

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202490282** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
**2024.04.05**

(22) Дата подачи заявки  
**2022.08.09**

(51) Int. Cl. **C07C 69/716** (2006.01)  
**C07C 229/08** (2006.01)  
**C07C 67/347** (2006.01)  
**C07C 227/04** (2006.01)

---

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ  $\Omega$ -АМИНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ**

---

(31) **102021000022328**

(32) **2021.08.25**

(33) **IT**

(86) **PCT/IB2022/057410**

(87) **WO 2023/026127 2023.03.02**

(71) Заявитель:  
**ВЕРСАЛИС С.П.А. (IT)**

(72) Изобретатель:

**Веккини Никола, Нодари Мирко,  
Галеотти Армандо, Делледонне  
Даниэле (IT)**

(74) Представитель:

**Медведев В.Н. (RU)**

---

(57) Способ синтеза  $\omega$ -аминокислот или их производных, включающий следующие стадии: синтез  $\omega$ -сложного оксоэфира/линейной кислоты путем гидроформилирования смесью CO/H<sub>2</sub> по меньшей мере одной мононенасыщенной кислоты/сложного эфира, указанную мононенасыщенную кислоту/сложный эфир предпочтительно получают по реакции метатезиса масел/жиров, получаемых из возобновляемых источников; синтез линейной  $\omega$ -аминокислоты/сложного эфира и/или  $\omega$ -аминоамида путем введения указанного выше  $\omega$ -сложного оксоэфира/линейной кислоты в реакцию восстановительного аминирования; возможный синтез линейной  $\omega$ -аминокислоты путем проведения гидролиза указанного выше линейного  $\omega$ -сложного аминоэфира и/или  $\omega$ -аминоамида.

**IT**

**202490282**

**202490282**

**A1**

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-580197EA/032

### СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ $\Omega$ -АМИНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Настоящее изобретение относится к способу получения  $\omega$ -аминокарбоновых кислот или их производных их применению в области смазок.

Точнее, настоящее изобретение относится к способу получения алифатических  $\omega$ -аминокислот, таких как, например, 11-аминоундекановая кислота или 10-аминододекановая кислота или их производных с использованием в качестве исходных веществ концевых мононенасыщенных карбоксильных соединений, таких как, например, 9-деценная или 8-ноненная кислота, предпочтительно для использования в области смазок, еще более предпочтительно в области биосмазок.

Известно, что  $\omega$ -аминокарбоновые кислоты или их производные можно использовать в области смазок, предпочтительно в области биосмазок.

Смазки являются составами на основе базовых масел и присадок, которые используют для снижения трения между поверхностями в разных областях, таких как автомобильная промышленность, промышленное оборудование или морское оборудование. Различия в областях применения и условиях применения отражаются в различиях в химическом составе (выбор и количественные показатели базового масла и присадок).

Например, в литературе сообщают, что в дополнение к наиболее важному применению в двигателях внутреннего сгорания, имеется очень много других областей применения, для которых необходимы специальные смазки: для удовлетворения потребности более, чем в 90% всех случаев применения необходимо от 5000 до 10000 разных составов.

По объему базовые масла являются наиболее важным компонентом смазок, составляющим более 95% от состава смазки: имеются группы смазок (например, некоторые гидравлические и компрессорные масла), в которых химические присадки составляют только 1% состава и остальные 99% представляют собой базовое масло; с другой стороны, некоторые технологические масла могут содержать до 30% присадок (Mang, T., Noll, S. and Bartels, T. (2011). *Lubricants, 1. Fundamentals of Lubricants and Lubrication*. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, (Ed.). doi:10.1002/14356007.a15\_423.pub2; Mang, T., Braun, J., Dresel, W. and Omeis, J. (2011). *Lubricants, 2. Components*. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, (Ed.). doi:10.1002/14356007.o15\_o04).

Например, смазки для машин содержат целый ряд дополнительных компонентов, количество которых может находиться в диапазоне от 5 до 15, обычно 8.

Например, средний состав в мас.% автомобильной смазки является следующим: основа 77,6%, модификаторы вязкости 10,9%, полное содержание присадки 11,5%. (Источник: АТС DOCUMENT 118, август 2016, таблица 5 - публикация в интернете: <https://www.atc->

*europe.org/public/Document%20118%20%20Lubricant%20Additives%20Use%20and%20Benefits.pdf*).

В этом контексте в WO 2015/027367 указано, что в случае длинноцепочечных соединений (макромолекул), функционализированных двумя полярными группами, происходит координация полярной группы с каждой из соответствующих поверхностей металла пары трения и одновременно длинные цепи делают две поверхности металла полностью отделенными друг от друга, тем самым предупреждая их контакт друг с другом, что приводит к безизносному трению, и таким образом обеспечиваются превосходные противоизносные характеристики смазочного масла в отличие от антифрикционного модификатора с полярной группой на одном конце и аполярной углеводородной цепью на другом.

EP 1151994A1 относится к соединениям кислота-сукцинимид, которые можно использовать, как присадки, повышающие смазывающую способность, диспергирующие средства для смазок, трибо-модификаторы для смазок, моющие присадки для жидких топлив.

