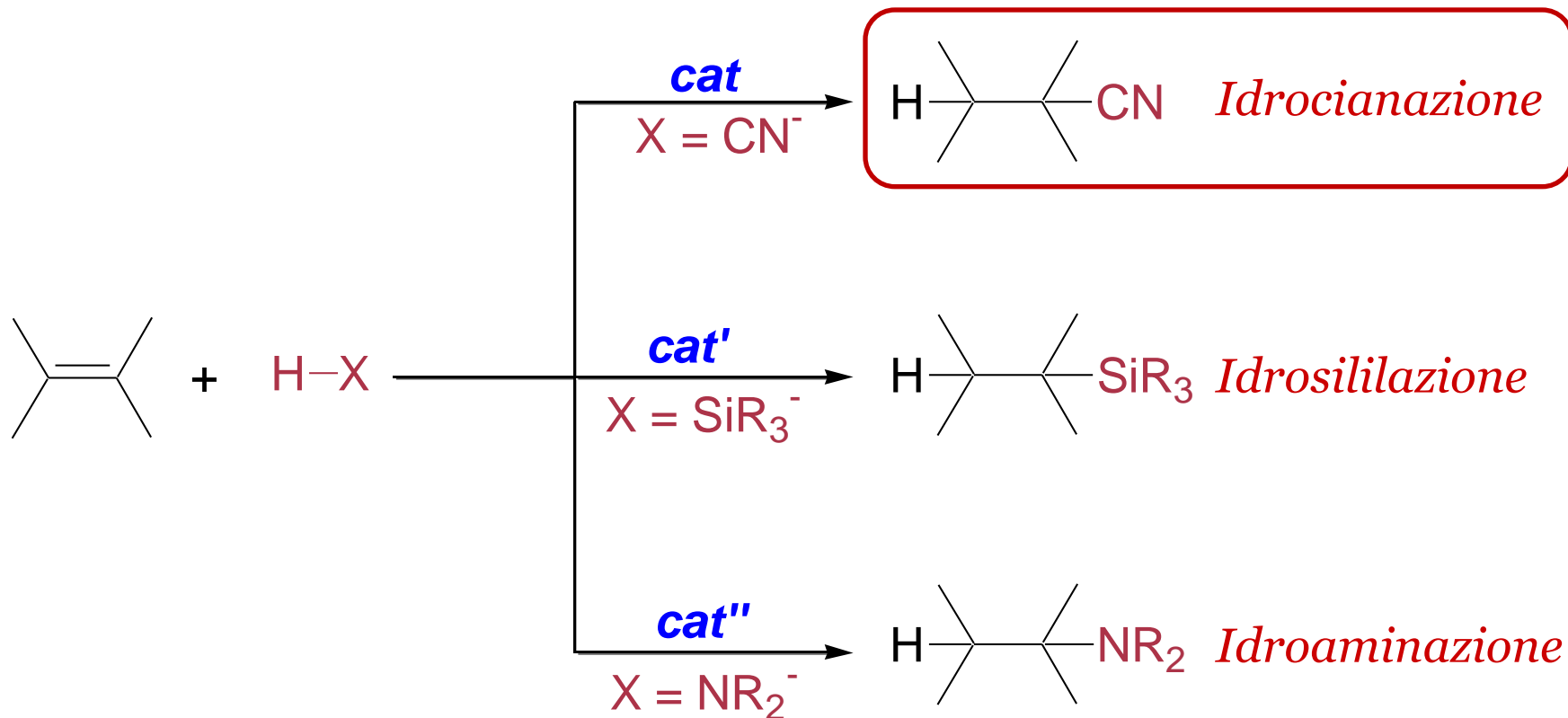
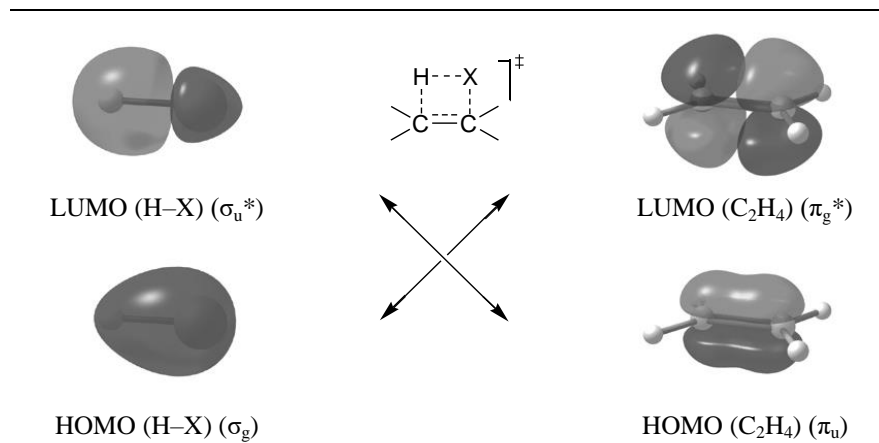


