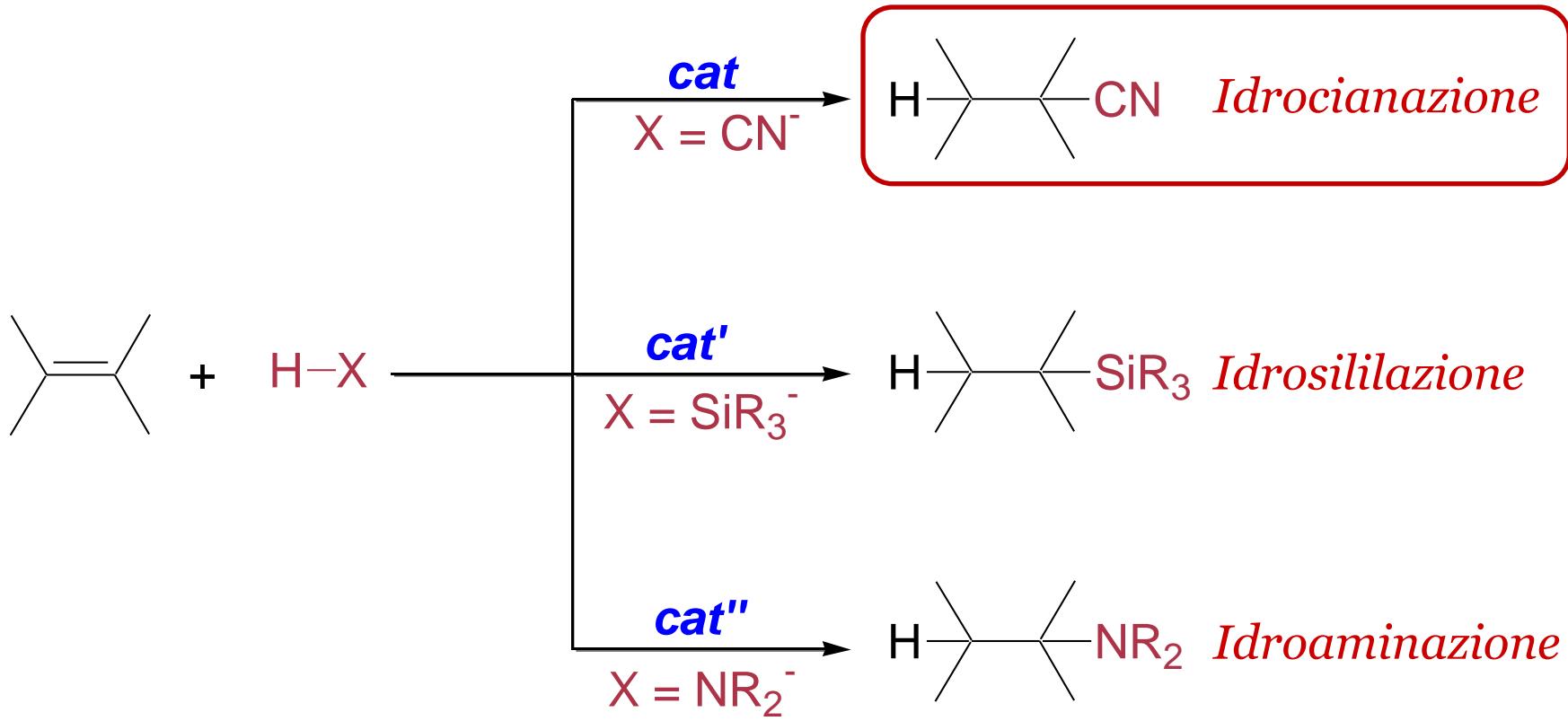
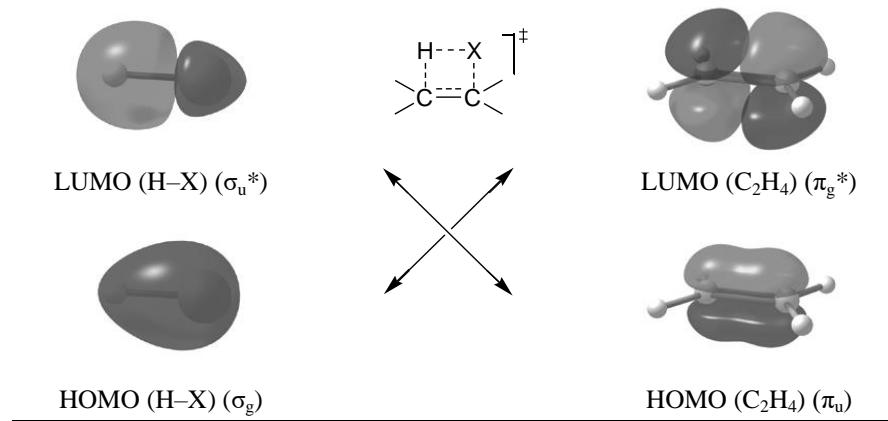