Производные сукцинимиды получают по реакции сукцинильного ацилирующего реагента, замещенного алифатическими углеводородными группами, с аминокислотами или их производными. Аминокислоты, пригодные для этой цели, включают омега-аминокислоты, такие как, например, 7-аминогептановая кислота, 11-аминоундекановая кислота и 12-аминододекановая кислота. Соединение кислота-сукцинимид получают путем объединения гидрокарбилзамещенного сукцинильного ацилирующего реагента и по меньшей мере одной аминокислоты при подходящих условиях, которые легко определяют специалисты в данной области техники.

В этой заявке на патент не указаны ни природа, ни способ получения исходных аминокислот.

В WO 2008/147704A1 раскрыта смазочная композиция, содержащая смазочное вязкое масло, растворимое в масле соединение молибдена и противоизносный агент с низким количеством образующихся осадков. Эта заявка на патент также относится к новому антиоксиданту. Композицию смазки можно использовать для двигателей внутреннего сгорания. Общий состав противоизносной присадки с низким количеством образующихся осадков включает эфиры  $\omega$ -аминокарбоновых кислот.

В патенте US 5880072 описаны противоизносные композиции, содержащие циклический амид и сложный моноэфир, полученный по реакции дикарбоновой кислоты с полиолом в основном в эквимольных количествах, где указанная дикарбоновая кислота является димером ненасыщенной жирной кислоты. Предпочтительными циклическими амидами являются лактамы, полученные циклизацией и отщеплением молекулы воды от  $\omega$ -аминокислоты. Циклизация аминокислот с получением лактамов известна специалистам в данной области техники и также описана в информационных текстах (<https://en.wikipedia.org/wiki/Lactam>).

В публикации Gonzalez Rodriguez, P., et al. под названием "*Tuning the Structure and*

*Ionic Interactions in a Thermochemically Stable Hybrid Layered Titanate-Based Nanocomposite for High Temperature Solid Lubrication*", в *Adv. Mater. Interfaces* 2017, 4, 1700047, описана новая консистентная органически-неорганическая нанокompозитная смазка, которая синергетически сочетает термодинамическую стабильность структуры слоистого оксида с относительной пластичностью органического полимера.

Этот нанокompозит получают интеркалированием 11-аминоундекановой кислоты в протонированный титанат типа лепидокрокита  $H_{1,07}Ti_{1,73}O_4$ .

Также известно его применение для получения полиамидов и в способах получения полиамида 11 (PA11), в которых мономер 11-аминоундекановой кислоты в основном получают из касторового масла.

Из последнего путем последовательных реакций, включающих термоокислительное разложение, бромирование и обработку аммиаком, в конечном синтезе получают 11-аминоундекановую кислоту.

Однако в настоящее время не найдены альтернативные промышленные способы, которые позволяют получить 11-аминоундекановую кислоту с хорошим выходом с использованием в качестве источника исходного вещества не касторовое масло, хотя предприняты многочисленные усилия, и чаще альтернативные способы, предложенные для синтеза  $\omega$ -аминокислот, могут быть сложными и/или приводить к низкому выходу, в наилучших случаях равных, например, около 50-60%.

В действительности, в US 8377661 описан способ синтеза  $\omega$ -аминокислот или их эфиров с использованием в качестве исходных веществ природных жирных кислот.

В этом патенте описан способ синтеза аминокислот или их эфиров путем превращения природных мононенасыщенных жирных кислот в ненасыщенные  $\alpha,\omega$ -дикислоты или сложные диэфиры. Это делают с помощью реакции гомометатезиса или путем ферментации с получением ненасыщенных дикислот или сложных диэфиров. Затем дикислоты или ненасыщенные сложные диэфиры подвергают окислительному разложению по кратной связи для получения отдельных альдегидокислот. Затем альдегидокислоты превращают в аминокислоты восстановительным аминированием.

В US 8450509 описан способ синтеза 9-аминонановой кислоты или ее эфиров из природных жирных кислот. Способ синтеза аминокислот или сложных аминоэфиров включает использование в качестве исходных веществ длинноцепочечных ненасыщенных жирных кислот или их эфиров. Жирные кислоты подвергают перекрестному метатезису с этиленом для образования  $\omega$ -ненасыщенных кислот или сложных эфиров. Полученные таким образом  $\omega$ -ненасыщенные кислоты/сложные эфиры можно подвергнуть окислительному разложению с получением оксокислот/сложных эфиров или необязательно подвергнуть гомометатезису с получением ненасыщенной симметричной дикислоты/сложного диэфира, что, в свою очередь, с помощью окислительного разложения приводит к образованию оксокислот/сложных оксоэфиров. Последующее восстановление оксогруппы этих соединений приводит к образованию аминокислот.

В US 8697401 описан способ синтеза аминокислот или сложных аминоэфиров из

мононенасыщенных жирных кислот или их эфиров. В патенте описан способ синтеза аминокислот с использованием в качестве исходных веществ мононенасыщенных жирных кислот или сложных эфиров природного происхождения. И в этом случае способ проводят в три стадии: на первой, ненасыщенную жирную кислоту превращают в ненасыщенную дикислоту с помощью реакции гомометатезиса. Затем ненасыщенную дикислоту превращают в ненасыщенный динитрил по реакции с аммиаком в присутствии катализаторов на основе цинка. На второй стадии ненасыщенный динитрил превращают в нитрил/сложный эфир кислоты путем окислительного разложения кратной связи озоном. Необязательно систему нитрил-кислота/нитрил-сложный эфир с двумя дополнительными атомами углерода в цепи можно получить по реакции перекрестного метатезиса ненасыщенного динитрила с акриловой кислотой. На третьей стадии систему нитрил-кислота превращают в аминокислоту путем восстановления водородом на никеле Ренея.