# Le reazioni di *idrocianazione*

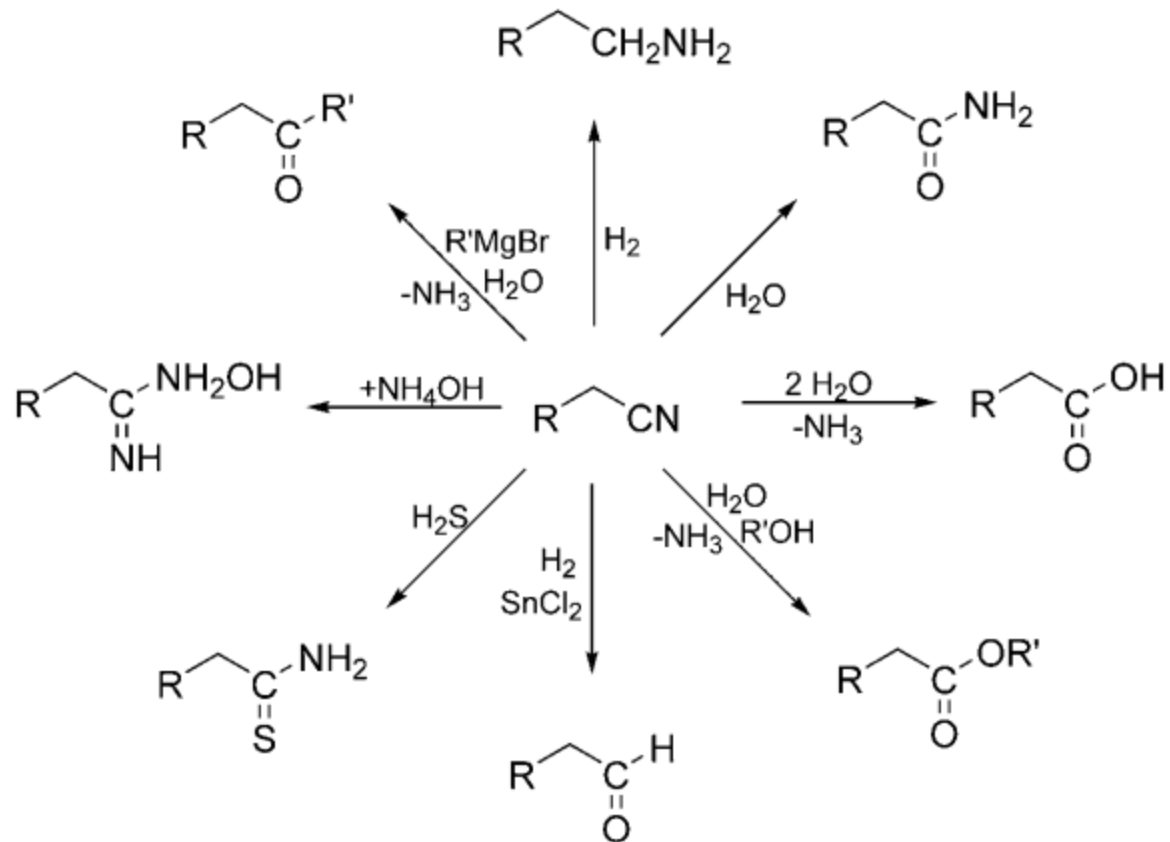


Per un'addizione sincrona di HX al doppio legame, la **sovrapposizione** degli orbitali di frontiera è **quasi nulla**, pertanto è necessario un catalizzatore.

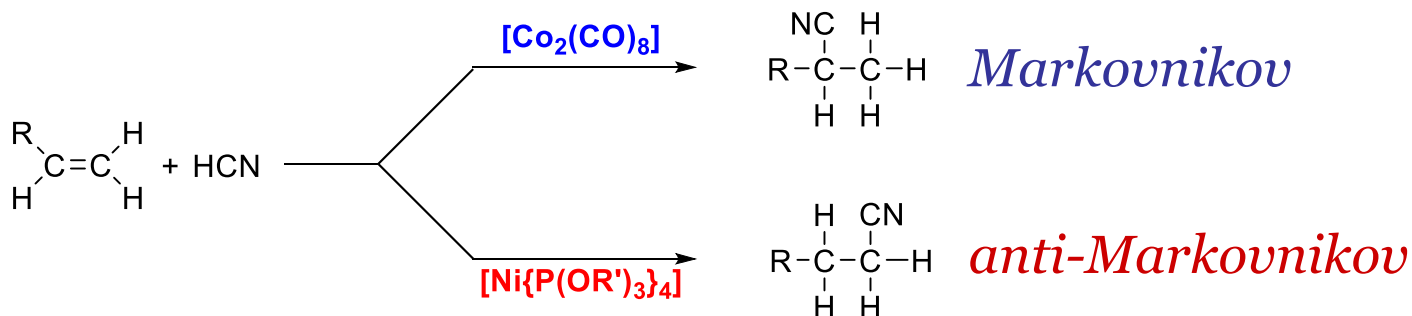
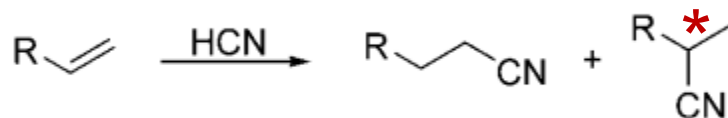


