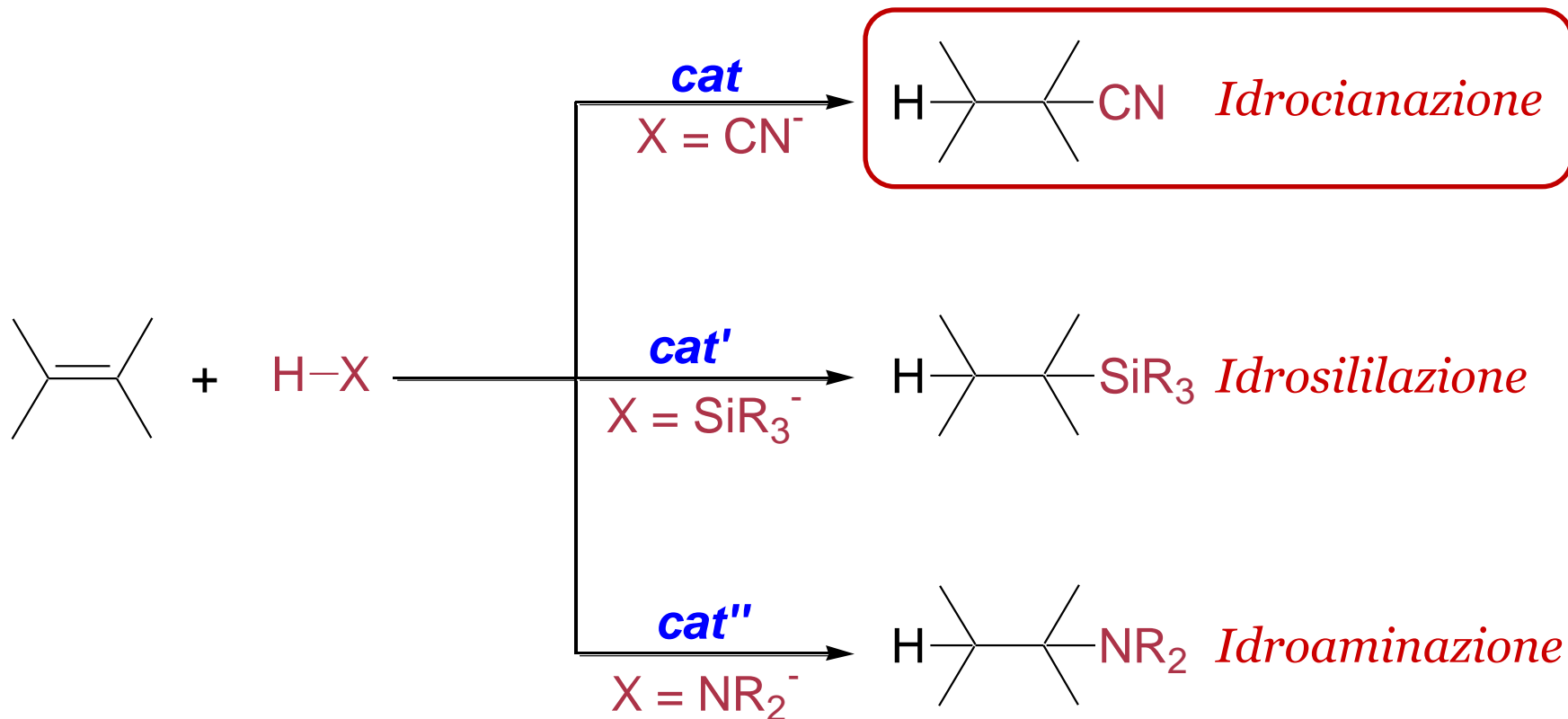
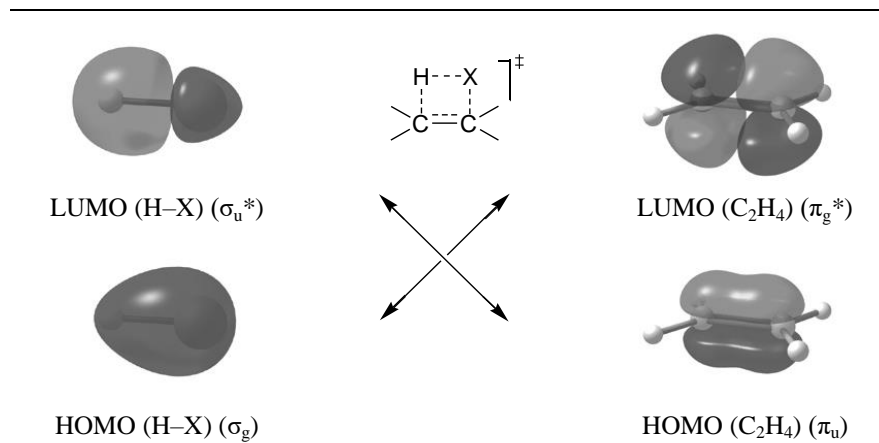