В US 8835661 описан способ синтеза C11 и C12  $\omega$ -аминоалкановых кислот или сложных эфиров, включающий стадию нитрирования. На начальной стадии  $\omega$ -ненасыщенную кислоту или эфир жирной кислоты подвергают нитрированию аммиаком, однако в присутствии катализатора на основе ниобия и таким образом получают  $\omega$ -ненасыщенный нитрил. По реакции перекрестного метатезиса с акрилатами ненасыщенный нитрил превращают в ненасыщенный нитрил-сложный эфир, восстановление которого водородом в присутствии палладия на угле приводит к образованию соответствующего сложного аминоэфира.

В US 9221745 описан способ синтеза  $\omega$ -аминокислот или длинноцепочечных сложных эфиров (от 6 до 17 атомов углерода), включающий стадию перекрестного метатезиса между акриловым соединением (акрилонитрил, акриловая кислота, эфир акриловой кислоты) и другим нитрилом/ненасыщенной кислотой/сложным эфиром в присутствии содержащего рутений карбена. Затем полученное таким образом бифункциональное ненасыщенное соединение (нитрил-сложный эфир или нитрил-кислота) подвергают гидрированию и получают насыщенный сложный аминоэфир/аминокислоту.

В US 2014/323684A1 описан способ получения насыщенных или ненасыщенных  $\omega$ -аминокислот, включающий стадию гидроформилирования ненасыщенного нитрила, полученного по реакции перекрестного метатезиса жирных кислот. В заявке на патент описан синтез аминокислот в три стадии: первая стадия гидроформилирования ненасыщенного нитрила, вторая стадия окисления альдегида-нитрила с получением кислоты-нитрила и третья стадия восстановления нитрила и с получением аминокислоты. Из сравнительного примера с метил-10-ундеценоеатом ясно, что при данных условиях гидроформилирование ненасыщенных нитрилов приводит к большей степени превращения и селективности при получении линейных продуктов, чем при использовании аналогичных ненасыщенных сложных эфиров.

В опубликованной заявке на патент US 2016/0115120A1 описан способ синтеза альдегидов из ненасыщенного нитрила/сложных эфиров жирных омега-кислот, в которой специфически регулируют гидроформилирование и изомеризацию ненасыщенного

нитрила/сложных эфиров жирных омега-кислот. В этой заявке на патент в основном описывают параметры, используемые в реакции гидроформилирования, для максимизации отношения количества линейных продуктов к количеству разветвленных.

В патенте US 5973208 описан способ получения диаминов с использованием в качестве исходных веществ диальдегидов по реакции с аммиаком и водородом в присутствии катализатора гидрирования, спиртового растворителя и необязательно воды.

На практике в первом приближении разные традиционные пути синтеза  $\omega$ -аминокислот можно разделить на три класса: относящиеся к применению многостадийных процессов, в которых в основном используют химические свойства нитрилов, однако полученных прямым нитрированием кислот или сложных эфиров, или по реакции перекрестного метатезиса с акрилонитрилом, и относящиеся к объединенным процессам, включающим стадию региоспецифического гидробромирования с последующим алифатическим нуклеофильным замещением группы Br на  $\text{NH}_2$ .

Оба класса характеризуются критическими моментами. В случае первого класса особенно важно, что нитрирование кислот или сложных эфиров является процессом, для которого необходимы высокие температуры  $> 250^\circ\text{C}$  с риском изомеризации концевой двойной связи. В то же время перекрестный метатезис ненасыщенных соединений с акрилонитрилом протекает лишь с низкой селективностью.

В случае второго класса критичность последнего процесса определенно связана с использованием бромистоводородной кислоты, при использовании которой необходимы коррозионностойкие материалы с превосходными рабочими характеристиками, а также регулирование количеств важных неорганических солей, содержащих бромид-ион, являющихся побочными продуктами получения  $\omega$ -аминокислоты.

Недавно в связи с развитием использования в химии возобновляемых или биологических источников появились в продаже новые предшественники.

Поэтому желательны новые и гибкие методики синтеза, в которых можно использовать разные источники, имеющиеся в продаже, с использованием для получения одной и той же  $\omega$ -аминокислоты в качестве исходных веществ, например, соединений с переменным количеством атомов углерода.

Обычно, например, синтез 11-аминоундекановой кислоты (прекурсор нейлона-11) проводят с использованием в качестве исходного вещества 10-ундеценовой кислоты путем гидробромирования и последующего аминирования, но желательно разработать простой и удобный способ их получения в промышленном масштабе, также с использованием в качестве исходных веществ таких продуктов, как 9-деценвая кислота или ее эфир, которые можно легко получить из возобновляемых источников по реакции перекрестного метатезиса ненасыщенных природных растительных масел и жиров с концевыми олефиновыми группами, и которые потенциально доступны в значительных количествах в промышленном масштабе.

Реакции, описанные в большинстве патентов/заявок на патенты, указанных выше, являются комбинациями следующих: перекрестный метатезис, окислительное разложение,

нитрирование, гидроформилирование, восстановительное аминирование.