# *Le reazioni di idrocianazione*

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



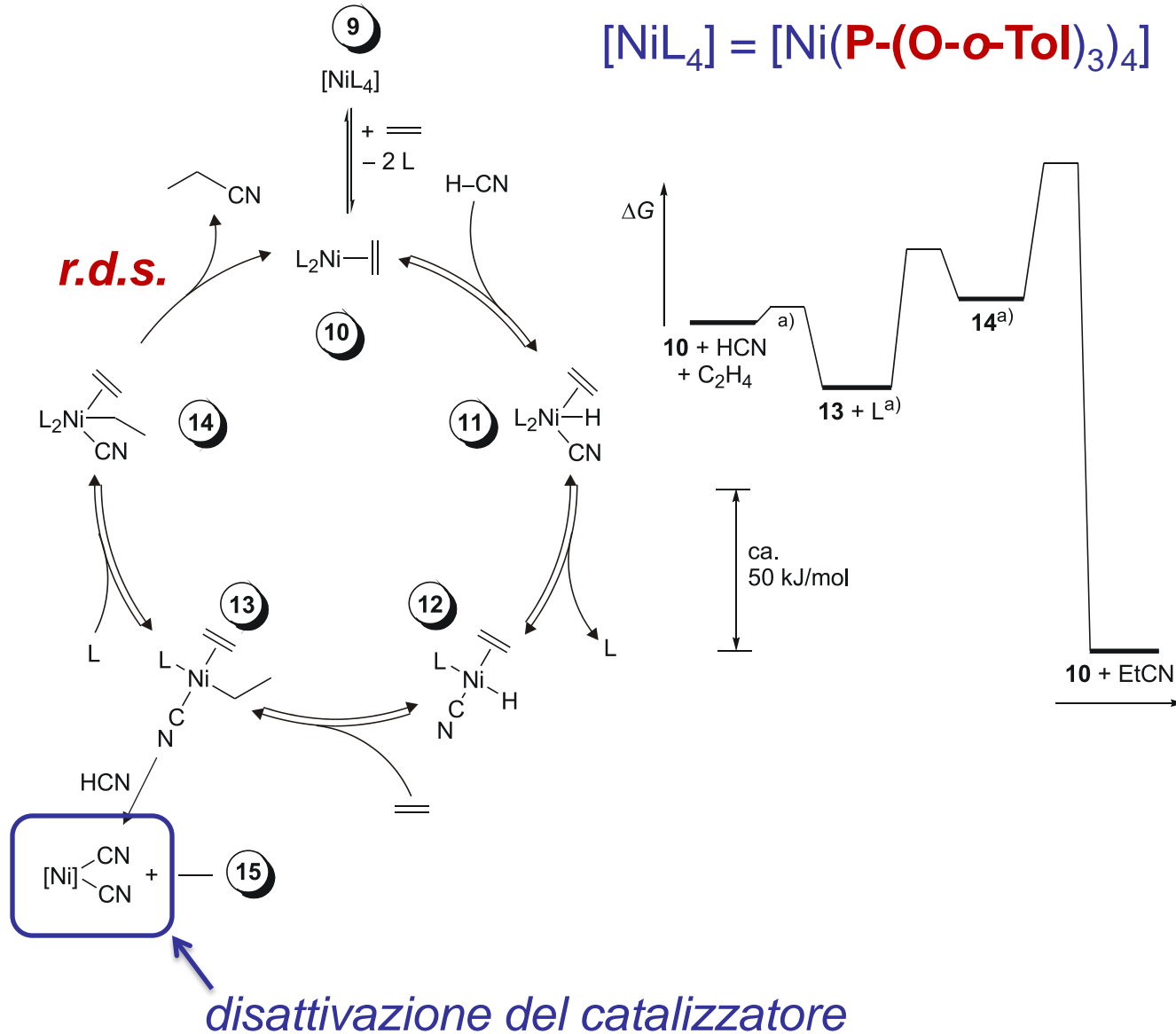
# Le regiochimica nelle reazioni di idrocianazione



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**.

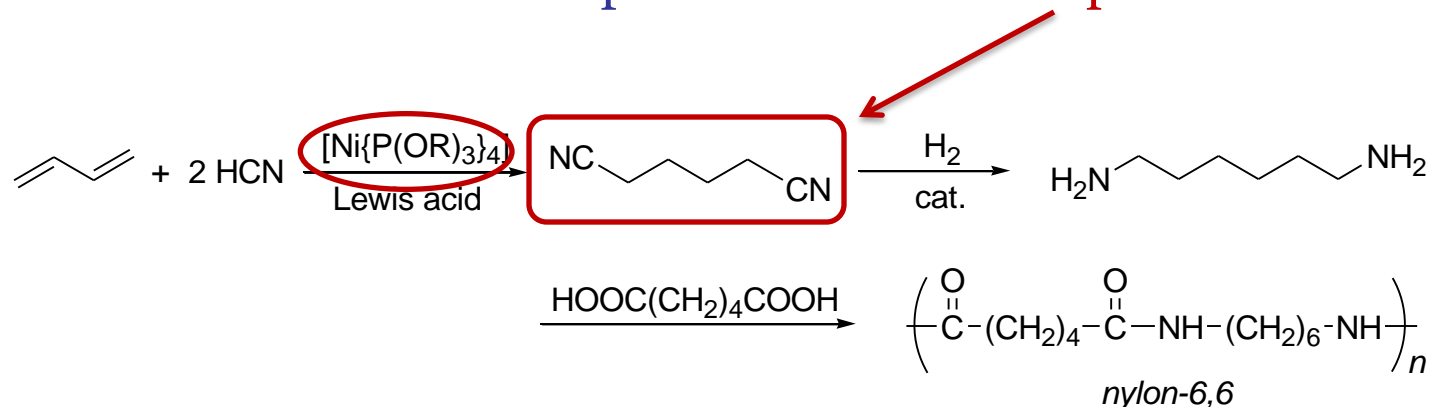
**Richiede un acido di Lewis,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{BPh}_3$ , come cocatalizzatore.**

# Il ciclo catalitico



# Le reazioni di idrocianazione

## Il Processo DuPont per la sintesi dell'adiponitrile



Importanza **industriale**:

Processo *introdotto nel 1960*;

Produzione mondiale: *1 milione di tonnellate anno.*

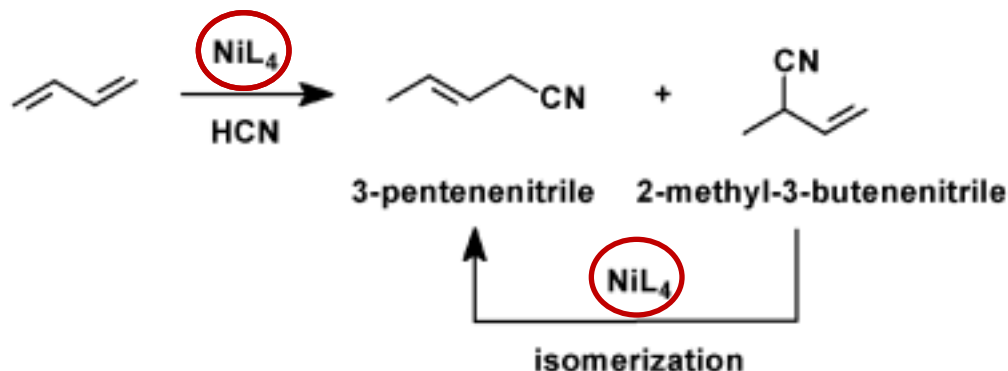
Importanza **scientifica**:

Angolo di cono di Tolman  $\theta$ : *effetti sterici.*

Effetti **elettronici** parametro di Tolman  $\chi$ , 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  $[Ni(CO)_3(P\text{-}tert\text{-}Bu_3)]$ .