Le reazioni di *idrocianazione*

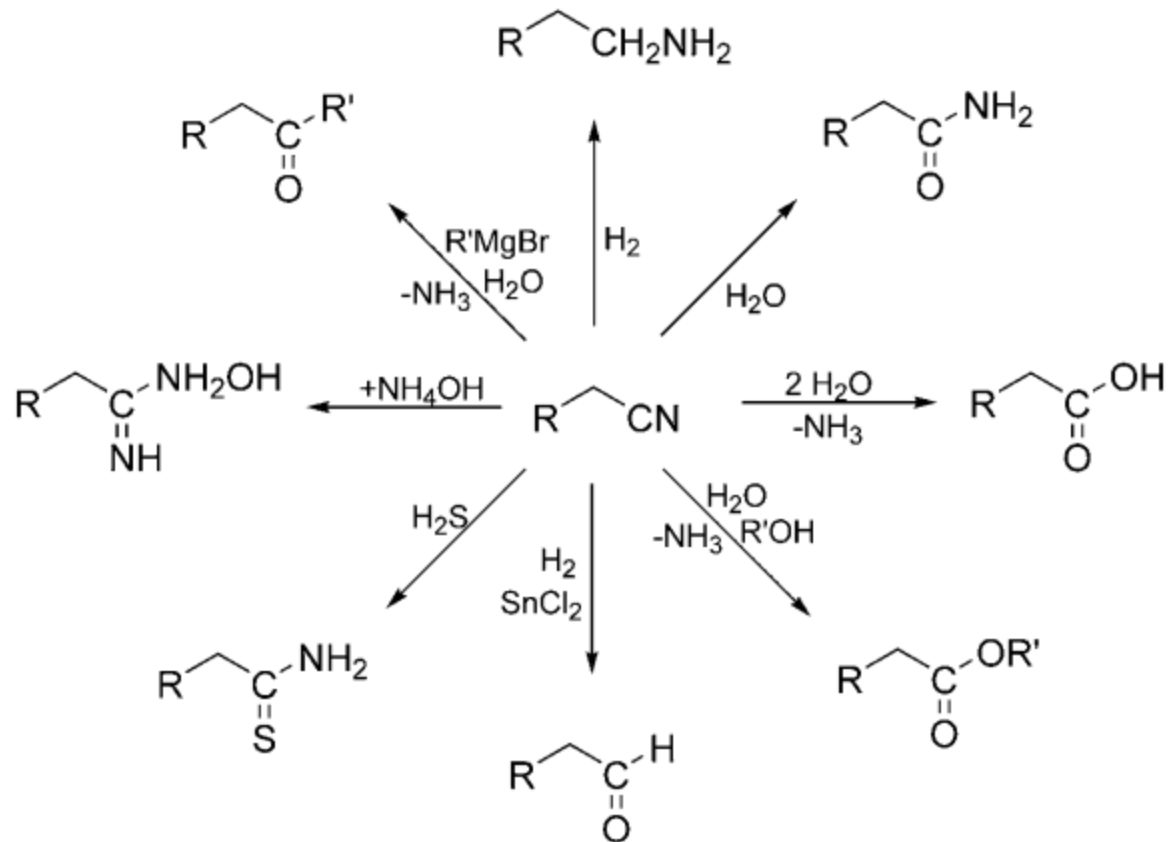


Per un'addizione sincrona di HX al doppio legame, la **sovrapposizione** degli orbitali di frontiera è **quasi nulla**, pertanto è necessario un catalizzatore.

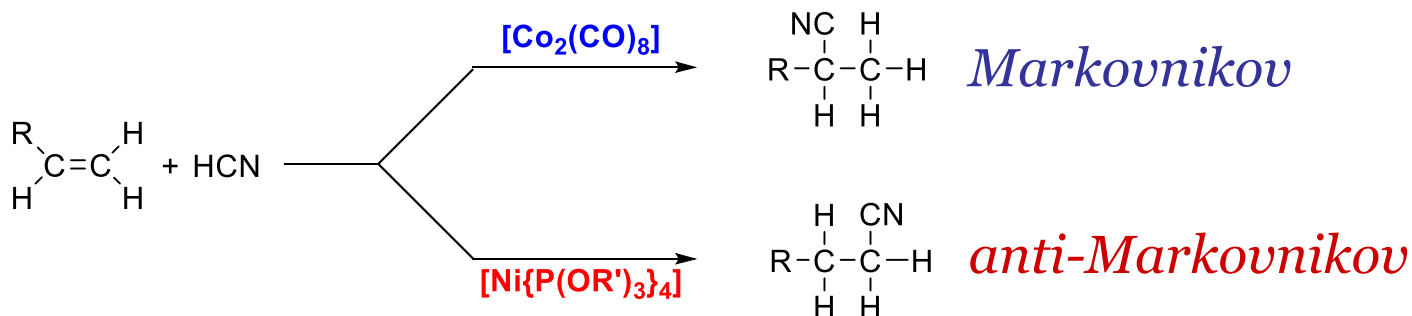
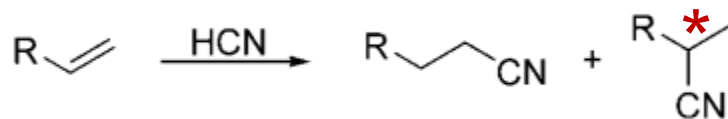


Le reazioni di idrocianazione

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



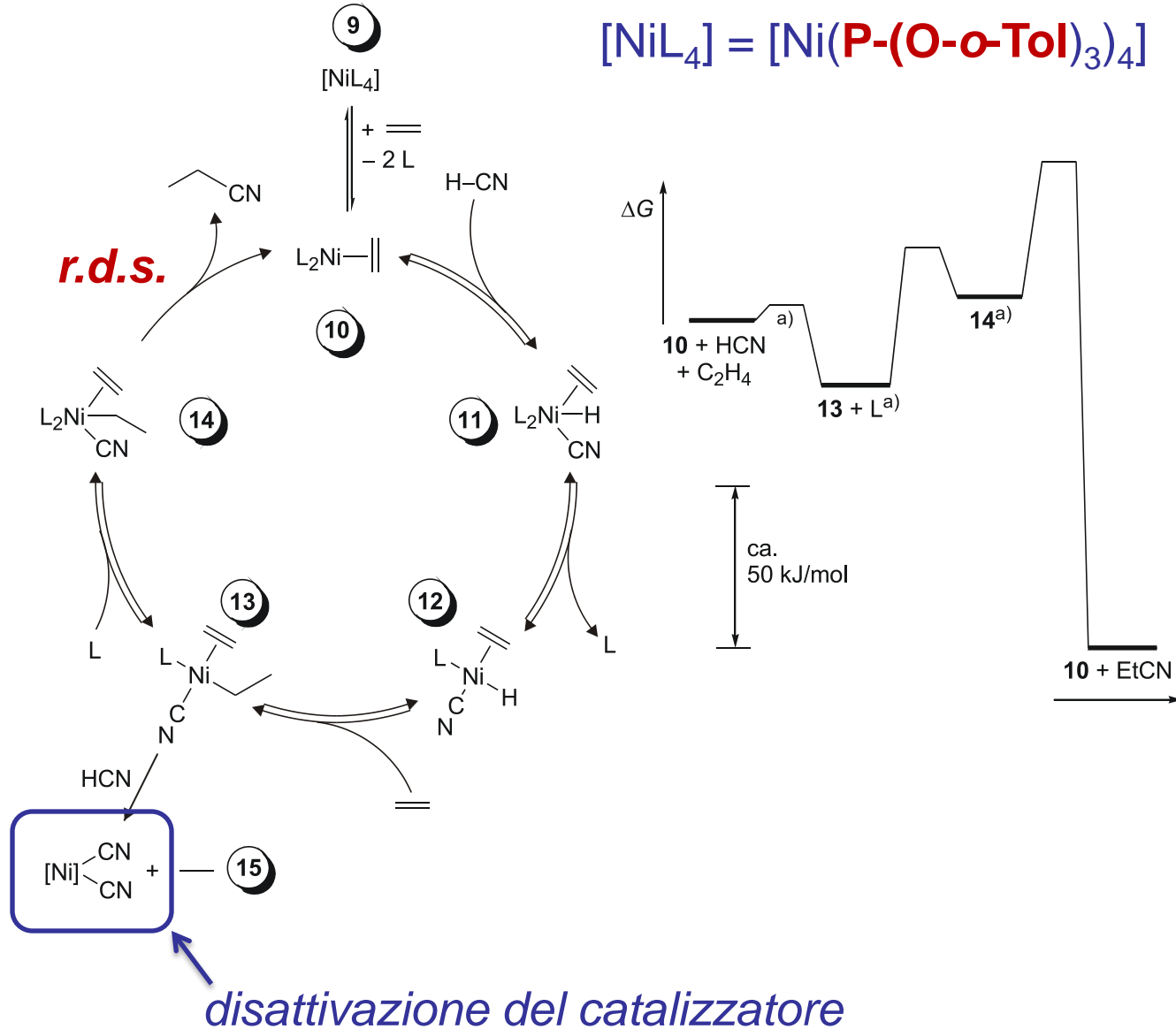
Le regiochimica nelle reazioni di idrocianazione