В частности, из числа указанных реакций особенно неблагоприятна реакция окислительного разложения ненасыщенной С=C связи, поскольку в ней в качестве окислительного реагента используется токсичный озон, получение которого очень дорого. Озонолиз является промышленной технологией, используемой для производства в фармацевтике и в особых областях, в которых не требуются большие количества.

В разных описанных синтезах предпочтение всегда отдается использованию нитрилов жирных кислот для получения конечных аминокислот; нитрилы, получение которых связано с существенными критическими параметрами рабочих условий, как отмечено выше.

Кроме того, хотя это не всегда явно описано в патентах/заявках на патенты, на всех указанных стадиях необходимы процедуры промежуточной очистки и/или разделения. С учетом множества путей, многих параметров известных реакций и не вполне удовлетворительной степени превращения реагентов и селективности получения искомого продукта существует значительное ограничение улучшений способа в целом.

Поэтому задачей настоящего изобретения является разработка инновационного способа синтеза алифатических  $\omega$ -аминокислот или их производных с использованием в качестве исходных веществ производных обладающих линейной цепью  $\omega$ -ненасыщенных карбоновых кислот, предпочтительно сложных эфиров, более предпочтительно эфиров ненасыщенных алифатических  $\omega$ -карбоновых кислот, содержащих от 5 до 30 атомов углерода, еще более предпочтительно обладающих линейной цепью.

В частности, задачей настоящего изобретения является получение 11-аминоундекановой кислоты, которую, в свою очередь, можно использовать для синтеза полиамидов, с использованием в качестве исходного вещества метил-9-деценоата (9-DAME), получаемого из возобновляемых источников, с ограничением количества промежуточных очисток.

Поэтому заявитель поставил задачу разработки способа получения  $\omega$ -аминокислот с использованием в качестве исходных веществ сложных эфиров мононенасыщенных жирных кислот.

Заявитель разработал способ получения  $\omega$ -аминокислот с использованием в качестве исходных веществ карбоксильных соединений, предпочтительно мононенасыщенных жирных сложных эфиров, включающий последовательно следующие стадии реакции: гидроформилирование мононенасыщенного соединения, восстановительное аминирование полученного таким образом оксопроизводного, возможно гидролиз полученного таким образом  $\omega$ -аминокарбоксильного соединения и получение искомой  $\omega$ -аминокислоты, которую в заключение можно направить на конечную стадию выделения и очистки и получить продукт в виде, пригодном для промышленного применения. Этот способ можно провести периодически или непрерывно; непрерывный режим является предпочтительным.

В действительности заявитель неожиданно установил, что для обеспечения приемлемой конечной чистоты искомого продукта и высоких выхода и степени

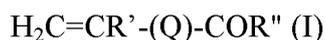
превращения в искомый продукт на каждой из промежуточных стадий указанные выше реакции можно провести последовательно путем выполнения одной конечной стадии очистки без способа, в котором имеются критически важные затруднения или в котором необходимы стадии отделения промежуточных продуктов искомого продукта от других продуктов реакции. Поэтому такой подход позволяет уменьшать количества используемых устройств и значительно уменьшает сложность способа в целом. Также можно рассмотреть проведение промежуточных стадий очистки, если это целесообразно, для получения полуобработанных продуктов и/или химически чистых промежуточных продуктов.

Эти и другие задачи неожиданно были решены с помощью способа получения, предлагаемого в настоящем изобретении.

Поэтому первым объектом настоящего изобретения является способ получения  $\omega$ -аминокарбоновой кислоты или ее производного формулы (III)



с использованием в качестве исходного вещества  $\omega$ -ненасыщенного карбоксильного соединения следующей формулы (I):



где: R' означает H или алифатическую углеводородную группу, возможно, замещенную с помощью от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 5, атомов углерода и более предпочтительно, H;

R'' означает OR или группу NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, предпочтительно OR, где R выбран из H, аммония, одновалентного металла M, предпочтительно щелочного металла, группы C1-C15 алкила и группы C6-C15 арила, предпочтительно C1-C5 алкила;

R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> независимо выбраны из H, группы C1-C15 алкила и группы C6-C15 арила, предпочтительно C1-C5 алкила;

Q означает двухвалентную, алифатическую, необязательно замещенную углеводородную группу, содержащую от 1 до 12 атомов углерода, предпочтительно от 3 до 10 атомов углерода, более предпочтительно линейную, например, линейную гептаметиленовую группу или линейную гексаметиленовую группу

и, кроме того, указанные группы R' и Q могут быть связаны друг с другом с образованием алифатической карбоциклической структуры, содержащей от 5 до 7 атомов C;

указанный способ включает следующие последовательные стадии:

(A): проведение реакции указанного соединения формулы (I) при условиях гидроформилирования со смесью водорода и монооксида углерода в присутствии подходящего катализатора гидроформилирования, предпочтительно содержащего родий или иридий, на основе родия (I) или иридия (I), предпочтительно на основе родия (I) и фосфиновых связующих и необязательно подходящего растворителя с получением соответствующего  $\omega$ -оксокарбоксильного производного следующей формулы (II):



где R', R" и Q соответственно обладают значениями, указанными выше;

(B): проведение для указанного соединения формулы (II), полученного на стадии (A), предпочтительно при отсутствии промежуточных стадий очистки соединения формулы (II) от других продуктов реакции, за исключением любого извлечения используемого фосфинового связующего, который осаждается при охлаждении из раствора после выпаривания возможного растворителя и за исключением извлечения возможного катализатора по одной из методик, известных специалистам в данной области техники, восстановительного аминирования по реакции с водородом и аммиаком в присутствии подходящего катализатора с получением ω-аминокарбоксильного производного формулы (III):



и его отделение от любого реакционного растворителя;

(C): необязательно проведение гидролиза указанного соединения формулы (III) с получением соответствующей ω-аминокарбоновой кислоты, где R" в формуле (III) означает OH.