Le reazioni di idrocianazione

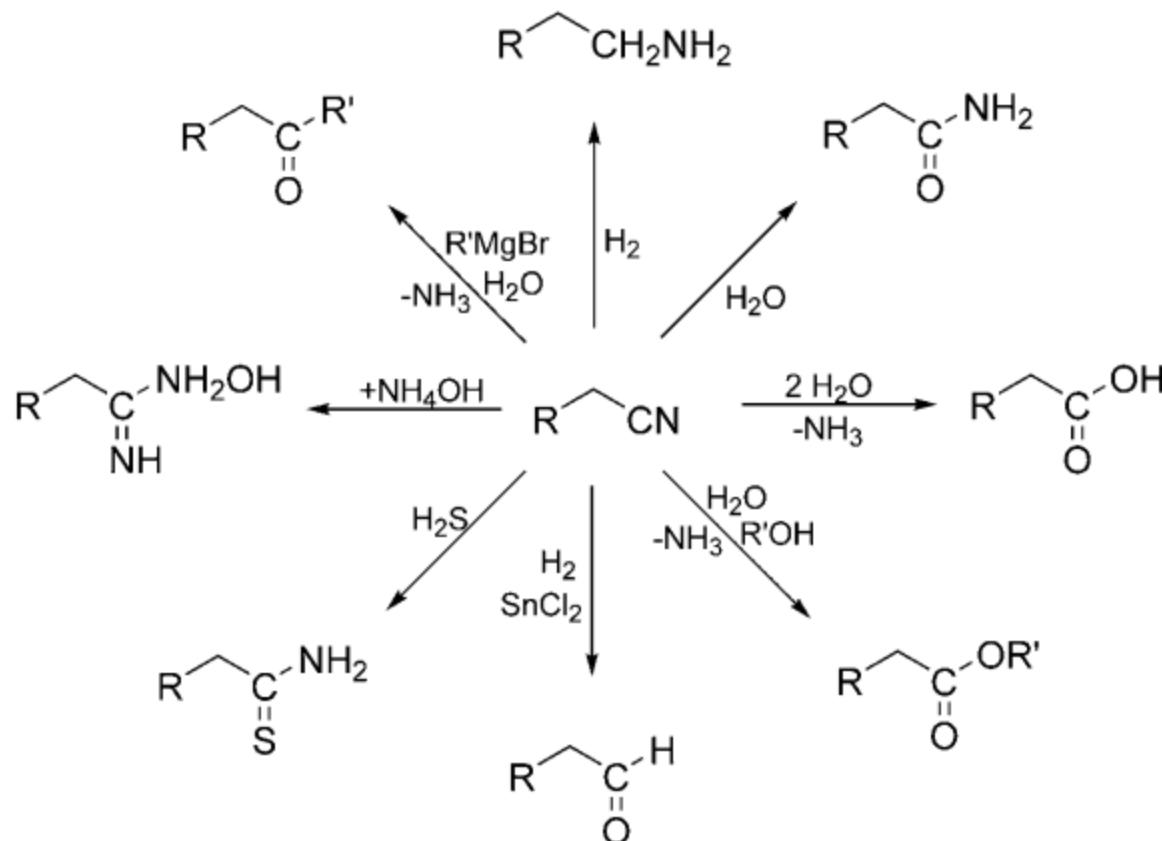


Per un'addizione sincrona di HX al doppio legame, la **sovraposizione degli orbitali di frontiera è quasi nulla**, pertanto è necessario un catalizzatore.

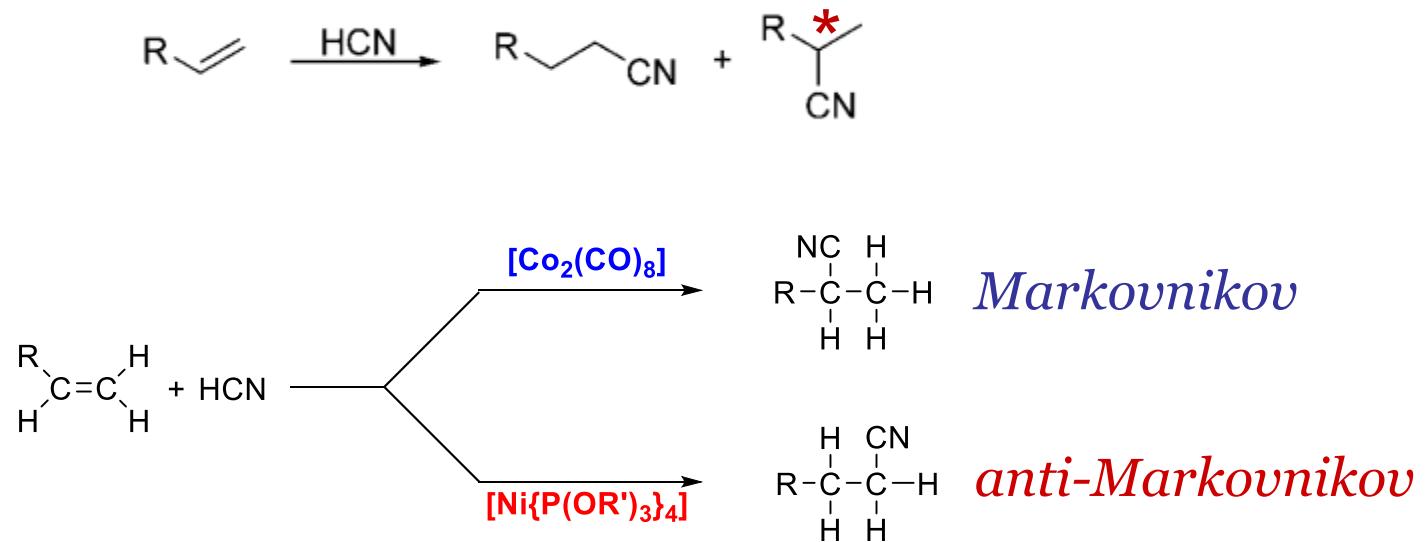


Le reazioni di idrocianazione

I nitrili sono dei composti molto versatili usati nella sintesi di molti altri composti.