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**.

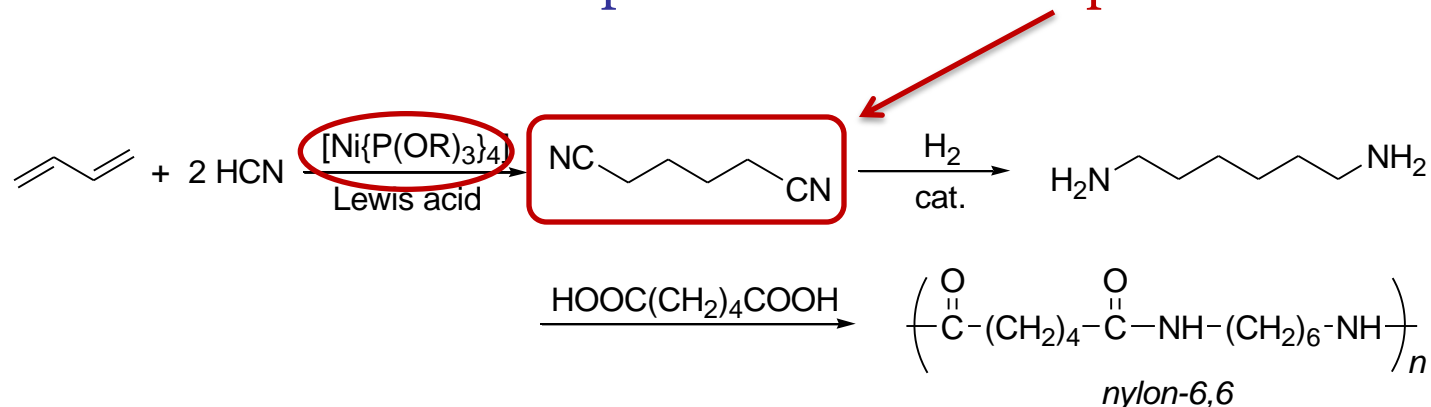
Richiede un acido di Lewis, AlCl_3 , ZnCl_2 , BPh_3 , come cocatalizzatore.

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.*

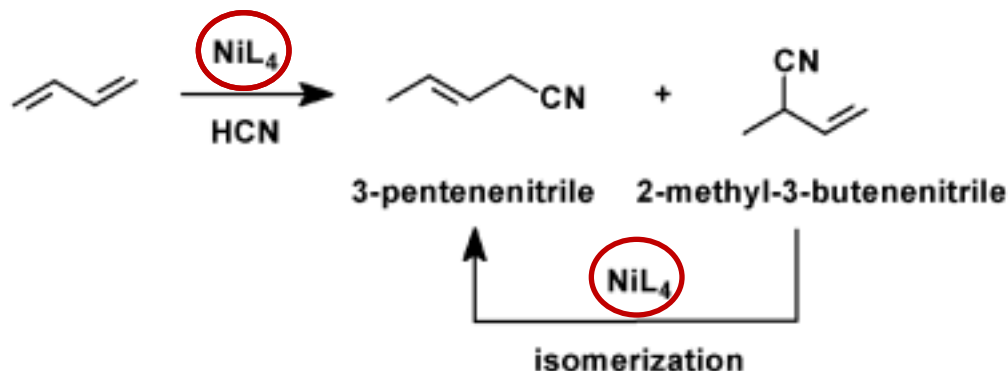
Importanza **scientifica**:

Angolo di cono di Tolman θ : *effetti sterici.*

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

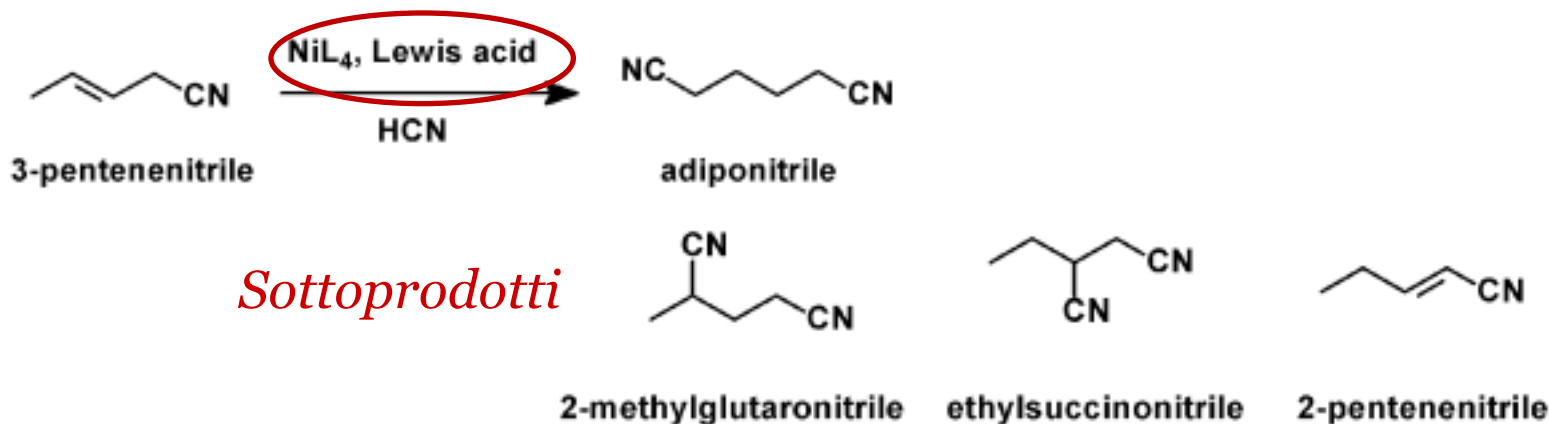
Il Processo DuPont per la sintesi dell'adiponitrile: un processo a tre stadi

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



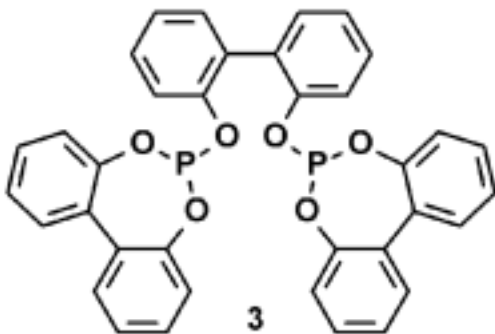
Il Processo DuPont per la sintesi dell'adiponitrile: leganti bidentati

Attività più alta dei monodentati;

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

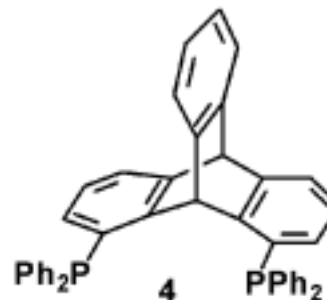
Formazione del 2-metil-3-butenitrile tra 30 e 88 % con entrambi i tipi di leganti.