Поэтому можно прямо использовать ω-аминокарбоновую кислоту формулы (III) и/или ее аминокпроизводное формулы (III), синтезированное, как описано выше в настоящем изобретении:

в качестве трибо-модификатора в соответствии с описанием в WO 2015/027367;

в качестве противоизносной присадки с низким количеством образующихся осадков и/или антиоксидантов в соответствии с описанием в WO 2008/147704;

саму по себе после интеркалирования в оксидные структуры в соответствии с описанием в публикации Gonzalez Rodriguez et al.

Поэтому вторым объектом настоящего изобретения является смазочная композиция, содержащая в качестве присадки или базового масла ω-аминокарбоновую кислоту формулы (III) и/или ее производное формулы (III), предпочтительно полученное описанным выше способом.

В частности, если ω-аминокарбоновую кислоту или ее производное формулы (III), полученное описанным выше способом, получают из ω-ненасыщенного карбоксильного соединения (I), полученного из возобновляемых источников, например, метил-9-деценоата (9-DAME), полученного по реакции метатезиса растительные масла и жиров из возобновляемых источников, указанная выше композиция будет биосмазкой, в особенности если ω-аминокарбоновая кислота или ее производное формулы (III), полученное описанным выше способом, образует базовое масло указанной смазочной композиции (биосмазки).

В действительности базовое масло обычно образует наибольшую часть всей композиции смазки, обычно не менее 70-80% в смазках для двигателей внутреннего сгорания.

Предпочтительно смазка, предлагаемая в настоящем изобретении, должна содержать по меньшей мере один процент (1%) углерода из возобновляемого сырья в

пересчете на всю композицию и/или не менее 25%, предпочтительно 50% углерода из возобновляемого сырья на один компонент (базовое масло и/или модификатор вязкости, и/или присадку) из  $\omega$ -аминокарбоновой кислоты или ее производного формулы (III).

Содержание углерода из возобновляемого сырья определяют по одной из методик, известных специалистам в данной области техники, например, как описано на стр. 23 из 42 в European Union Ecolabel Application Pack For Lubricants - Version 1.0 - September 2011: содержание углерода в смазке определяют умножением возобновляемой доли каждого компонента (количество атомов С из растительных и животных масел и жиров, деленное на полное количество атомов С (количество атомов С из растительных и животных масел и жиров и количество атомов С нефтехимического происхождения)) умноженное на долю компетентности.

В настоящем изобретении термин  $\omega$ -аминокарбоновая кислота означает органическое соединение, содержащее карбоксигруппу -COOH и аминоэтильную группу -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, где указанная карбоксигруппа и указанная аминоэтильная группа разделены с помощью по меньшей мере 2 атомов углерода, предпочтительно по меньшей мере 4 атомов углерода.

Предпочтительно, если указанная карбоксигруппа и указанная аминоэтильная группа разделены цепью, содержащей от 5 до 15 атомов углерода, более предпочтительно линейной цепью формулы -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-, где r означает целое число, равное от 5 до 15.

В соответствии с настоящим изобретением термин "производное  $\omega$ -аминокарбоновой кислоты" означает любое соединение, которое можно получить из  $\omega$ -карбоновой аминокислоты, где карбоксигруппа -COOH заменена карбоксилатной солевой группой -COOM', где M' = аммоний или щелочной металл, сложноэфирная группа -COOR, амидная группа -CONR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, где R, R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> обладают заданными выше общими и предпочтительными значениями.

В соответствии с настоящим изобретением, если указан один объект, это означает по меньшей мере один, если не указано иное.

В соответствии со способом, предлагаемым в настоящем изобретении, на стадии (A) проводят регулируемую реакцию каталитического гидроформилирования и получают карбоксильное  $\omega$ -оксопроизводное формулы (II) с высокими выходами и при большом значении отношения l/b (линейные/разветвленные) (отношение количества желательного оксопроизводного и к количеству возможных разветвленных или других разветвленных изомеров, если соединение формулы (I) уже содержит разветвленные алкильные цепи) с использованием в качестве исходного вещества  $\omega$ -ненасыщенного карбоксильного производного формулы (I), предпочтительно сложного эфира, более предпочтительно линейного алифатического карбоксильного эфира, по реакции с синтез-газом (смесь водород/монооксид углерода) в присутствии подходящей для гидроформилирования каталитической системы, предпочтительно на основе родия, и бидентатного фосфинового лиганда.

Молярное отношение H<sub>2</sub>/CO в синтез-газе специалисты в данной области техники

выбирают в соответствии с известными данными в области гидроформилирования первичных олефинов, оно предпочтительно равно от 0,3 до 3, более предпочтительно от 0,8 до 1,3, например, примерно 1.