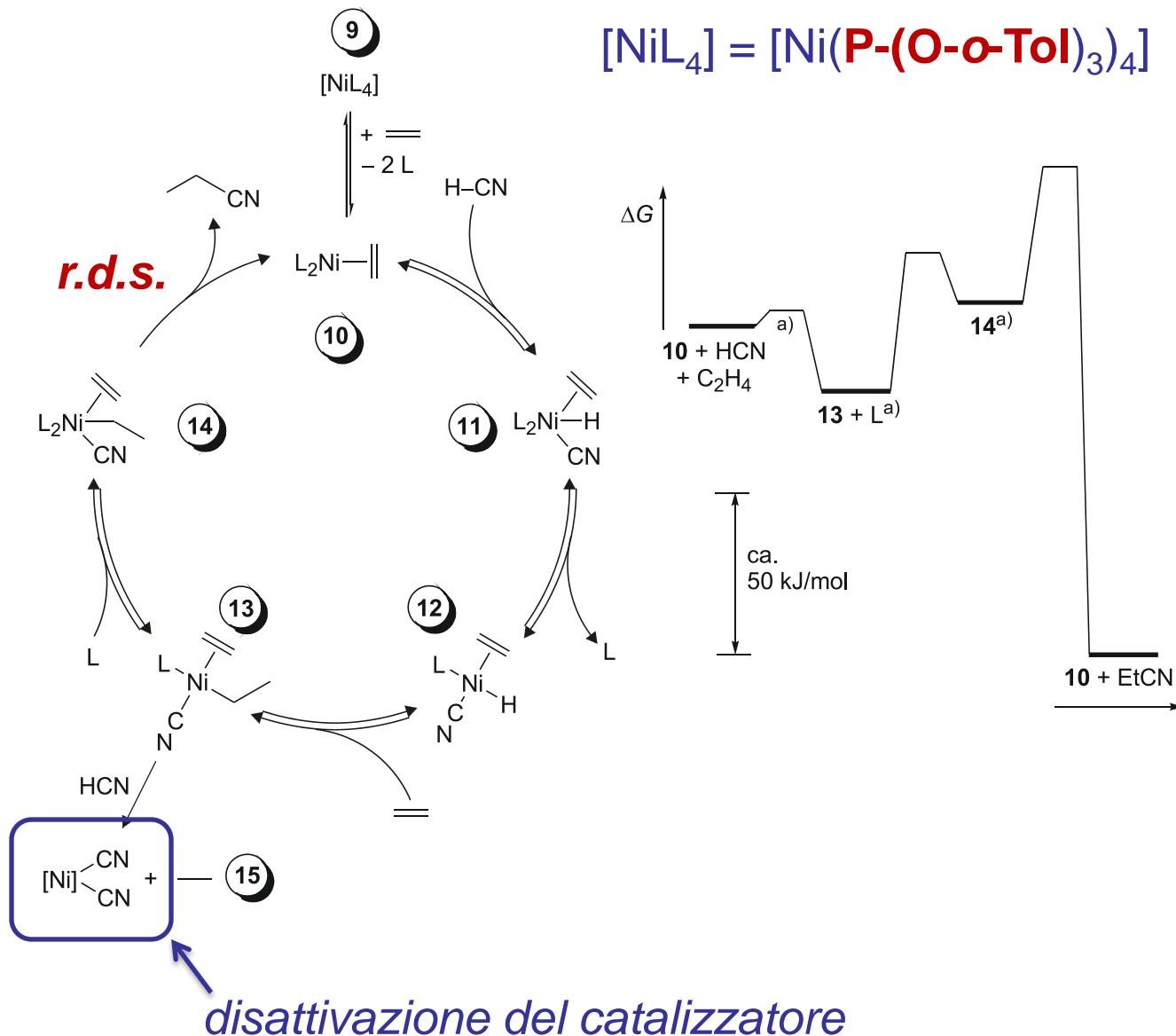
Le regiochimica nelle reazioni di idrocianazione



I nitrili ramificati (chirali) sono di interesse per la chimica fine;
I nitrili lineari sono di interesse per la chimica base, i cui prodotti hanno un basso costo e quindi è necessario che il processo produttivo sia altamente efficiente, ovvero si basi su un catalizzatore poco costoso, che dia alte rese e alta selettività.

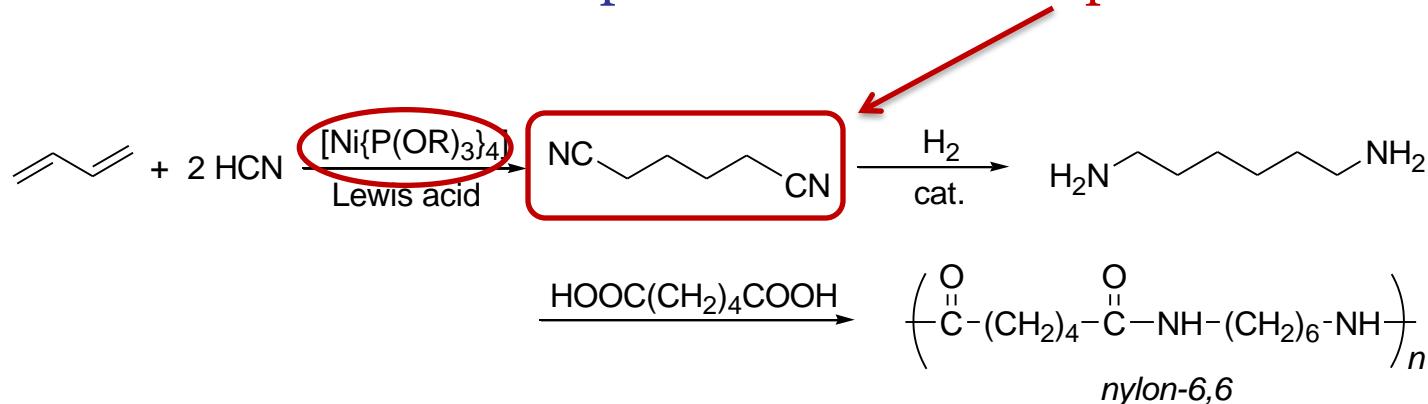
Richiede un acido di Lewis, AlCl_3 , ZnCl_2 , BPh_3 , come cocatalizzatore.

Il ciclo catalitico



Le reazioni di idrocianazione

Il Processo DuPont per la sintesi dell'adiponitirile



Importanza industriale:

Processo introdotto nel 1960;

Produzione mondiale: 1 milione di tonnellate anno.

