водню, ізомерізацію 2-метил-3-бутенонітрilу до пентенонітрilу і більш звичайно розгалужених ненасичених нітрilів до лінійних ненасичених нітрilів.

2-метил-3-бутенонітрil, підданий ізомерізації за винаходом, може бути використаний самостійно або у вигляді суміші з іншими сполуками.

Так, 2-метил-3-бутенонітрil може бути використаний у вигляді суміші з 2-метил-2-бутенонітрilом, 4-пентенонітрilом, 3-пентенонітрilом, 2-пентенонітрilом, бутадієном, адипонітрilом, 2-метилглутаронітрilом, 2-етилсукцинонітрilом або валеронітрilом.

Зокрема, краще обробити реакційну суміш, яка походить від гідроціанування бутадієну, за допомогою HCN у присутності принаймні одного фосфіну формули (I) і принаймні однієї сполуки перехідного металу, краще сполуки нікелю у 0 стані окислення, як визначено вище.

У контексті цієї кращої альтернативної форми каталітична система, яка вже присутня для реакції гідроціанування бутадієну, є достатньою, щоб припинити будь-яке введення ціаніду водню, щоб забезпечити здійснення реакції ізомерізації.

У цій альтернативній формі можливо, якщо це зручно, провести легке промивання реактора, використовуючи інертний газ, такий як азот чи аргон, наприклад, щоб вигнати ціаністоводневу кислоту, яка все ще може бути присутня.

Реакцію ізомерізації проводять звичайно при температурі від 10°C до 200°C, краще від 60°C до 120°C.

У кращому випадку ізомерізації, яка безпосередньо слідує за реакцією гідроціанування бутадієну, може бути кращим проводити ізомерізацію при температурі, при якій було проведене гідроціанування.

Щодо способу гідроціанування сполук, що містять етиленові ненасичені зв'язки, каталітична система, використана для ізомерізації, може бути приготована перед її введенням у зону реакції, наприклад, шляхом додавання до реакційного середовища фосфіну формули (I), підходящої кількості вибраної сполуки перехідного металу та не обов'язково відновлювального агента. Можна також приготувати каталітичну систему "in situ" простим змішуванням цих різних складників. Кількість сполуки перехідного металу і більш конкретно використаної сполуки нікелю і фосфіну формули (I) є тією ж самою, що і для реакції гідроціанування.

Хоча реакцію ізомерізації звичайно проводять без розчинника, може бути кращим додати інертний органічний розчинник, який може бути таким для наступного екстрагування. Це буває у випадку, коли такий розчинник використаний у реакції гідроціанування бутадієну, який був використаний для приготування середовища, яке піддане реакції ізомерізації. Такі розчинники можуть бути вибрані із тих, які були зазначені для гідроціанування.

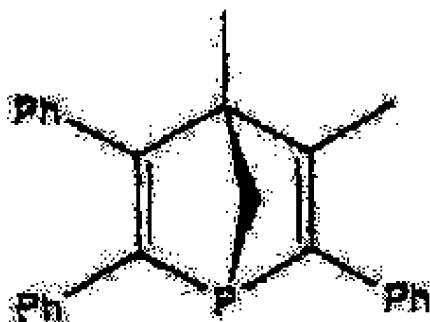
Однак, приготування динітрilьних сполук гідроціануванням олефіну, такого як бутадієн, може бути проведене шляхом використання каталітичної системи відповідно до винаходу для стадій утворення ненасичених нітрilів і стадії ізомерізації, зазначених вище, причому можливо для реакції гідроціанування ненасичених нітрilів до динітрilів проводити з каталітичною системою відповідно до винаходу або будь-якою іншою каталітичною системою, вже відомою для цієї реакції.

Подібним чином, реакція гідроціанування олефіну до ненасичених нітрilів та ізомерізація останніх може бути проведена з каталітичною системою, яка відрізняється від такої винаходу, причому стадія гідроціанування ненасичених нітрilів до динітрilів проводиться з каталітичною системою відповідно до винаходу.

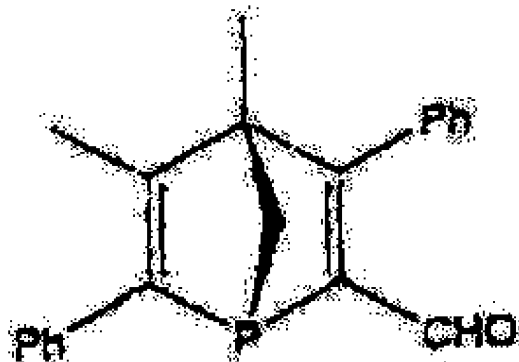
Винахід може бути більш чітко проілюстрований у світлі прикладів, поданих нижче, шляхом вказівок і ілюстрацій.