По сравнению с предшествующим уровнем техники стадия (А) отличается благоприятными рабочими условиями с точки зрения состава реакционной смеси и времени реакции и необходимых для получения с высокими выходами (предпочтительно линейного) искомого сложного  $\omega$ -оксоэфира.

Реакцию обычно проводят при температурах от 60 до 140°C и при давлениях от 1,5 до 6 МПа в течение времени, которое в зависимости от субстрата формулы (I), температуры и давления может находиться в диапазоне от 0,5 до 24 ч, предпочтительно от 1 до 3 ч.

Реакцию можно провести для соединения формулы (I) без добавок или в присутствии подходящего количества органического растворителя, предпочтительно от 5 до 90 мас.% в пересчете на всю массу указанной реакционной смеси.

Указанный органический растворитель может представлять собой, например, полярный растворитель, такой как линейный, разветвленный или циклический простой эфир, такой как, например, метил-трет-бутиловый эфир (МТВЕ), или спирт, содержащий от 1 до 6 атомов углерода, такой как метанол или этанол, или ароматический растворитель, такой как бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, или алифатический углеводород, такой как гептан или циклогексан.

Предпочтительно, если растворитель выбран из указанных выше классов соединений, так чтобы он мог в реакционной среде сольбилизовать фосфиновое связующее, соединение металла М и сам субстрат формулы (I).

Кроме того, растворитель предпочтительно обладает температурой кипения, которая ниже чем у соединения формулы (I) и (II), так что его можно отделить от них, по меньшей мере частично, путем выпаривания.

Предпочтительными растворителями являются этанол, метанол, МТВЕ и толуол.

Если органический растворителем является спирт (такой как метанол), в конце реакции гидроформилирования, стадию кислотного гидролиза ацеталя, образовавшегося из  $\omega$ -оксокарбоксильного соединения формулы (II), предпочтительно проводят по методике, известной специалистам в данной области техники, и получают соответствующую альдегидную группу.

В способе, предлагаемом в настоящем изобретении, в качестве катализаторов гидроформилирования можно использовать все известные каталитические системы, пригодные для этой цели, для которых имеется большое количество литературы.

В частности, подходящий для гидроформилирования катализатор включает прекурсор, состоящий из соли или растворимого комплекса металла М, выбранного из родия, кобальта, иридия, рутения, предпочтительно родия (Rh) и иридия, более предпочтительно родия, и лиганда L, предпочтительно фосфинового связующего, более предпочтительно ароматического фосфина, более предпочтительно бидентатного ароматического фосфина. Металл М, предпочтительно Rh, в указанных комплексах

предпочтительно находится в низком состоянии окисления, например, Rh (I).

Солями Rh, обычно применимыми на стадии (А) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, являются соли, обычно использующиеся в данной области техники для гидроформилирования первичной олефиновой группы, такие как, например,  $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ,  $(\text{acac})\text{Rh}(\text{CO})_2$ ,  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ ,  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ , предпочтительно,  $(\text{acac})\text{Rh}(\text{CO})_2$  (где  $\text{acac}$ =ацетилацетонат и  $\text{COD}$ =1,5-циклооктадиен).

Фосфиновый лиганд L в катализаторе гидроформилирования предпочтительно является бидентатным (два атома Р на молекулу, способные координировать М) или полидентатным (более двух атомов Р, способных координировать М), более предпочтительно бидентатным. Он может быть связан с металлом М в предварительно образованном комплексе с металлом и/или его можно добавить в ту же реакционную среду, в которой находится соль М, например, Rh.

Предпочтительно, если лиганд L, в особенности если он представляет собой фосфиновый лиганд, содержится в большом молярном избытке по отношению к М, предпочтительно при отношении L/М, равном от 2 до 40, более предпочтительно от 4 до 20.

Фосфины, которые можно использовать для этой цели, представляют собой ароматические фосфины и полифосфины, такие как, например, фосфины общих формул  $[\text{P}(\text{X}^1)(\text{X}^2)(\text{X}^3)]_m$ , где  $\text{X}^1$ ,  $\text{X}^2$  и  $\text{X}^3$  независимо предпочтительно означают арил или арилоксигруппу, замещенную или незамещенную, и возможно связанные друг с другом при значениях m, равных больше 1, и m=1 в случае монофосфинов, m=2 в случае бидентатных фосфинов, m > 2 (обычно 3 или 4) в случае полидентатных фосфинов.

Типичные бидентатные фосфиновые лиганды, применимые в способе, предлагаемом в настоящем изобретении, являются следующими, для удобства приведены чаще всего использующиеся расшифровки аббревиатур:

BISBI: [1,1'-бис(дифенилфосфинометил)-2,2'-бифенил];

Naphos: [2,2'-бис(дифенилфосфинометил)-1,1'-бинафтил];

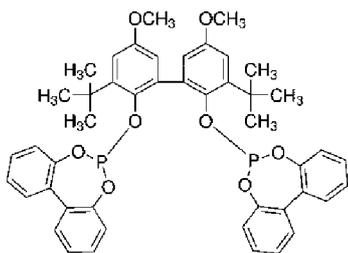
Xantphos: [4,5-бис(дифенилфосфино)-9,9-диметилксантен];

BiPhePhos: [6,6'-[(3,3'-ди-трет-бутил-5,5'-диметокси-1,1'-бифенил-2,2'-диил)бис(окси)]бис(дibenzo[d, f][1,3,2]диоксафосфепин)];

DPEphos: [бис(2-дифенилфосфинофениловый) эфир];

DBFphos: [4,6-бис(дифенилфосфино)дibenзофуран].