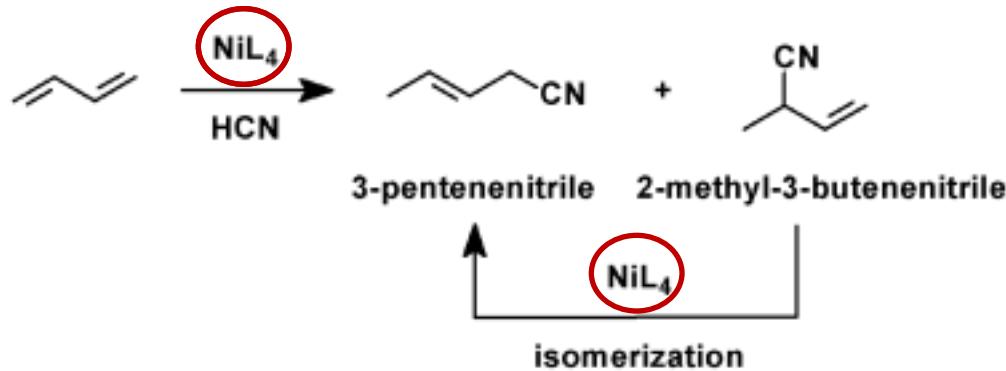
Importanza scientifica:

Angolo di cono di Tolman θ : effetti sterici.

Effetti elettronici parametro di Tolman χ , che si basa sulla differenza della frequenza IR di stretching del CO nei complessi $[Ni(CO)_3L]$ e che ha composto di riferimento il complesso $[Ni(CO)_3(P\text{-}tert\text{-}Bu}_3)]$.

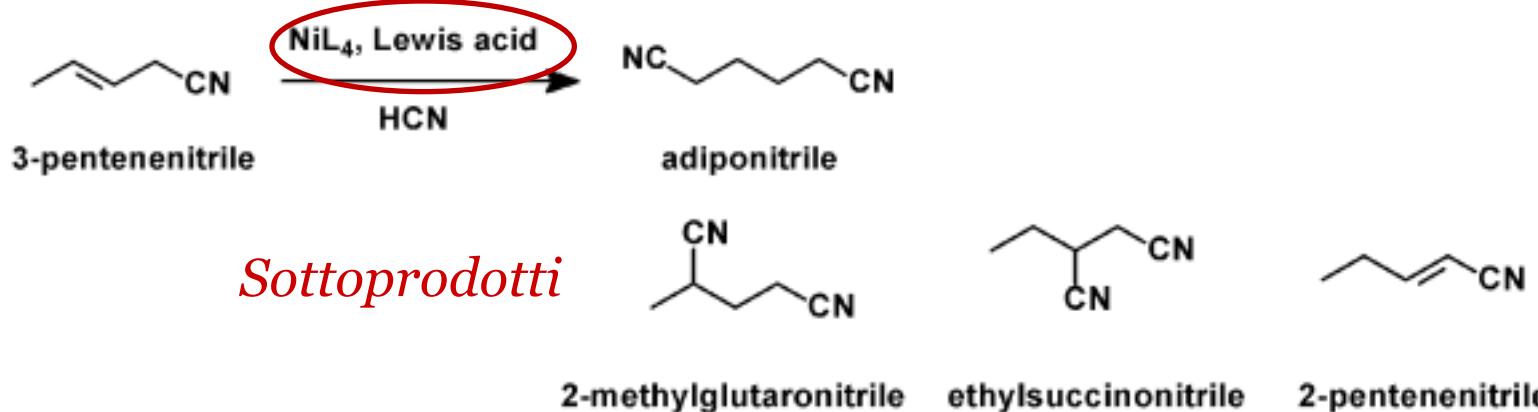
Il Processo DuPont per la sintesi dell'adiponitrile: un processo a tre stadi

1. Idrocianazione del butadiene a mononitrile insaturo



2. Isomerizzazione del mononitrile ramificato

3. Migrazione del 3-pentenenitrile a 4-pentenenitrile e sua idrocianazione ad adiponitrile



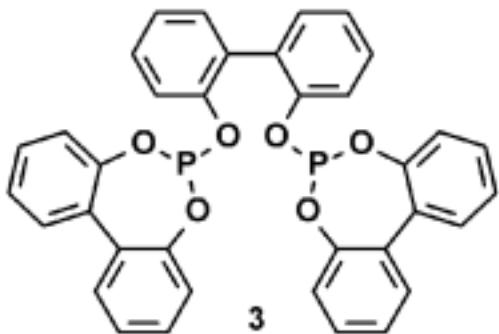
Il Processo DuPont per la sintesi dell'adiponitrile: leganti bidentati

Attività più alta dei monodentati;

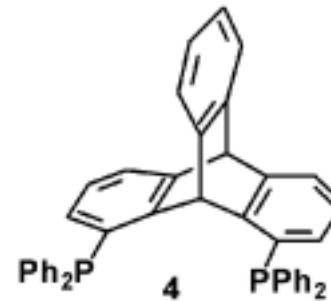
Possibilità di lavorare con 3 eq di legante invece che con 15 eq.;

Formazione del 2-metil-3-butenenitrile tra 30 e 88 % con entrambi i tipi di leganti.