У цих прикладах значення використаних аббревіатур подані нижче:

PNP:



PNA:



cod: 1,5-циклооктадієн

2M3BN: 2-метил-3-бутенонітрil

2M2BN: 2-метил-2-бутенонітрil

3 PN: 3-пентенонітрil

4 PN: 4-пентенонітрil

ADN: адипонітрil

MGN: метилєнглутаронітрil

ESN: етилсукцинонітрil

DN: динітрilи = ADN + MGN + ESN

AC: ацетон ціаногідрин

EtPh: етилєнєзол

EG: етилен гліколь

DC (V): ступінь конверсії сполуки V, яка має бути гідроціанована або ізомерізована, дорівнює співвідношенню різниці між числом молей завантаженої сполуки V і числом молей, присутніх у кінці реакції, до числа молей завантаженої TY (U): дійсний вихід утвореної сполуки U = числу молей U утвореної/максимальне число молей U, розрахованих відносно числа молей завантаженої сполуки V

YD (U): вибірковість (селективність) для сполуки U = TY (U)/DC (V)

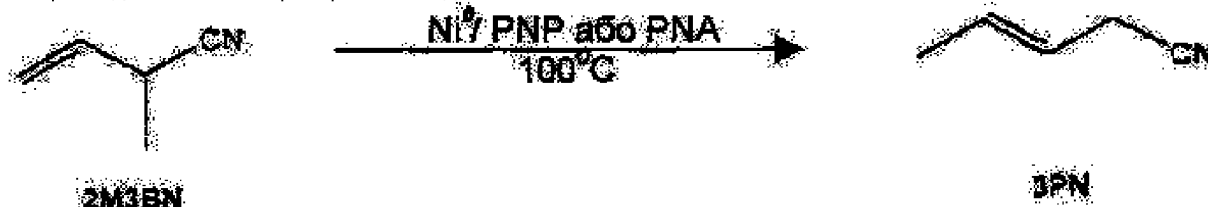
L: лінійність = YD (ADN) / [YD (ADN) + YD (MGN) + YD (ESN)]

GC: газова хроматографія

Моль: моли

Ммоль: мілімоли

Приклади 1 та 2: ізомерізація 2M3BN до 3PN



Процедура:

20мг (0,073ммоль, M = 275г/моль, 1,0екв.) Ni(cod)₂ та 5,0екв. PNP чи PNA завантажили у реактор, оснащений мішалкою, і умістили в атмосферу аргону. Додали приблизно 1мл (810мг, d = 0,81, M = 81,12г/моль) дегазованого 2M3BN. Суміш перемішали і витримали при температурі 100°C у закритій системі впродовж 1 години. Реакційне

середовище охолодили до кімнатної температури (приблизно 20°C). Концентрацію різних складників реакційного середовища визначили шляхом аналізу методом газової хроматографії (ГХ).

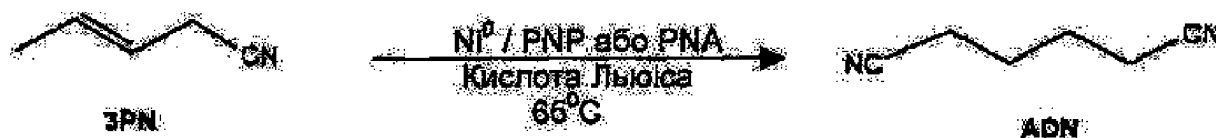
Результати, одержані і обчислені із результатів цих аналізів, зібрані у таблиці І, наведеній нижче:

5

Таблица I					
Зразок	Ліганд	Молярний баланс	DC (2M3BN)	YD (3+4PN)	YD (2M2BN)
1	PNP	97%	87%	89%	6%
2	PNA	97%	48%	84%	8%

10

Приклади 3-5: Гідроціанування 3PN до ADN



15

Процедура:

Ліганд L (5екв.), 3PN (30екв.), Ni(cod)₂ (1екв.), ZnCl₂ (1екв.), дегазований співрозчинник або співрозчинники та ацетон ціаногідрин (30екв.) послідовно ввели при кімнатній температурі у трубу Шленка (Schlenk), витриманій у аргоні. Суміш нагріли при перемішуванні (600об./хв.) до 65°C впродовж 2 годин і потім знову повернули до кімнатної температури. Ввели 3мл ацетону, щоб нейтралізувати залишки HCN. Концентрацію різних компонентів визначили за допомогою аналізу методом газової хроматографії, щоб розрахувати різні ступені конверсії та селективності.