Un difosfito



TON = 40 volte il TON
dei monofosfiti

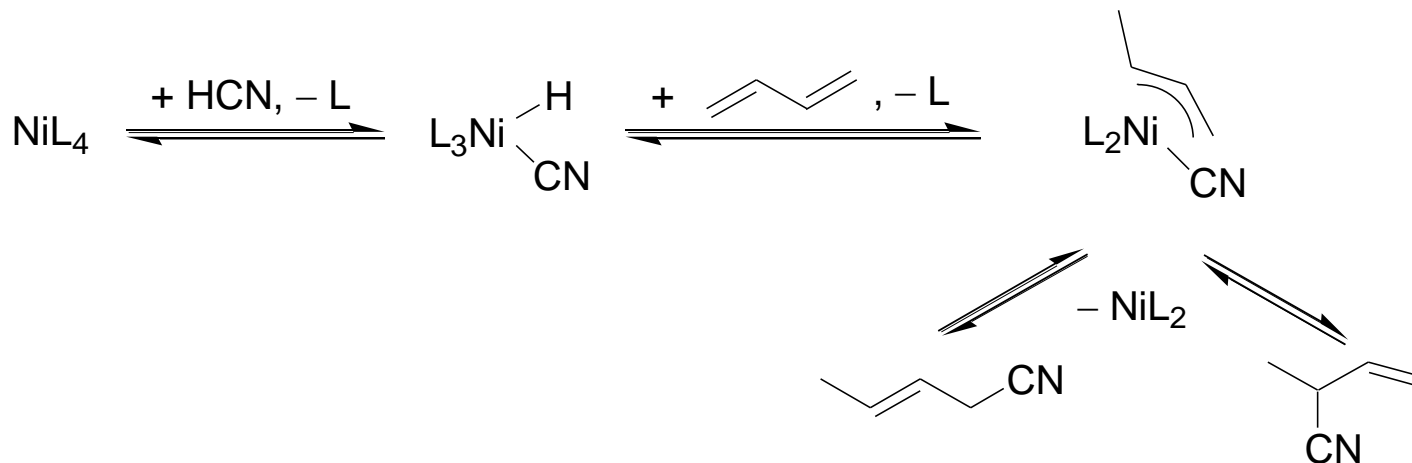
*La difosfina derivata dal
tripticene*



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



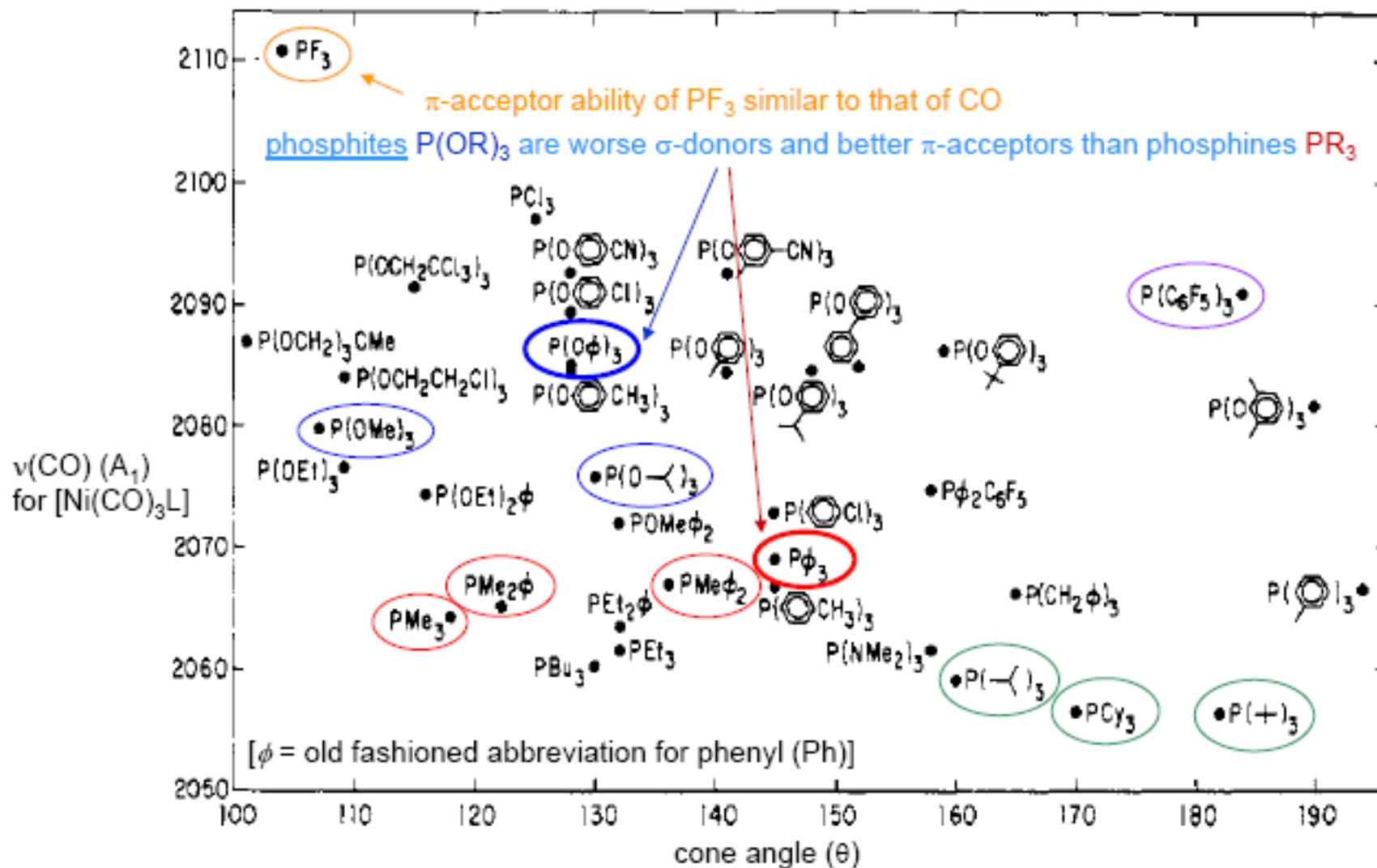
Effetti sterici

Studiati via ^{31}P NMR



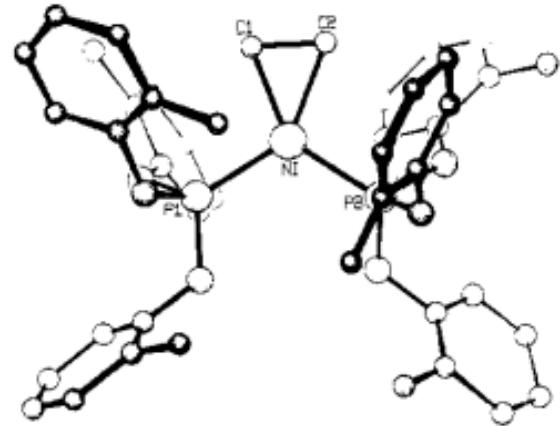
L	K_1	θ
$\text{P}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_3$	--	109°
$\text{P}(\text{O}-\textit{p}\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$	X	128°
$\text{P}(\text{O}-\textit{o}\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$	10^8 X	141°