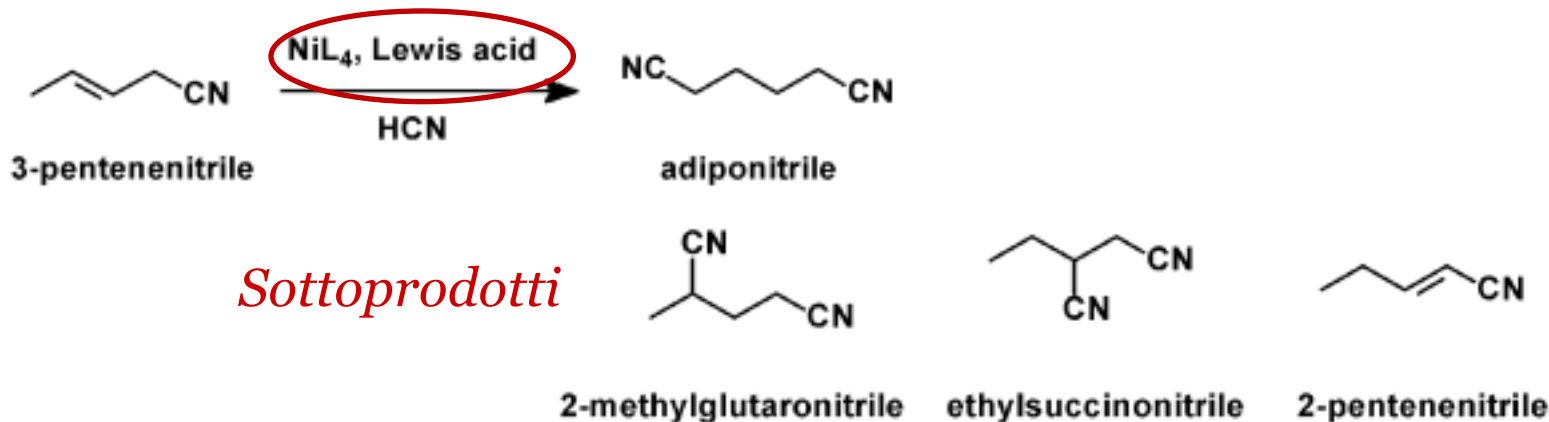
# Il Processo DuPont per la sintesi dell'adiponitrile: un processo a tre stadi

## 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



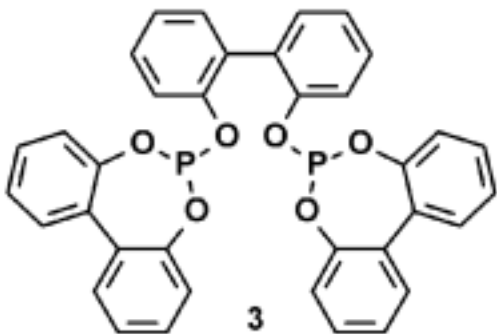
# Il Processo DuPont per la sintesi dell'adiponitrile: leganti bidentati

*Attività più alta dei monodentati;*

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

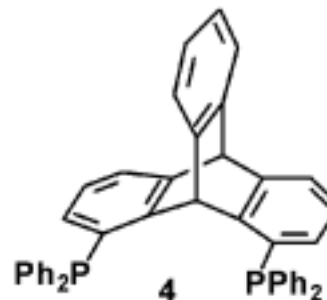
*Formazione del 2-metil-3-butenitrile tra 30 e 88 % con entrambi i tipi di leganti.*

*Un difosfito*



TON = 40 volte il TON  
dei monofosfiti

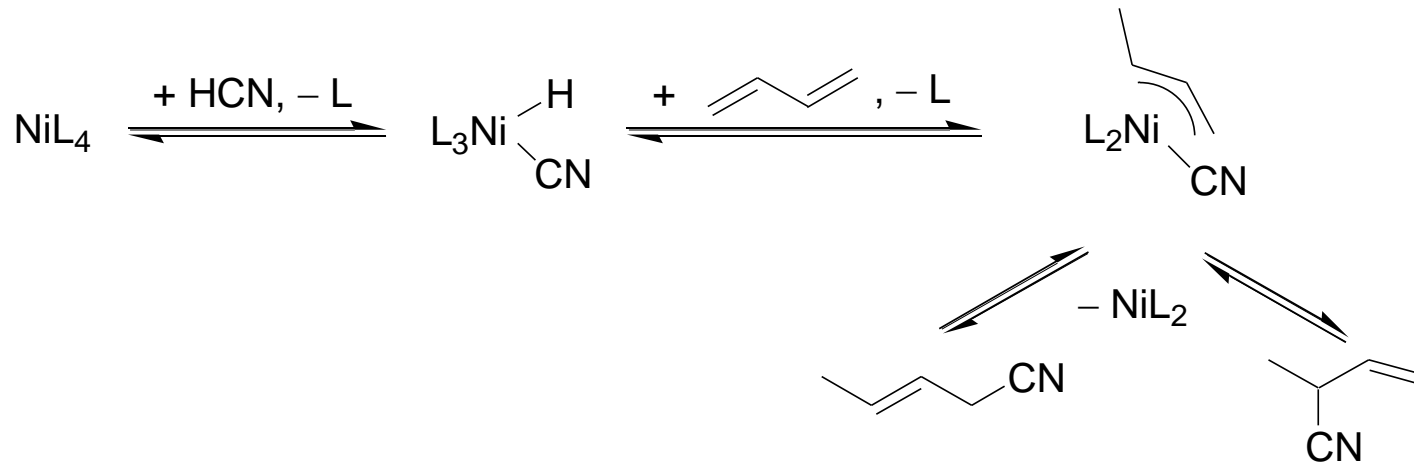
*La difosfina derivata dal  
tripticene*