Предпочтительными фосфинами являются Xantphos и BiPhePhos; еще более предпочтительным BiPhePhos следующей структурной формулы:



Предпочтительно, если в катализаторе отношение количества молей

гидроформируемого субстрата (соединение формулы I) к количеству молей металла M, предпочтительно Rh, равно от 1000 до 500000, но также может выходить за эти границы.

Одним из важных аспектов реакции гидроформилирования на стадии (A) настоящего изобретения является более значительная селективность по отношению к получаемому  $\omega$ -оксопроизводному формулы (II), по сравнению с продуктом, изомеризованным путем миграции олефиновой двойной связи от концевое положение во внутреннее.

Селективность, равную более 95%, обычно можно обеспечить при использовании наилучших катализаторов, известных в данной области техники, при отношениях  $l/b$  (линейная/разветвленная) для линейных молекул соединений, равных более 5, предпочтительно равных более 20.

Например, гидроформилирование метил-9-деценоата смесью  $CO/H_2=1:1$  при 4,5 МПа в толуоле или МТВЕ, или метаноле в присутствии каталитической смеси, состоящей из прекурсора на основе родия, (ацетилацетонат)дикарбонилродия (I), и BiPhePhos, при отношении сложный эфир/Rh=7500, при отношении BiPhePhos/Rh=8, при температуре=100°C, приводит к полному превращению ненасыщенного сложного эфира, выходу продуктов гидроформилирования, равному 79% и отношению  $l/b$  количеств линейного и разветвленного сложного  $\omega$ -оксоэфира, равному 55, после протекания реакции в течение 2 ч.

Соединение формулы (II), полученное на стадии (A), можно выделить из содержащей его реакционной смеси, которая включает побочные продукты, катализатор и/или его остатки, фосфин и любой растворитель.

Однако заявитель неожиданно установил, что эту стадию выделения и очистки промежуточного соединения формулы (II) от других побочных продуктов реакции нельзя провести, если последующей стадией является восстановительное аминирование, за исключением следующего:

возможное частичное удаление растворителя путем выпаривания для исключения чрезмерного разбавления;

извлечение связующего путем осаждения и отделения фосфина для его повторного использования в способе;

извлечение значительной части катализатора, полученного по одной из методик, известных специалистам в данной области техники, такой как, например, отгонка продуктов гидроформилирования от катализатора или наноотфильтровывание катализатора от продуктов гидроформилирования (*Separation of Homogeneous hydroformylation catalysts using Organic Solvent Nanofiltration* by Waylin Lee Peddie, Thesis presented in partial fulfilment of the requirements for the Degree of MASTER OF ENGINEERING, University of Stellenbosch) или адсорбция на ионообменных смолах, находящихся в кислотной форме, как описано, например, в US 5773665;

и всю реакционную смесь можно прямо направить на стадию восстановительного аминирования (B), без какого-либо особого мешающего воздействия. Таким образом исключается дорогостоящая процедура отделения и очистки от гидрированных и

разветвленных побочных продуктов.

На последующей стадии (В) способа, предлагаемого в настоящем изобретении,  $\omega$ -оксопроизводное формулы (II), полученное на стадии (А), предпочтительно без выделения из реакционной смеси за исключением возможного частичного выпаривания растворителя и/или возможного извлечения используемого фосфинового связующего и/или извлечения катализатора, подвергают восстановительному аминированию для его превращения в соответствующее производное  $\omega$ -аминокарбоновой кислоты формулы (III).

Восстановительное аминирование на стадии (В) является реакцией, уже известной и описанной в литературе для множества субстратов и применяющейся в синтезе аминов с использованием альдегидов в качестве исходных веществ (см., например, Morrison, Boyd - Organic Chemistry pages 906-908 IV Edition). В патенте US 8377661, ее проводят при давлении водорода, равном 100-150 атм. в течение 4 ч с использованием Ni Ренея в качестве катализатора.

Подходящими катализаторами восстановительного аминирования для задач настоящего изобретения являются имеющиеся в продаже или синтетические системы для гидрирования на основе одного или большего количества металлов групп 8, 9 и 10 Периодической системы элементов, таких как, например, железо, кобальт, никель или благородные металлы, такие как рутений, родий, палладий, осмий, иридий или платина, предпочтительно кобальт, никель, палладий и платина.

Эти катализаторы можно использовать в диспергированном, коллоидном, губчатом (например, Ni Ренея) или в нанесенной/связанной фазе, предпочтительно в нанесенной/связанной форме на неорганической фазе с большой площадью поверхности, еще более предпочтительно в нанесенной/связанной фазе на диоксиде кремния, оксиде алюминия или диоксиде кремния-оксиде алюминия.

Поэтому в соответствии со стадией (В) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, восстановительное аминирование соединения формулы (II) проводят с использованием катализатора восстановления на основе обладающего способностью гидрировать металла групп 8, 9 или 10 Периодической системы элементов, предпочтительно выбранного из никеля, кобальта, палладия и платины, со смесью аммиака и  $H_2$  при молярном отношении  $NH_3/H_2$ , равном от 5 до 25, в присутствии воды при молярном отношении  $H_2O/NH_3$ , равном от 0,01 до 0,25.