Результати, одержані і обчислені із цих аналізів, зібрані у таблиці II, наведеній нижче:

25

Таблиця II									
	Завантаження (ммоль)						Результати		
Зразок	Ліганд L	3PN	Ni (cod) ₂	ZnCl ₂	AC	Розчинники (об.%)	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%

30

Приклад 6: Гідроціанування 3PN до AND

Процедура:

0,506г (6,25ммоль, M = 81г/моль) 3PN, 340мг (0,93ммоль, M = 366г/моль) PNP, 1,96г дегазованого толуолу, 56,5мг (0,21ммоль, M = 275г/моль) Ni(cod)₂ та 50,1мг (0,21ммоль, M = 242г/моль) BPh₃ завантажили під аргоном у 20мл трубку Шотта (Schott), оснащену мембраною. Суміш нагріли до температури 65°C при перемішуванні і 531мг (6,24ммоль, M = 85г/моль) ацетону ціаногідрину ввели через мембрану і використовуючи шприц при швидкості струменя 0,19мл/год. Після реагування впродовж 3 годин суміш повернули до кімнатної температури і нейтралізували, щоб видалити рештки HCN. Концентрації різних компонентів визначили за допомогою аналізу методом газової хроматографії, щоб обчислити різні ступені конверсії та селективності.

Результати, одержані і обчислені із цих аналізів, зібрані у таблиці III, наведеній нижче:

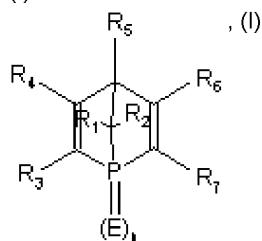
45

Таблиця III				
Зразок	DC (ЗРН)	YD (мононітрили)	YD (динітрили)	Лінійність (ADN)
6	35%	91,8%	12,4%	69%

50

Формула винаходу

1. Спосіб гідроціанування органічних сполук лінійної будови, що мають принаймні один етиленовий зв'язок, шляхом реакції з ціаністим воднем у присутності каталітичної системи, яка містить перехідний метал і орґанофосфорний ліґанд, який відрізняється тим, що ліґанд є фосфіном, що відповідає такій загальній формулі (I):



в якій:

Е представляє О або S;

n представляє 0 або 1;

R_1 , R_4 , R_5 та R_6 , які є ідентичними або різними, представляють атом водню; не обов'язково заміщений, насичений чи ненасичений, аліфатичний вуглеводневий радикал, що містить від 1 до 40 атомів вуглецю, вуглеводневий ланцюг якого не обов'язково перерваний гетероатомом; не обов'язково заміщений, моноциклічний чи поліциклічний, насичений, ненасичений або ароматичний, карбоциклічний або гетероциклічний радикал; або насичений чи ненасичений, аліфатичний вуглеводневий радикал, вуглеводневий ланцюг якого не обов'язково перерваний гетероатомом та несе карбоциклічний чи гетероциклічний радикал, як визначено вище, причому згаданий радикал не обов'язково заміщений;

або ще R_4 та R_5 утворюють, разом з атомами вуглецю, які несуть їх, не обов'язково заміщений, насичений чи ненасичений, карбоциклічний моноцикл, який має переважно від 5 до 7 атомів вуглецю;

R_2 представляє атом водню або X радикал;

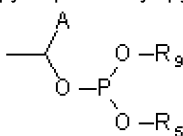
R_3 представляє X радикал або Y радикал;

слід розуміти, що кожен із замісників R_2 та R_3 окремо представляє X радикал;