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

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

## 1. Idrocianazione del butadiene a mononitrile insaturo



*Effetti sterici*

Studiati via  $^{31}\text{P}$  NMR

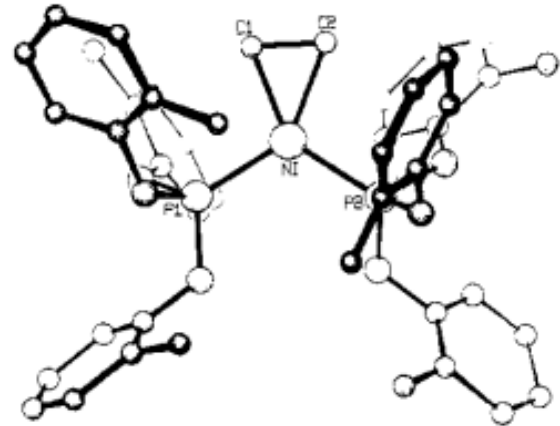


L	$K_1$	$\theta$
$\text{P}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_3$	--	$109^\circ$
$\text{P}(\text{O}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$	X	$128^\circ$
$\text{P}(\text{O}-o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$	$10^8 \text{ X}$	$141^\circ$



# 1. Idrocianazione del butadiene a mononitrile insaturo

## Effetti sterici



Complesso a 16 elettroni

## Reattività del complesso di Ni(0) con HCN



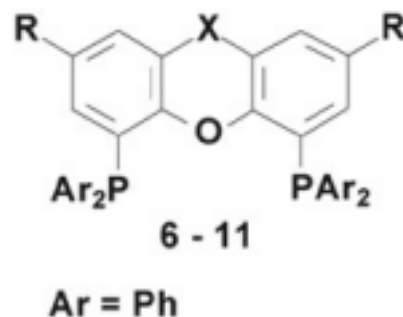
Un eccesso di **HCN** porta a  $[\text{Ni}(\text{CN})_2\text{L}_2]$ , **INATTIVO**.

# Effetto del bite angle

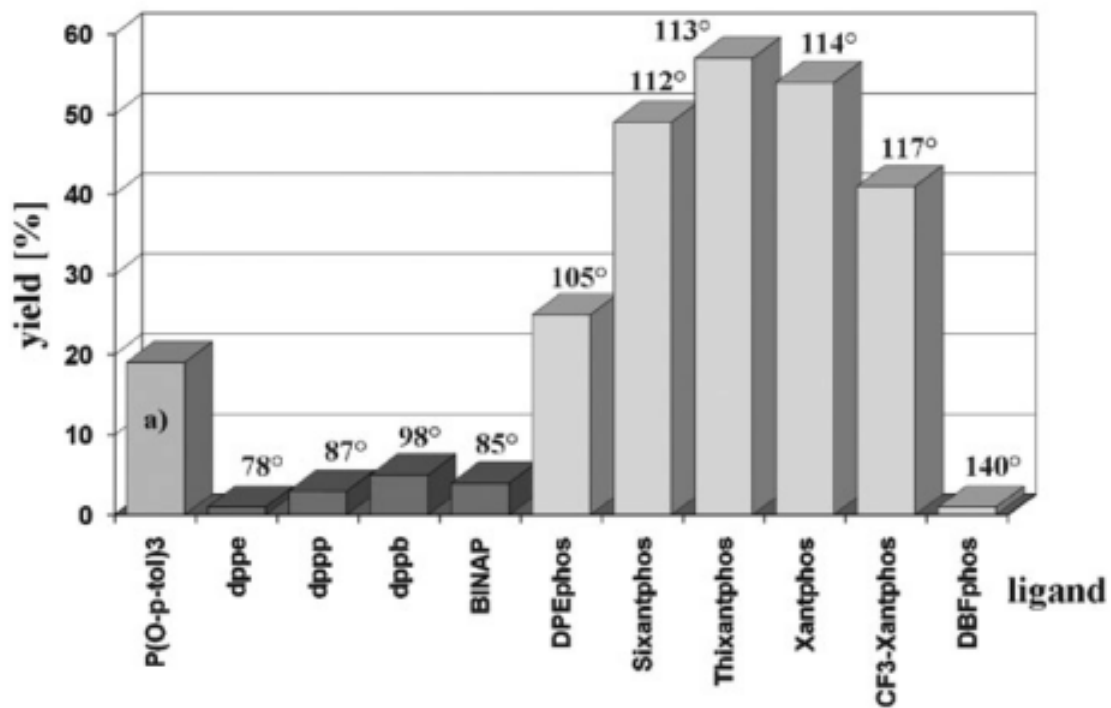
Ligand	X	R	$\beta_n / ^\circ$
6 DPEphos	H,H	H	105
7 Sixantphos	SiMe <sub>2</sub>	H	112
8 Thixantphos	S	CH <sub>3</sub>	113
9 Xantphos	CMe <sub>2</sub>	H	114
10 CF <sub>3</sub> -Xantphos <sup>*)</sup>	CMe <sub>2</sub>	H	117
11 DBFphos	bond	H	140