Mappa stereoelettronica di Tolman



1. Idrocianazione del butadiene a mononitrile insaturo

Effetti sterici



Complesso a 16 elettroni

Reattività del complesso di Ni(0) con HCN



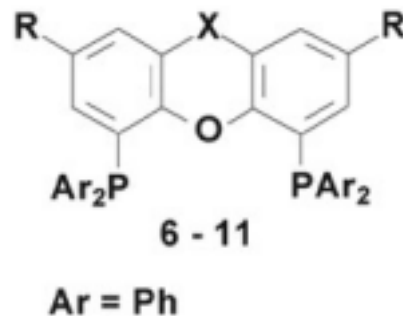
Un eccesso di **HCN** porta a $[\text{Ni}(\text{CN})_2\text{L}_2]$, **INATTIVO**.

Effetto del bite angle

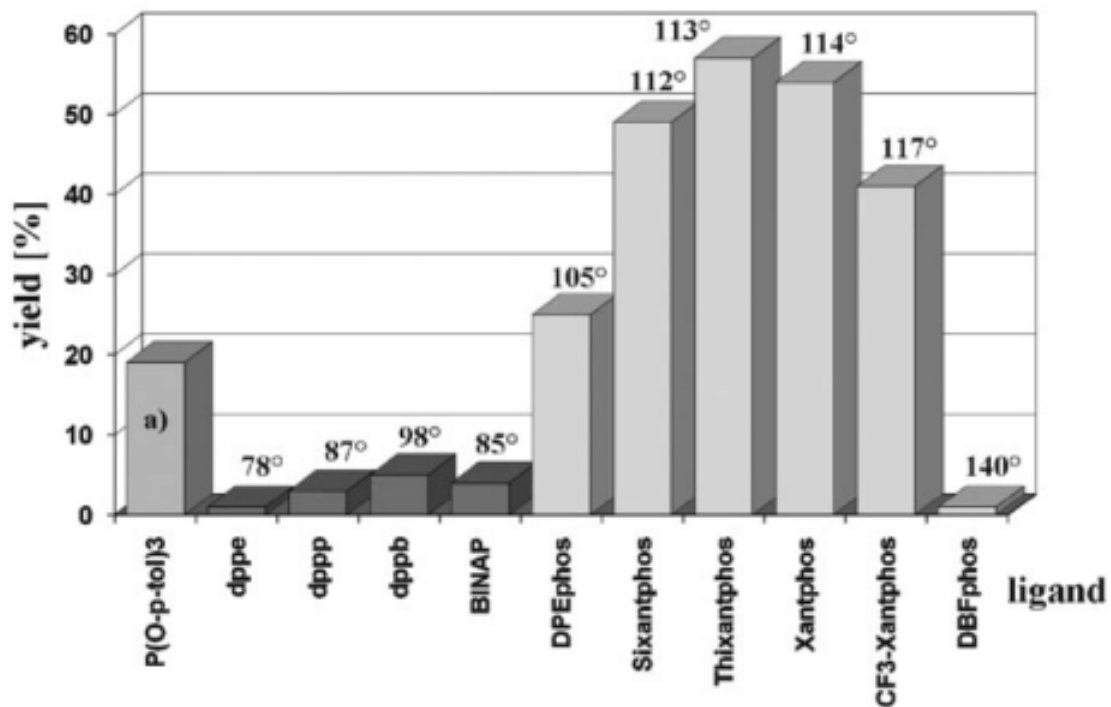
Ligand	X	R	$\beta_n / ^\circ$
6 DPEphos	H,H	H	105
7 Sixantphos	SiMe ₂	H	112
8 Thixantphos	S	CH ₃	113
9 Xantphos	CMe ₂	H	114
10 CF ₃ -Xantphos ^{*)}	CMe ₂	H	117
11 DBFphos	bond	H	140