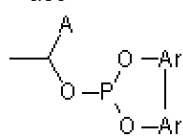
X вибраний із моноциклічного або біциклічного, ароматичного, карбоциклічного або гетероциклічного радикала, що має від 2 до 20 атомів вуглецю; радикала 1-алкеніл, що не обов'язково має один або більше додаткових ненасичених зв'язків у вуглеводневому ланцюгу і має від 2 до 12 атомів вуглецю; радикала 1-алкініл, що не обов'язково має один або більше додаткових ненасичених зв'язків у вуглеводневому ланцюгу і має від 2 до 12 атомів вуглецю; або радикала-CN, $[(C_1-C_{12})\text{алкіл}]$ карбонілу, $[(C_3-C_{18})\text{арил}]$ карбонілу, $[(C_1-C_{12})\text{алкокси}]$ карбонілу, $[(C_6-C_{18})\text{арилокси}]$ карбонілу, карбамоїлу, $[(C_1-C_{12})\text{алкіл}]$ карбамоїлу або $[дi(C_1-C_{12})\text{алкіл}]$ карбамоїлу; і

Y набуває будь-яке із значень R_1 , крім атома водню;

R_7 має значення R_1 , R_4 , R_5 та R_6 або представляє вуглеводневий радикал, що містить карбонільну функціональну групу або радикал такої формули:



або

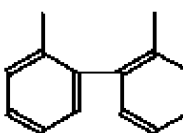


в якій:

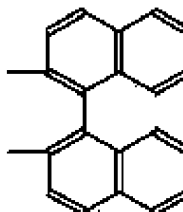
A представляє атом водню; (C_1-C_{10}) алкіл; або (C_6-C_{10}) арил або (C_6-C_{10}) арил (C_1-C_{10}) алкіл, в якому арильна частина не обов'язково заміщена одним або більше радикалами, вибраними із (C_1-C_6) алкілу, (C_1-C_6) алкокси, трифторметилу, галогену, $дi(C_1-C_6)$ алкіламіну, (C_1-C_6) алкоксикарбонілу, карбамоїлу, (C_1-C_6) алкіламінокарбонілу та $дi(C_1-C_6)$ алкіламінокарбонілу;

$-\text{Ar}_1-\text{Ar}_2$ представляє:

або двовалентний радикал формули:



в якому кожне із фенільних ядер не обов'язково заміщене однією або більше Z групами, як визначено нижче; або двовалентний радикал формули:



в якій кожне із фенільних ядер не обов'язково заміщене однією або більше Z групами, як визначено нижче; Z представляє (C_1-C_6) алкіл, (C_1-C_6) алкокси, трифторметил, галоген, (C_1-C_6) алкоксикарбоніл, $дi(C_1-C_6)$ алкіламін, (C_1-C_6) алкіламінокарбоніл або $дi(C_1-C_6)$ алкіламінокарбоніл;

R_8 та R_9 , які є ідентичними або різними, представляють заміщений чи незаміщений арильний радикал.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що фосфіновими сполуками є такі, що відповідають формулі (I), в якій:

R_1 , R_2 , R_4 , R_5 та R_6 незалежно представляють атом водню або також радикал T, вибраний із:

насиченого або ненасиченого аліфатичного вуглеводневого радикала, що має від 1 до 12 атомів вуглецю, вуглеводневий ланцюг якого не обов'язково перерваний гетероатомом, вибраним із O, N та S;

моноциклічного карбоциклічного радикала, який є насиченим або який містить 1 або 2 ненасичених зв'язки у

кільці, що має від 3 до 8 атомів вуглецю;

насиченого або ненасиченого біциклічного карбоциклічного радикала, складеного із 2 одиничних кілець, конденсованих одне до одного, причому кожне одиничне кільце не обов'язково містить від 1 до 2 ненасичених зв'язків і має від 3 до 8 атомів вуглецю;

моно- або біциклічного (C_6 - C_{10}) ароматичного карбоциклічного радикала;

насиченого, ненасиченого або ароматичного 5-6-членного моноциклічного гетероциклічного радикала, що містить від 1 до 3 гетероатомів, вибраних незалежно із N, O та S;

насиченого, ненасиченого або ароматичного біциклічного гетероциклічного радикала, складеного із двох 5-6-членних кілець, конденсованих одне до одного, причому кожне одиничне кільце містить від 1 до 3 гетероатомів, вибраних незалежно із O, N та S; та

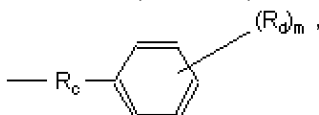
насиченого або ненасиченого аліфатичного вуглеводневого радикала, який має від 1 до 12 атомів вуглецю, вуглеводневий ланцюг якого несе карбоциклічний або гетероциклічний моноциклічний радикал, як визначено вище, причому згаданий T радикал не обов'язково заміщений.