<sup>\*)</sup> Ar = 3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>

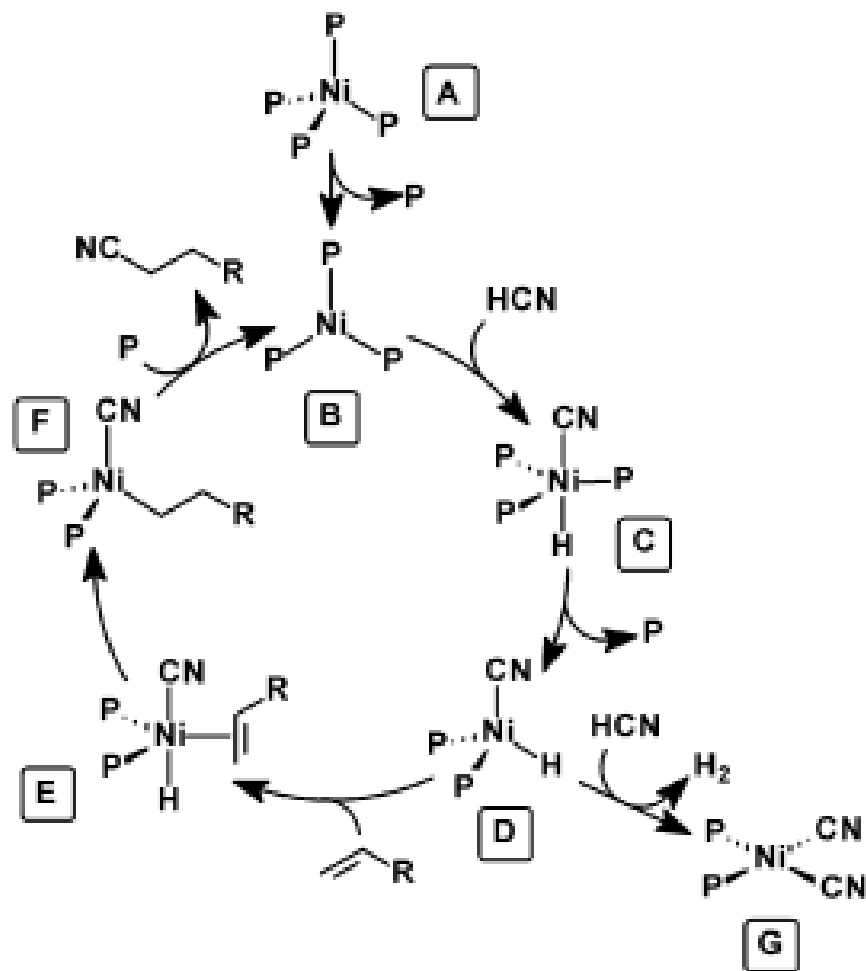
## Le Xantphos



## Idrocianazione dello stirene



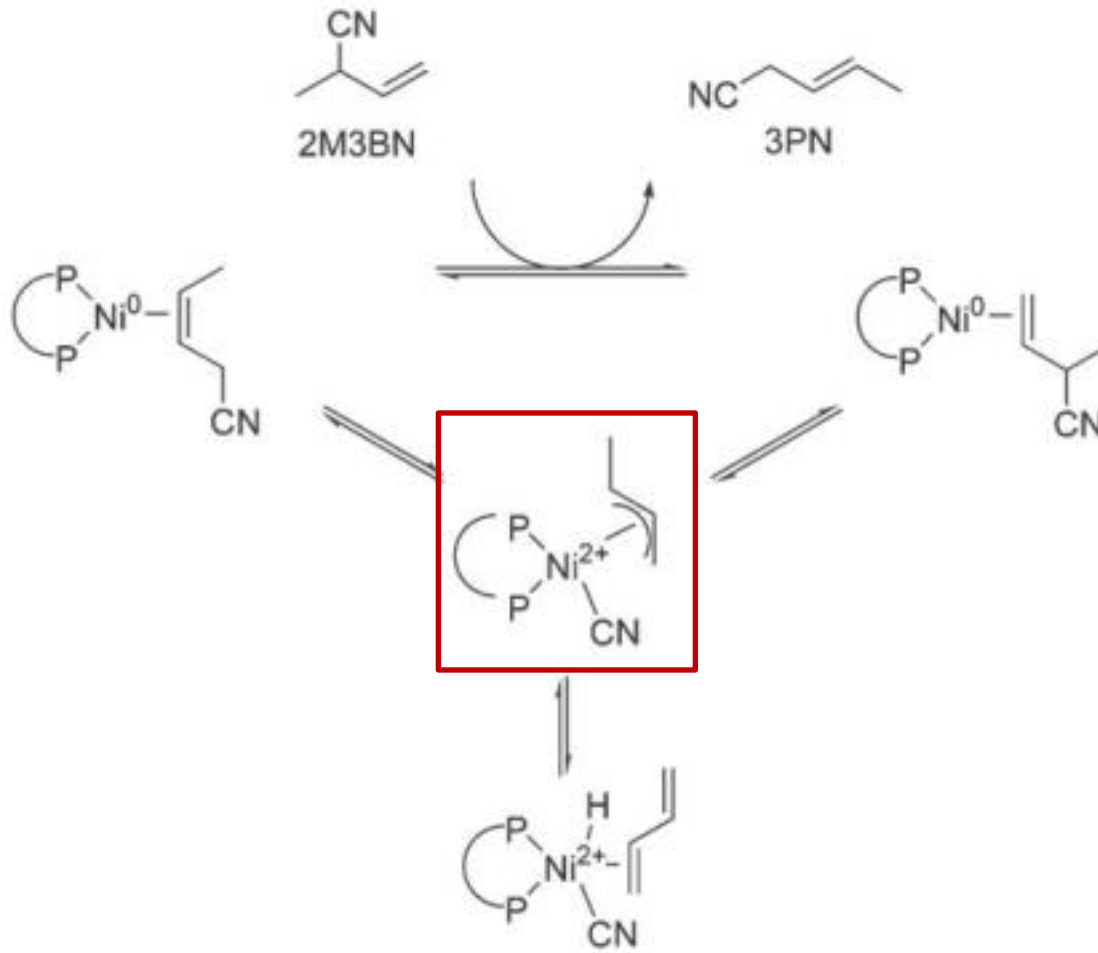