Un difosfito



La difosfina derivata dal tripticene

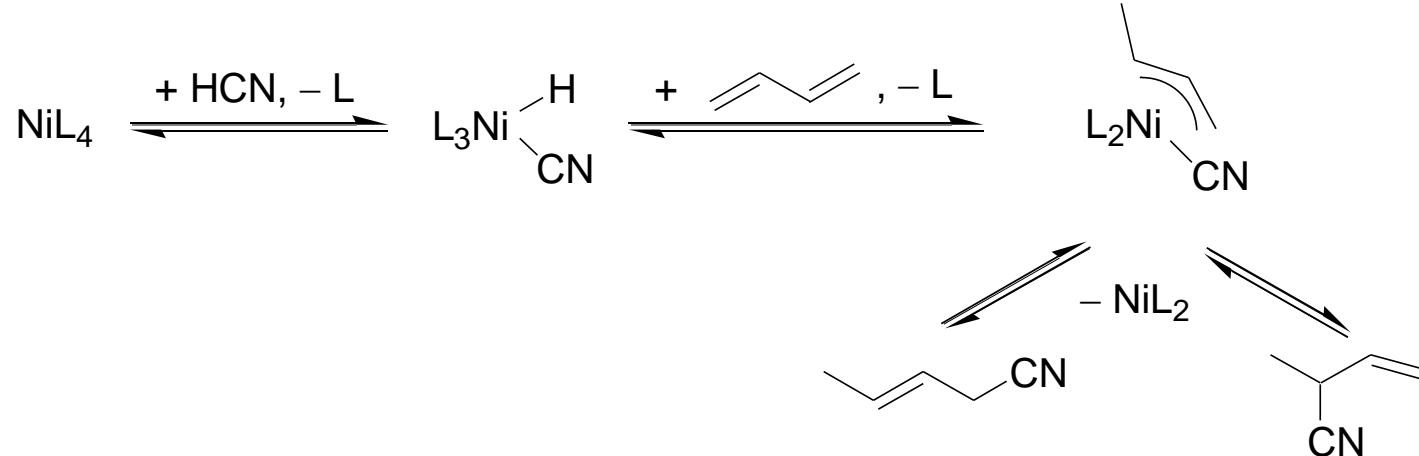


*TON = 40 volte il TON
dei monofosfiti*

*100 % conv in 5 h
Selettività 93.3 % in 3-pentenenitrile*

Il Processo DuPont per la sintesi dell'adiponitirile: il meccanismo

1. Idrocianazione del butadiene a mononitrile insaturo



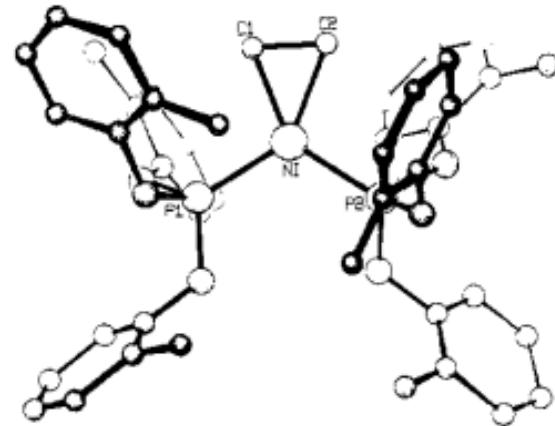
Effetti sterici

Studiati via ^{31}P NMR

NiL_4	$\xrightleftharpoons{k_1}$	$\text{NiL}_3 + \text{L}$	L	K_1	θ
			$\text{P}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_3$	--	109°
			$\text{P}(\text{O}-\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$	X	128°
			$\text{P}(\text{O}-\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$	10^8 X	141°

1. Idrocianazione del butadiene a mononitrile insaturo

Effetti sterici



Complesso a 16 elettroni

Reattività del complesso di Ni(0) con HCN



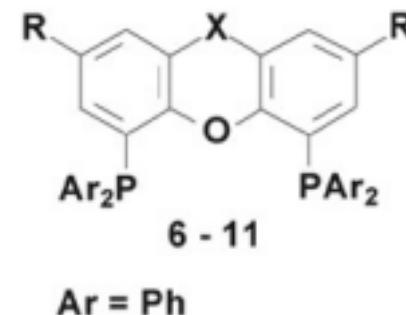
Un eccesso di HCN porta a $[\text{Ni}(\text{CN})_2\text{L}_2]$, INATTIVO.

Effetto del bite angle

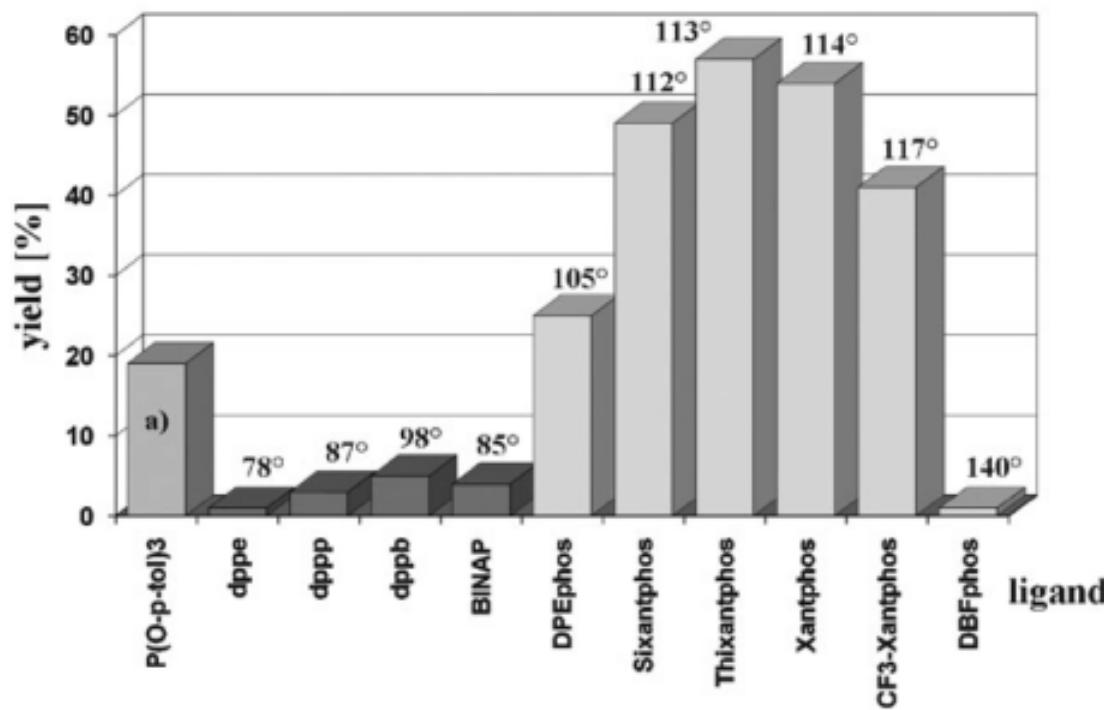
Ligand	X	R	$\beta_n / {}^\circ$
6 DPEphos	H,H	H	105
7 Sixantphos	SiMe ₂	H	112
8 Thixantphos	S	CH ₃	113
9 Xantphos	CMe ₂	H	114
10 CF ₃ -Xantphos ^{a)}	CMe ₂	H	117
11 DBFphos	bond	H	140