^{*)} Ar = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃

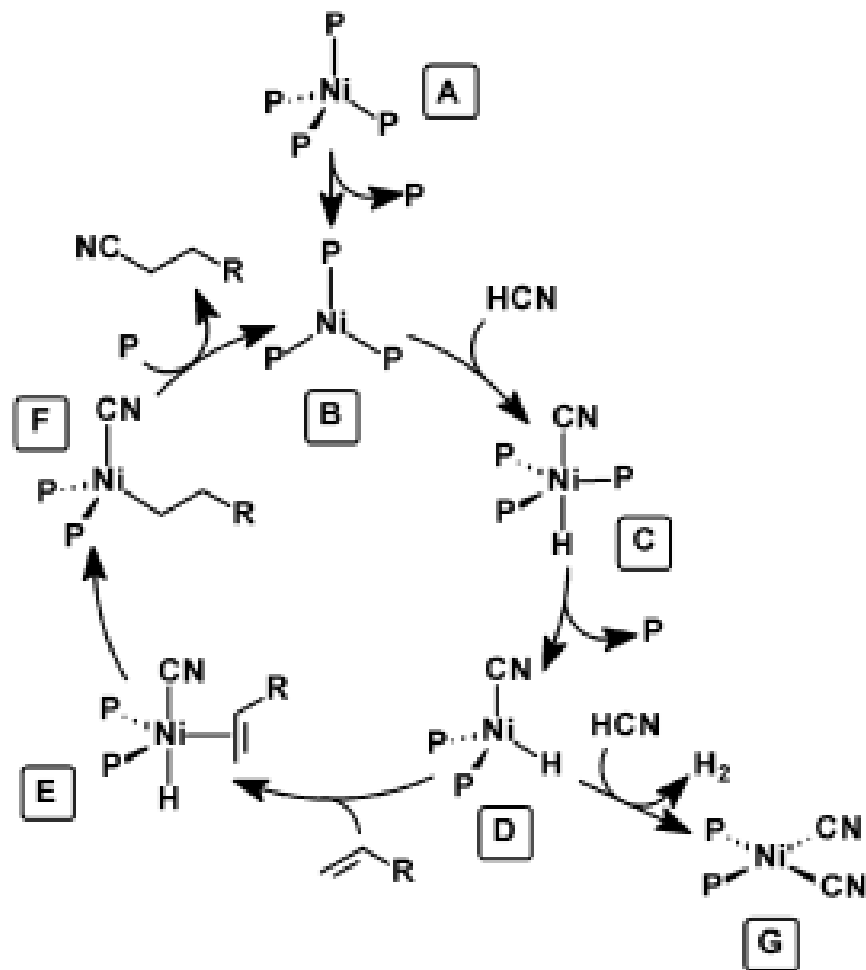
Le Xantphos



Idrocianazione dello stirene



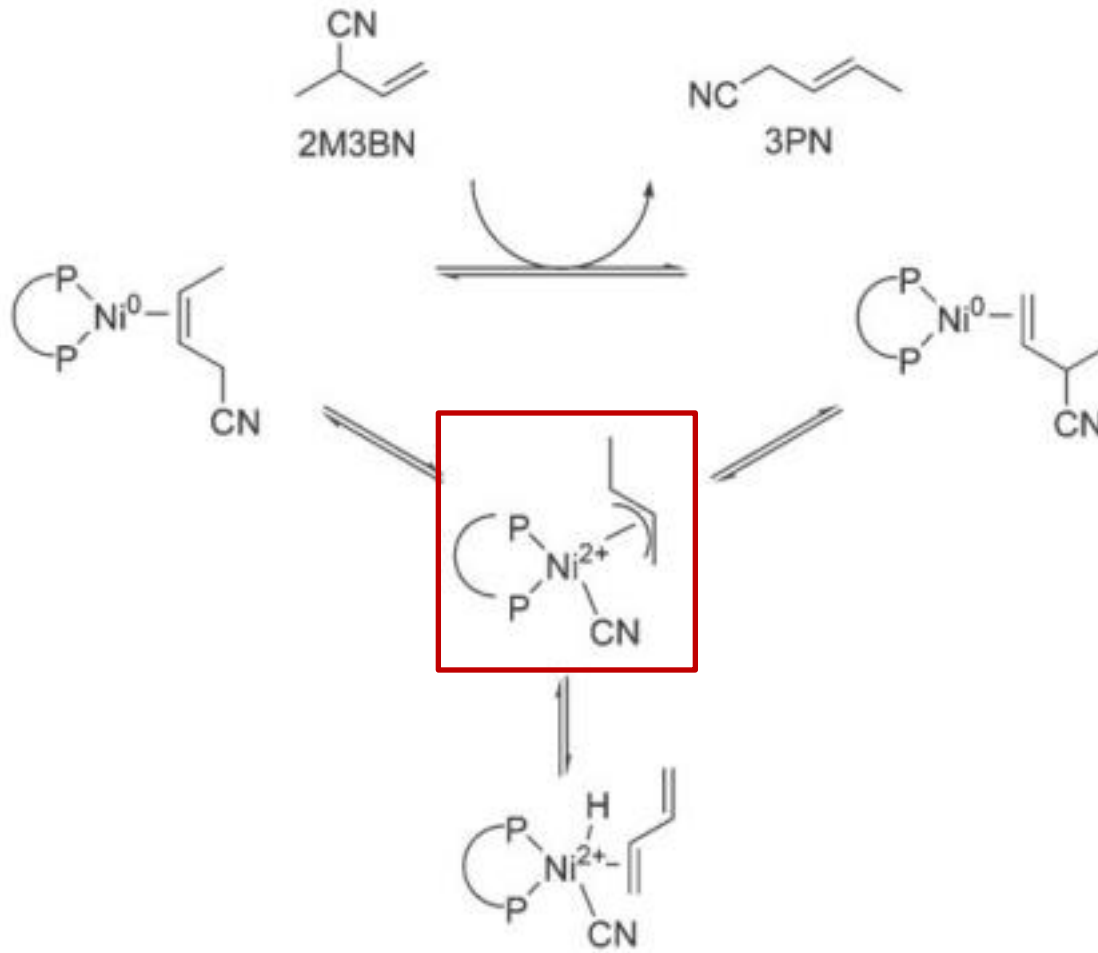
Il ciclo catalitico rivisitato



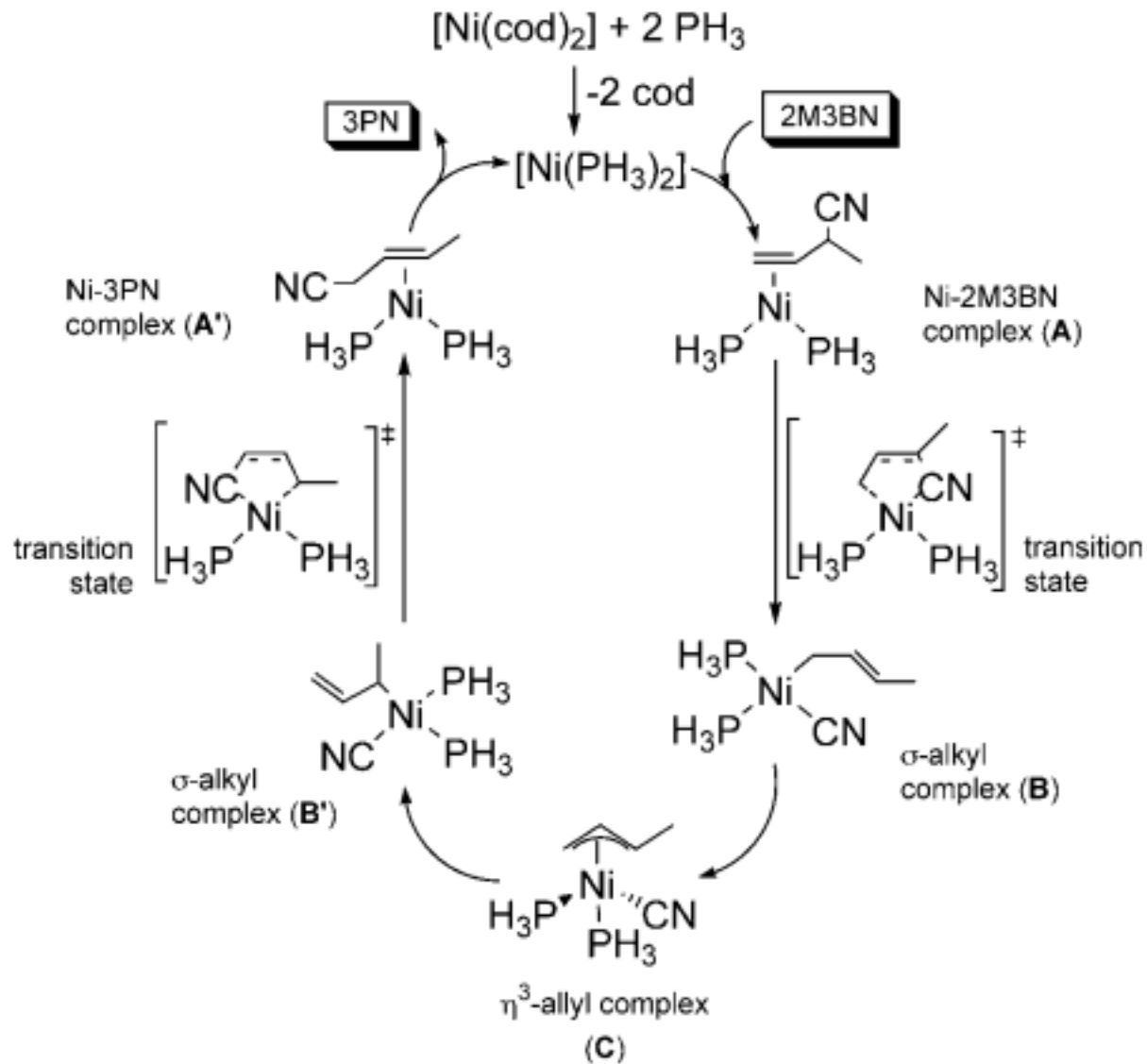
species	structure	angle P - Ni - P
A, D, F	tetrahedral	109°
B	trigonal	120°
C, E	trigonal-bipyr.	120°
G	square-planar	90/180°