# *Il ciclo catalitico rivisitato*



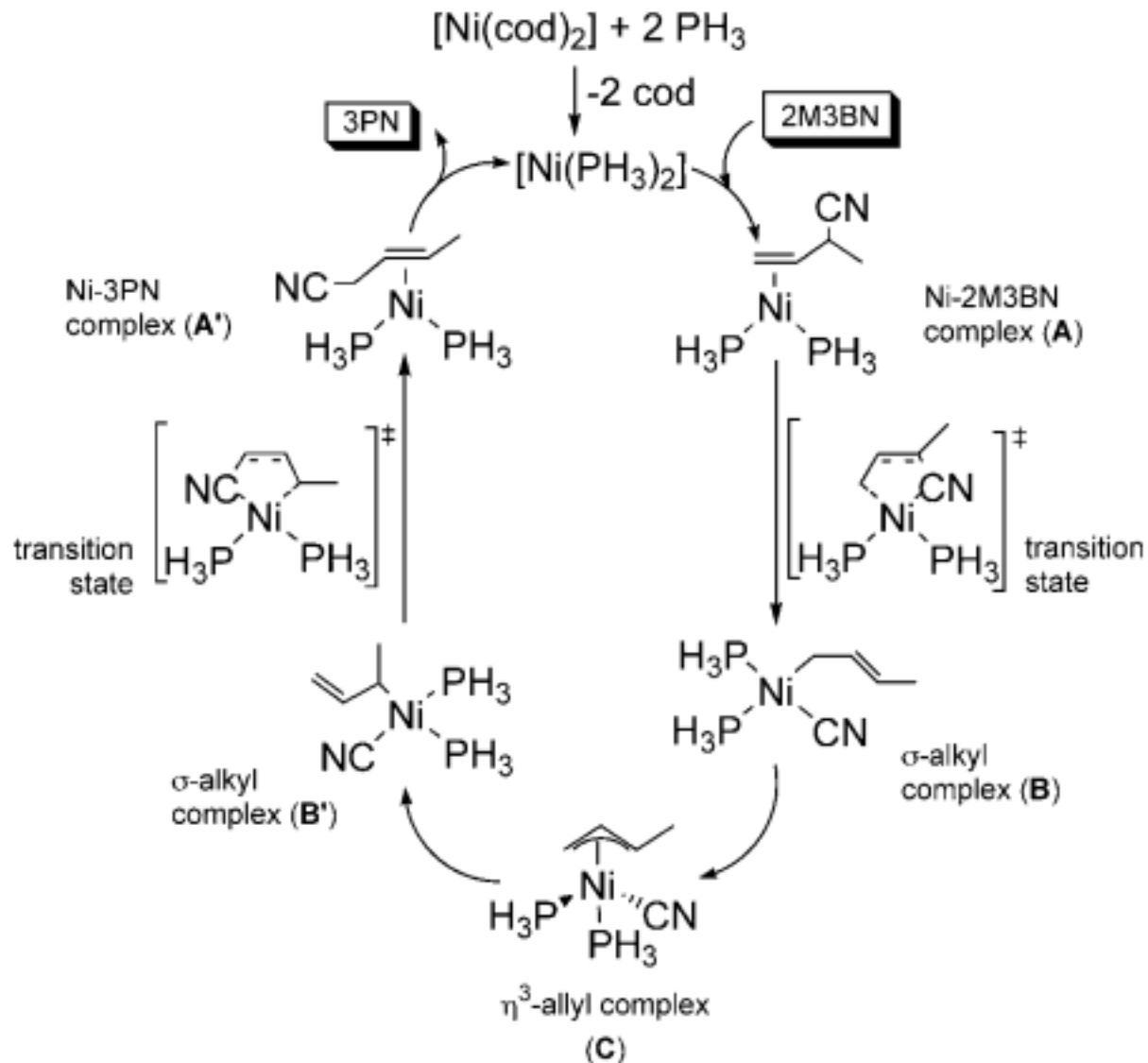
species	structure	angle P - Ni - P
A, D, F	tetrahedral	109°
B	trigonal	120°
C, E	trigonal-bipyr.	120°
G	square-planar	90/180°