^{a)} Ar = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃

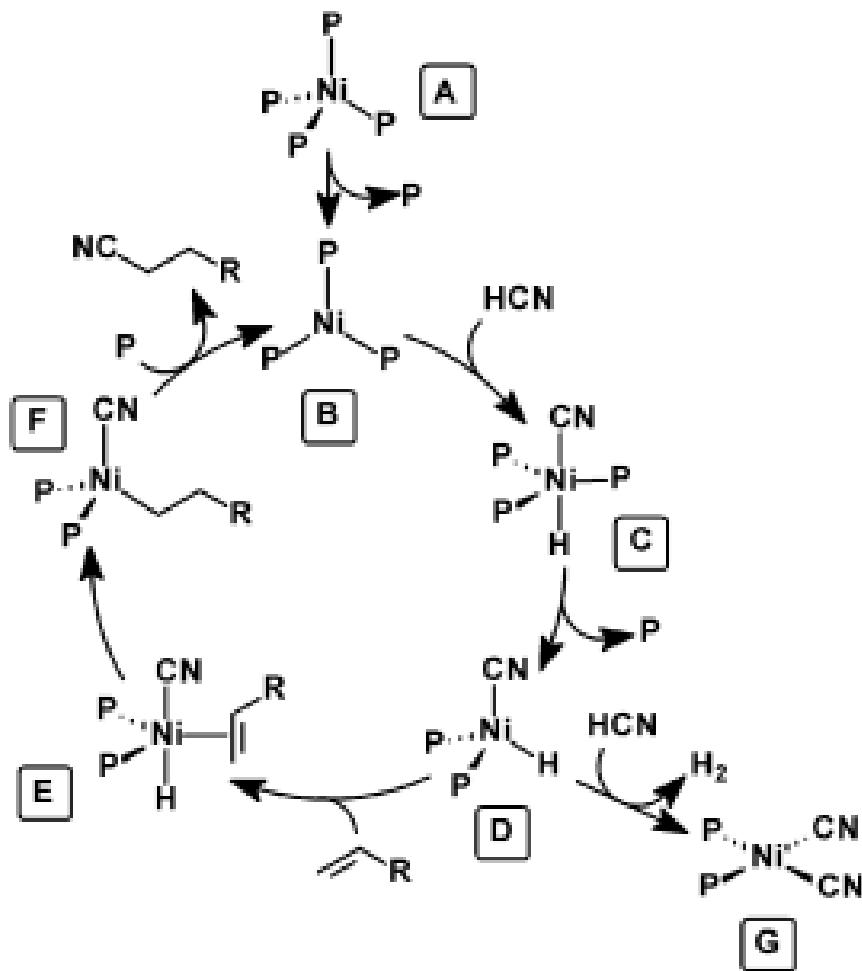
Le Xantphos



Idrocianazione dello stirene



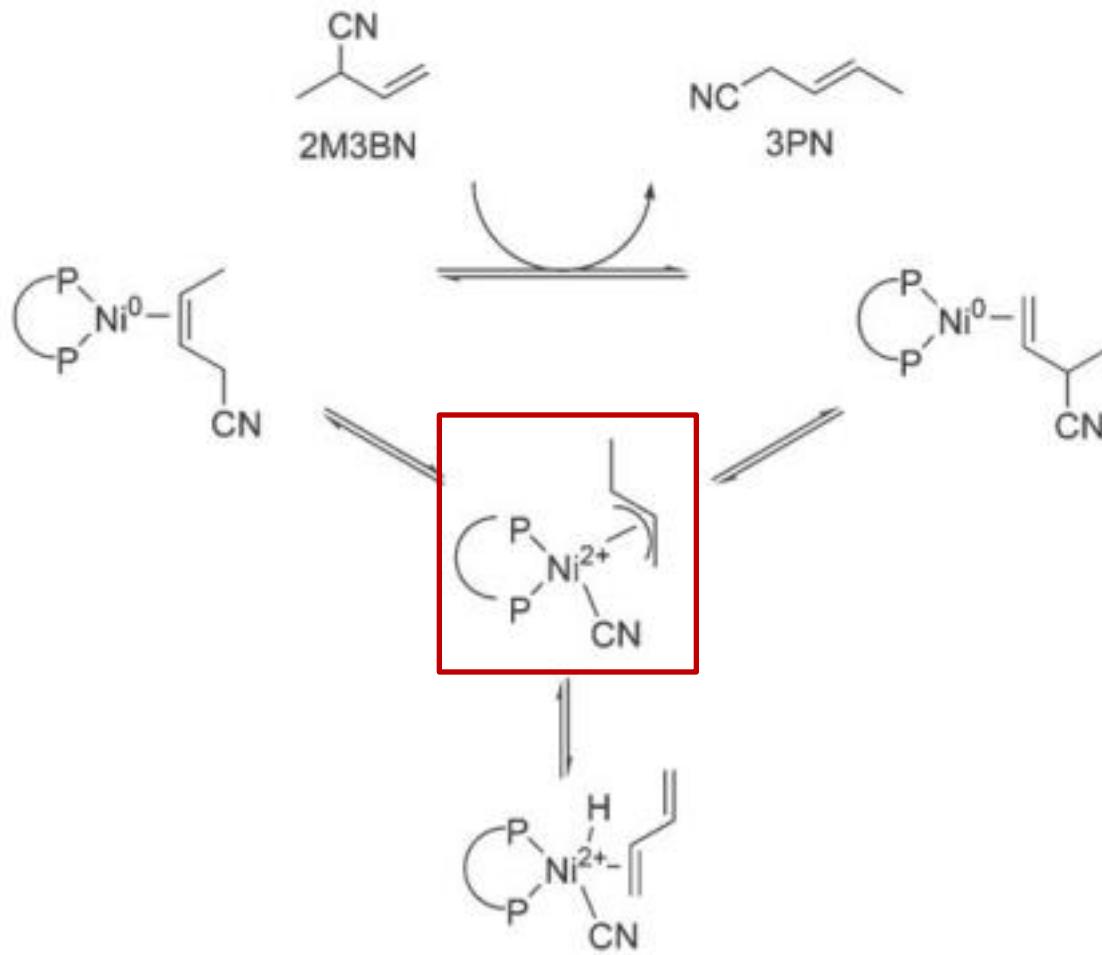