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

2. Isomerizzazione del 2-metil-3-butenitrile

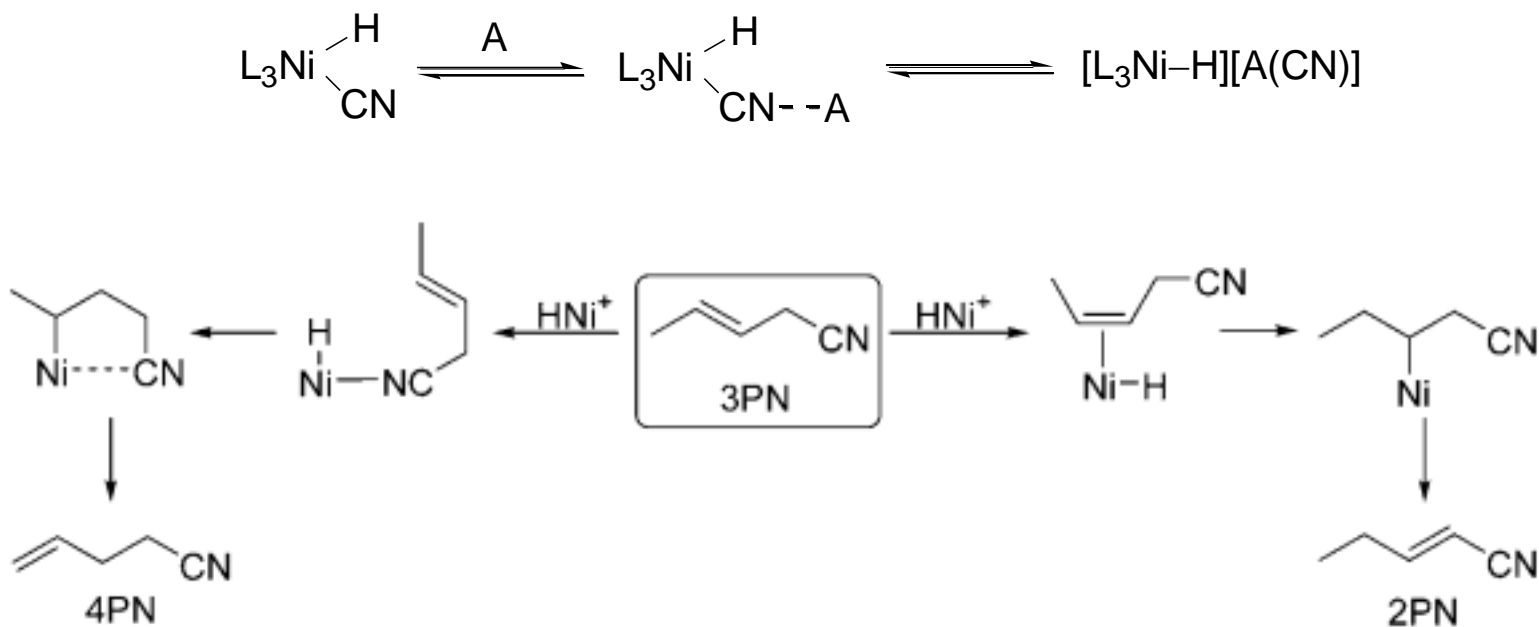


2. Isomerizzazione del 2-metil-3-butenitrile: il meccanismo



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

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

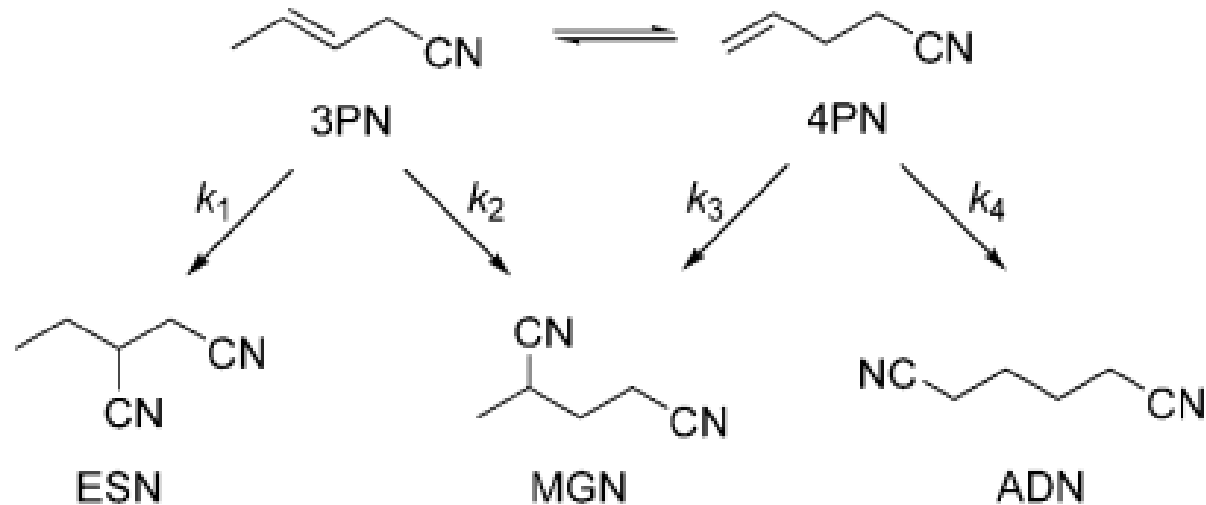


2PN è il prodotto **termodinamicamente favorito**;

4PN è il prodotto **cinetico**.

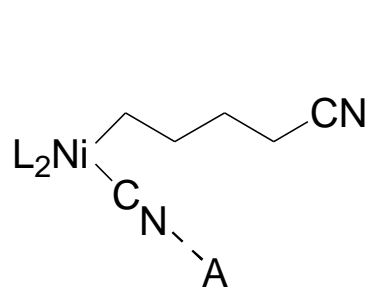
A $T = 50^\circ C$ la **composizione termodinamica** della miscela è: **78.3 : 20.1 : 1.5 = 2PN : 3PN : 4PN**.

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

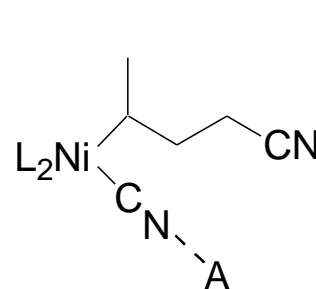


Selettività in ADN:

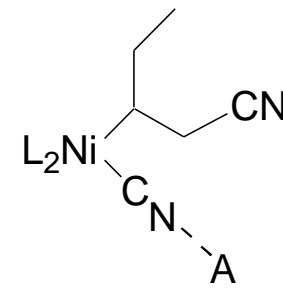
50 % con AlCl_3 ; 82 % con ZnCl_2 ; 91 % con BPh_3 .



Porta a ADN



Porta a MGN



Porta a ESN