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

## 2. Isomerizzazione del 2-metil-3-butenitrile

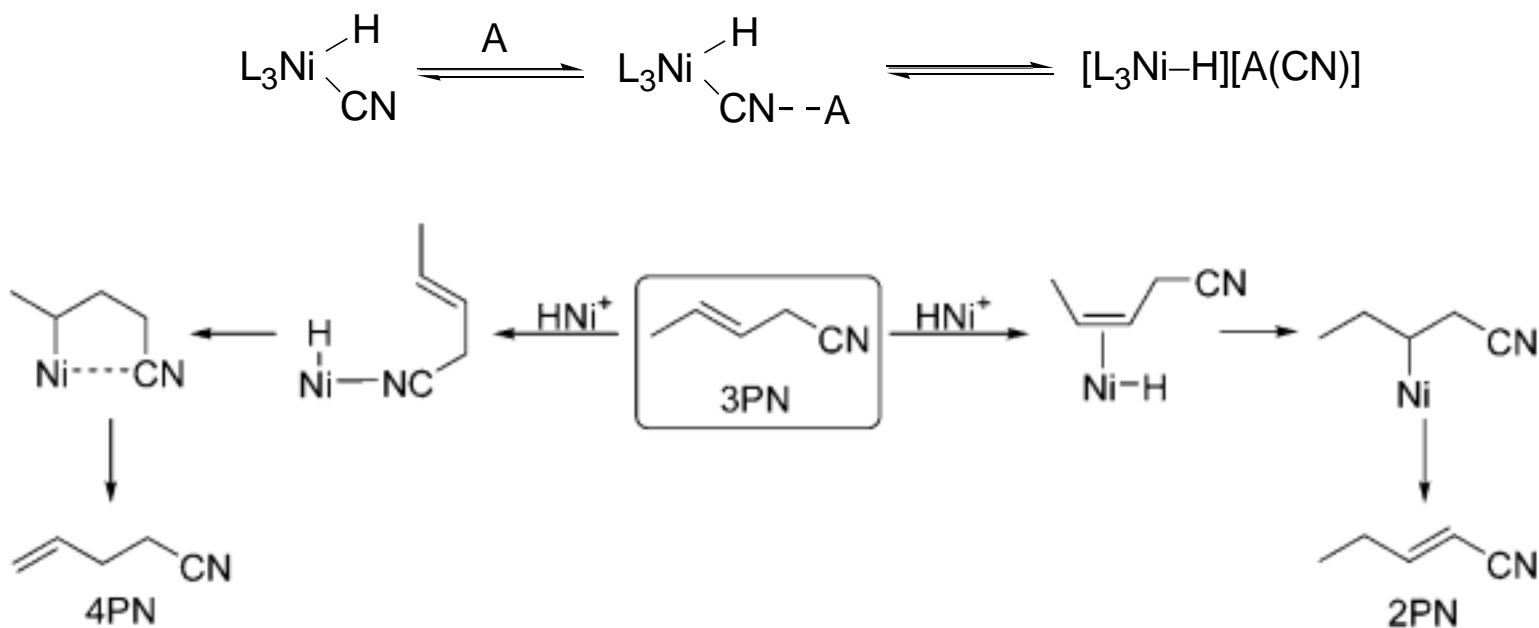


## 2. Isomerizzazione del 2-metil-3-butenitrile: il meccanismo



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

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

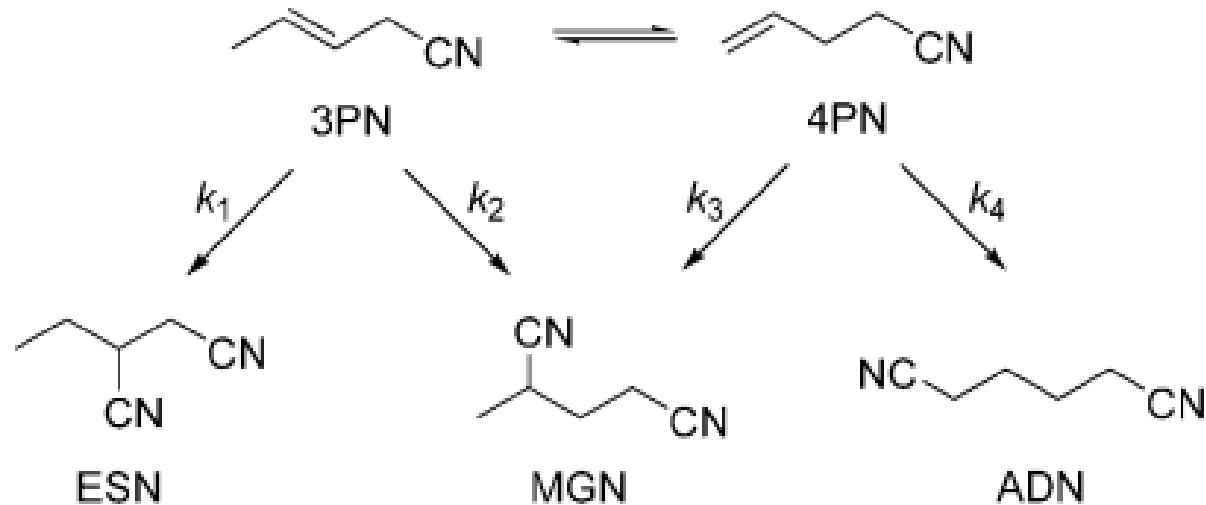


**2PN** è il prodotto **termodinamicamente favorito**;

**4PN** è il prodotto **cinetico**.

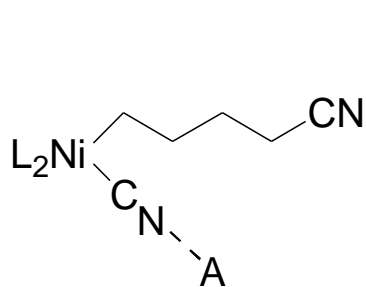
A  $T = 50^\circ\text{C}$  la **composizione termodinamica** della miscela è: **78.3 : 20.1 : 1.5 = 2PN : 3PN : 4PN**.

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

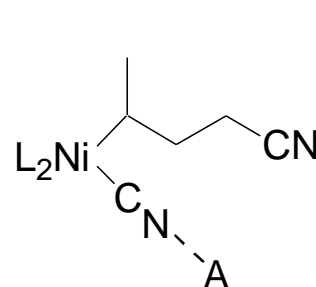


**Selettività in ADN:**

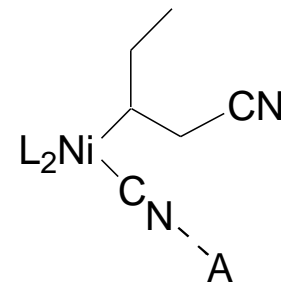
**50 % con  $\text{AlCl}_3$ ; 82 % con  $\text{ZnCl}_2$ ; 91 % con  $\text{BPh}_3$ .**



**Porta a ADN**



**Porta a MGN**



**Porta a ESN**