3. Спосіб за пп. 1 або 2, який відрізняється тим, що X вибраний із групи (C_2 - C_6)алкеніл, групи (C_2 - C_6)алкініл, фенілу, нафтилу, тієнілу, фурилу, піролілу, імідазолілу, піразолілу, тіазолілу, оксазолілу, піридилу, піразинілу, піридазинілу, ізотіазолілу, ізоксазолілу, бензофурилу, бензотієнілу, індолілу, ізоіндолілу, індолізинілу, індазолілу, піринілу, хінолілу, ізохінолілу, бензоксазолілу, бензотіазолілу та птеридинілу.

4. Спосіб за одним із пп. 1-3, який відрізняється тим, що T радикал заміщений групою, вибраною із таких груп, що містять:

(C_1 - C_6)алкіл, (C_2 - C_6)алкеніл, (C_1 - C_6)алкокси або (C_2 - C_6)ацил; радикал, вибраний із: $-R_a-COOR_b$, $-R_a-NO_2$, $-R_a-CN$, ді(C_1 - C_6)алкіламіну, ді(C_1 - C_6)алкіламін(C_1 - C_6)алкілу, $R_a-CO-N(R_b)_2$, $-R_a$ -гал, R_aCF_3 та $-O-CF_3$ (в якому R_a представляє зв'язок або (C_1 - C_6)алкілен, R_b , які є ідентичними або різними, представляють атом водню або (C_1 - C_6)алкіл, та гал представляє галоген);

або альтернативно радикал:

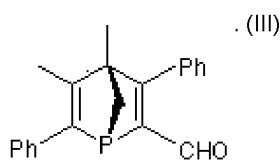
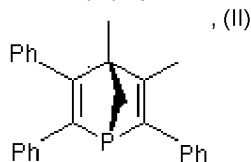


де R_d вибраний із (C_1 - C_6)алкілу, (C_2 - C_6)алкенілу, (C_1 - C_6)алкокси, (C_2 - C_6)ацилу, R_a-COOR_b , $-R_a-NO_2$, $-R_a-CN$, ді(C_1 - C_6)алкіламіну, ді(C_1 - C_6)алкіламін(C_1 - C_6)алкілу, $R_a-CO-N(R_b)_2$, $-R_a$ -гал, $-R_a-CF_3$ та $-O-CF_3$ (в яких R_a , R_b та гал визначені вище);

m представляє ціле число від 0 до 5;

R_c представляє зв'язок, (C_1 - C_6)алкілен, $-O-$, $-CO-$, $-COO-$, $-NR_b-$, $-CO-NR_b-$, $-S-$, $-SO_2-$ або NR_b-CO- , причому R_b такий, як визначено вище.

5. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, який відрізняється тим, що фосфіни відповідають або формулі II, або формулі III, наведеним нижче:



6. Спосіб за одним із попередніх пунктів, який відрізняється тим, що сполуки перехідних металів вибрані із сполук нікелю, паладію та заліза.

7. Спосіб за одним із попередніх пунктів, який відрізняється тим, що кращими сполуками перехідних металів є сполуки нікелю, які вибрані із:

сполук, в яких нікель перебуває у стані нульового окислення, таких як калій тетраціанонікелят $K_4Ni(CN)_4$, біс(акрилонітрил)нікель (0), біс(1,5-циклооктадієн)нікель та похідні, що містять ліганди із групи Va, такі як тетракіс(тріфенілфосфін)нікель (0);

сполук нікелю, таких як карбосилат, карбонат, бікарбонат, борат, бромід, хлорид, цитрат, тіоціанат, ціанід, формат, гідроксид, гідрофосфіт, фосфіт, фосфат та похідні, йодид, нітрат, сульфат, сульфід, арилсульфонати та алкілсульфонати.

8. Спосіб за одним із попередніх пунктів, який відрізняється тим, що органічні сполуки, що містять принаймні один етиленовий подвійний зв'язок, вибрані із діолефінів, таких як бутадієн, ізопрен, 1,5-гексадієн або 1,5-циклооктадієн, аліфатичні нітрили, що містять етиленові ненасичені зв'язки, зокрема лінійні пентенонітрили, такі як 3-пентенонітрил або 4-пентенонітрил, моноолефіни, такі як стирол, метилстирол, вінілнафталін, циклогексан або метилциклогексан, та суміші декількох із цих сполук.