Il ciclo catalitico rivisitato



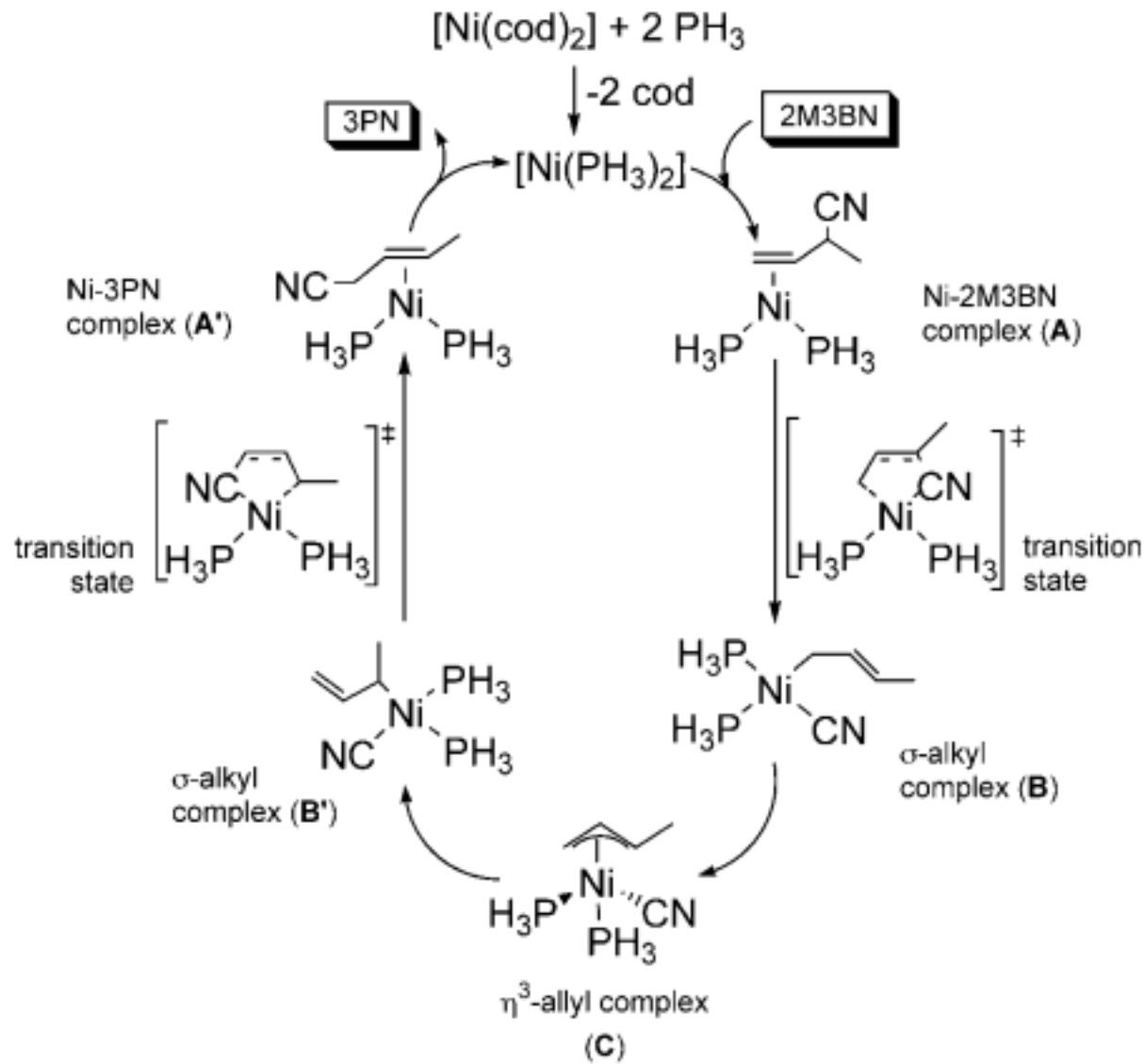
species	structure	angle P - Ni - P
A, D, F	tetrahedral	109°
B	trigonal	120°
C, E	trigonal-bipyrr.	120°
G	square-planar	90/180°