9. Спосіб за одним із попередніх пунктів, який відрізняється тим, що кількість сполуки нікелю або сполуки іншого перехідного металу вибрана так, що на моль органічної сполуки, яка має бути гідроціанована або

ізомеризована, припадає від 10^{-4} до 1 моля використаного нікелю або іншого перехідного металу, і тим, що кількість використаного фосфіну формули (I) вибрана так, що число молей цієї сполуки відносно 1 моля перехідного металу становить від 0,5 до 500.

10. Спосіб за одним із попередніх пунктів, який відрізняється тим, що реакцію гідроціанування здійснюють при температурі від 10°C до 200°C .

11. Спосіб за одним із попередніх пунктів гідроціанування до динітрилів нітрильних сполук, які містять етиленові ненасичені зв'язки, шляхом реакції з ціанідом водню, який відрізняється тим, що реакцію здійснюють у присутності каталітичної системи, що містить принаймні одну сполуку перехідного металу, принаймні один фосфін формули (I) та співкаталізатор, що містить принаймні одну кислоту Льюїса.

12. Спосіб за п. 11, який відрізняється тим, що нітрильні сполуки, що містять етиленові ненасичені зв'язки, вибрані із аліфатичних нітрилів, що містять етиленові ненасичені зв'язки, у тому числі лінійні пентенонітрили, такі як 3-пентенонітрил, 4-пентенонітрил та їх суміші.

13. Спосіб за п. 12, який відрізняється тим, що лінійні пентенонітрили містять деякі кількості, звичайно мізерні кількості, інших сполук, таких як 2-метил-3-бутенонітрил, 2-метил-2-бутенонітрил, 2-пентенонітрил, валеронітрил, адипонітрил, 2-метилглутаронітрил, 2-етилсукцинонітрил або бутадієн.

14. Спосіб за одним із пп. 11-13, який відрізняється тим, що кислота Льюїса, використана як каталізатор, вибрана із сполук елементів груп Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb та VIII періодичної таблиці.

15. Спосіб за одним із пп. 11-14, який відрізняється тим, що кислота Льюїса вибрана із солей, вибраних із груп галогідів, сульфатів, сульфонатів, галоалкілсульфонатів, пергалоалкілсульфонатів, карбоксилатів та фосфатів.

16. Спосіб за одним із пп. 11-15, який відрізняється тим, що кислота Льюїса вибрана із хлориду цинку, бромиду цинку, йодиду цинку, хлориду марганцю, бромиду марганцю, хлориду кадмію, бромиду кадмію, хлориду олова, бромиду олова, сульфату олова, тартрату олова, трифторметилсульфонату індію, хлоридів або бромідів рідкісноземельних елементів, таких як лантан, церій, празеодим, неодим, самарій, європій, гадоліній, тербій, диспрозій, гольмій, ербій, тулій, ітербій та лютецій, хлориду кобальту, хлориду заліза, хлориду ітрію та їх сумішей.

17. Спосіб за одним із пп. 11-16, який відрізняється тим, що використана кислота Льюїса становить від 0,01 до 50 молей на моль сполуки перехідного металу.

18. Спосіб за одним із пп. 11-17, який відрізняється тим, що ізомеризація до пентенонітрилів 2-метил-3-бутенонітрилу, присутнього у реакційній суміші, яка походить від гідроціанування бутадієну, проводиться у відсутності ціаніду водню, причому ізомеризація здійснюється у присутності каталізатора, що містить принаймні один фосфін формули (I) і принаймні одну сполуку перехідного металу.

19. Спосіб за п. 18, який відрізняється тим, що 2-метил-3-бутенонітрил, підданий ізомеризації, використаний один або у вигляді суміші з 2-метил-2-бутенонітрилом, 4-пентенонітрилом, 3-пентенонітрилом, 2-пентенонітрилом, бутадієном, адипонітрилом, 2-метилглутаронітрилом, 2-етилсукцинонітрилом або валеронітрилом.

20. Спосіб за п. 18 або п. 19, який відрізняється тим, що реакцію ізомеризації проводять при температурі від 10°C до 200°C .

21. Спосіб за одним із пп. 18-20, який відрізняється тим, що ізомеризацію до пентенонітрилів 2-метил-3-бутенонітрилу проводять у присутності принаймні однієї сполуки перехідного металу, принаймні одного фосфіну формули (I) та співкаталізатора, що містить принаймні одну кислоту Льюїса.

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2006, N 3, 15.03.2006. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.