Il Processo DuPont per la sintesi dell'adiponitirile: il meccanismo

2. Isomerizzazione del 2-metil-3-butenenitrile

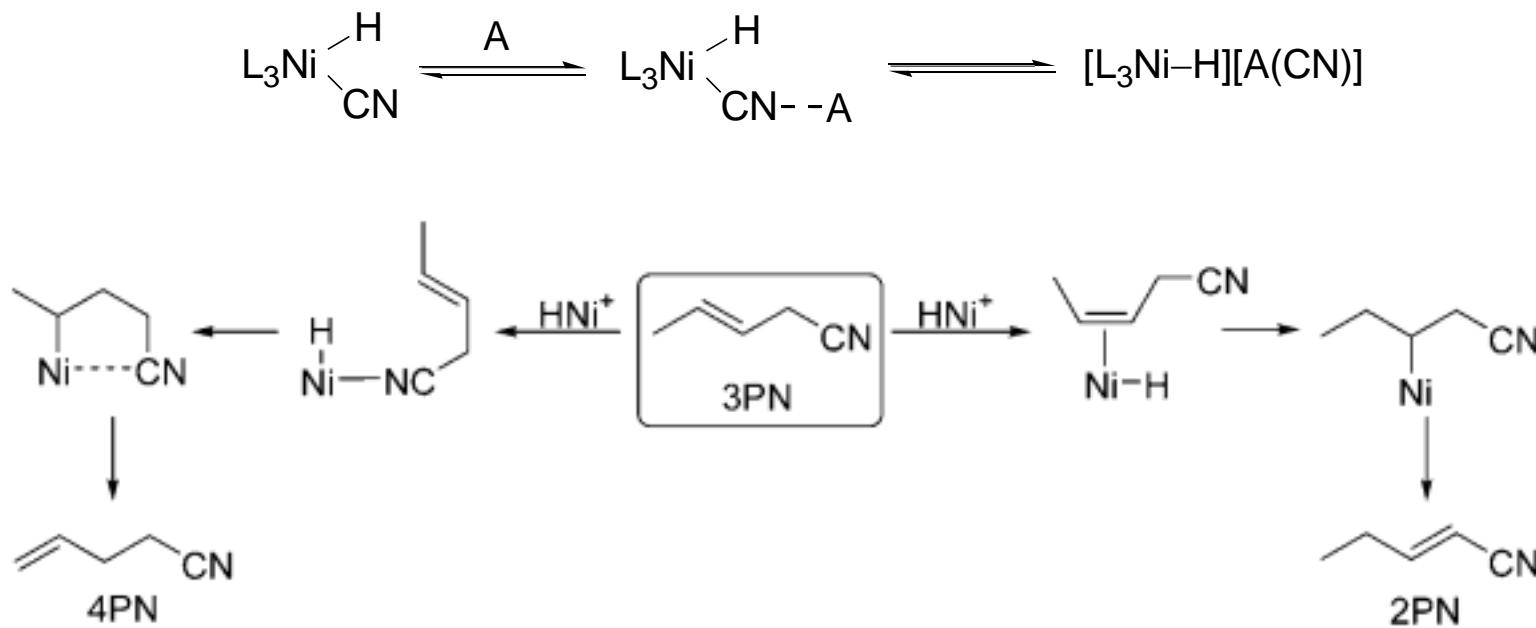


2. Isomerizzazione del 2-metil-3-butenenitrile: il meccanismo



Il Processo DuPont per la sintesi dell'adiponitrile: il meccanismo

3. Migrazione del 3-pentenenitrile a 4-pentenenitrile e sua idrocianazione ad adiponitrile

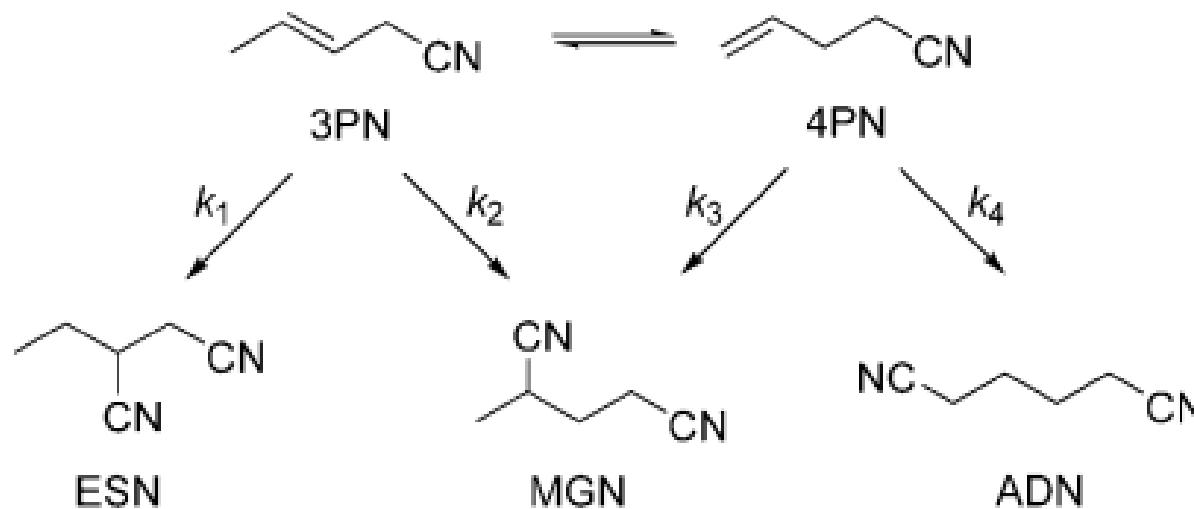


2PN è il prodotto termodinamicamente favorito;

4PN è il prodotto cinetico.

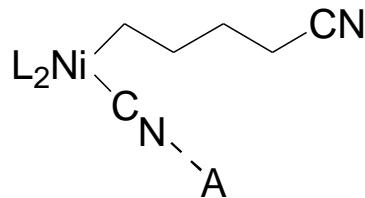
A T = 50°C la composizione termodinamica della miscela è: **78.3 : 20.1 : 1.5 = 2PN : 3PN : 4PN.**

3. Migrazione del 3-pentenenitrile a 4-pentenenitrile e sua idrocianazione ad adiponitrile

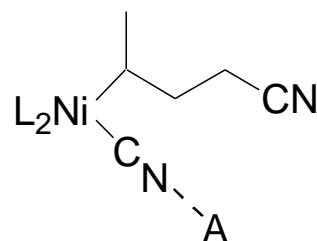


Selettività in ADN:

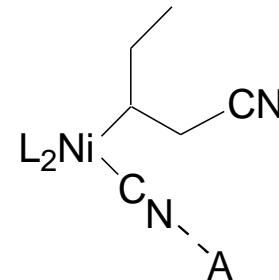
50 % con AlCl_3 ; 82 % con ZnCl_2 ; 91 % con BPh_3 .



Porta a ADN



Porta a MGN



Porta a ESN