Реакцию проводят в избытке аммиака по отношению к  $\omega$ -оксопроизводному, предпочтительно при молярном отношении  $NH_3$ /(соединение (II)), равном от 30 до 60.

Температура реакции равна от 30 до 200°C, предпочтительно от 50 до 150°C и давление равно от 3 до 15 МПа, более предпочтительно от 6 до 9 МПа.

Реакцию восстановительного аминирования сложного  $\omega$ -оксоэфира можно провести в периодическом режиме (в реакторе, снабженном мешалкой, нагревательным кожухом и входными патрубками для потоков газа и жидкости) при времени реакции, равном от 0,1 до 3,0 ч, предпочтительно от 0,5 до 1 ч. Ее также можно провести непрерывно, например, в трубчатом реакторе за одну или большее количество стадий. Непрерывный режим является

предпочтительным с точки зрения производительности, особенно в промышленном масштабе.

Восстановительное аминирование протекает по реакции  $\omega$ -оксопроизводного (II) с аммиаком в атмосфере водорода и в присутствии катализатора восстановления.

Реакцию восстановительного аминирования можно провести в присутствии органического растворителя, предпочтительно выбранного из метил-трет-бутилового эфира, метанола, этанола и изопропанола.

В предпочтительном случае, в котором соединение формулы (II) представляет собой линейное  $\omega$ -оксопроизводное, основным продуктом восстановительного аминирования является соответствующее линейное  $\omega$ -аминопроизводное (III), получаемое преимущественно по сравнению с разветвленными аминопроизводными.

Также наблюдается образование соответствующих аминокамидов, из которых в наибольшем количестве образуется линейный  $\omega$ -аминокамид. Однако эти соединения желательны, поскольку они также дают искомую  $\omega$ -карбоновую аминокислоту в конце стадии гидролиза (C).

$\omega$ -Аминопроизводное карбоновой кислоты формулы (III), полученное на стадии (B) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, необязательно можно подвергнуть гидролизу для синтеза соответствующей аминокислоты, если R" уже не означает OH, или использовать без изменений после стадии очистки по методикам, наиболее подходящим для этой цели, например, путем экстракции водной кислой средой при pH от 4 до 7 и последующей нейтрализации.

Если, с другой стороны, искомое соединение представляет собой соответствующую  $\omega$ -аминокарбоновую кислоту, что является предпочтительным вариантом, способ, предлагаемый в настоящем изобретении, включает необязательную стадию (C) гидролиза, в частности, в случаях, когда R" в соединении формулы (III) означает сложноэфирную или амидную группу ( $R''=OR$  или  $R''=NR^1R^2$ , где R означает алкил или арил и R<sup>1</sup> и/или R<sup>2</sup> независимо от H означают алкил или арил), проводимую при условиях, выбранных заявителем для оптимизации выхода искомого продукта, и, кроме того, все еще без необходимости выделения соединения формулы (III) из реакционной смеси, полученной на стадии (B).

Гидролиз сложных эфиров или амидов является реакцией, хорошо известной из литературы и специалист в данной области техники может ее провести разными путями, с использованием щелочных и кислотных катализаторов (Morrison, Boyd - Organic Chemistry, 6th Ed., Par. 20,17-20,18). Поэтому в описанных ниже методиках применяют условия, используемые заявителем.

Реакцию гидролиза  $\omega$ -аминопроизводного формулы (III) при R", таком как указано выше, предпочтительно линейного, проводят водой в присутствии кислотного катализатора, такого как хлористоводородная кислота, или щелочного, такого как гидроксид натрия. Щелочной гидролиз является предпочтительным.

Даже аминокамиды при таких же условиях проведения реакции подвергаются

гидролизу, приводящему к получению соответствующей аминокислоты, что способствует увеличению общего выхода способа.

Гидролиз предпочтительно проводят в горячем состоянии, предпочтительно при температуре от 40 до 120°C, еще более предпочтительно при температуре кипения смеси реагентов с непрерывным удалением спирта (такого как метанол), образующегося во время гидролиза сложноэфирной связи, и/или органического растворителя, использовавшегося на предыдущей стадии восстановительного аминирования; если используют щелочной катализатор, можно оперировать с кипением и частичной конденсацией паров в режиме кипячения с обратным холодильником.

Щелочной катализатор всегда необходим, если соединение формулы (III) является алкиламидом  $\omega$ -аминокарбоновой кислоты ( $R^2 = -NR'R''$  в формуле (II)).

Гидролиз проводят в избытке воды по сравнению со стехиометрическим значением; этот избыток воды можно гарантировать в начале реакции или во время нее путем добавления, поступающего из специального трубопровода. Основным продуктом гидролиза является искомая  $\omega$ -аминокислота, предпочтительно линейная.

Если это требуют конечные потребители, полученную таким образом предпочтительно линейную  $\omega$ -аминокислоту или ее производные до стадии гидролиза (C) можно отделить от примесей, образованных соответствующими разветвленными изомерными аминокислотами, по методикам, уже известным в данной области техники, например, с помощью фракционной кристаллизации. Однако в большинстве случаев это разделение можно не проводить, если способ, предлагаемый в настоящем изобретении, с успехом обеспечивает очень большие отношения  $l/b$  (линейные/разветвленные), соответствующие требованиям для последующего применения продукта.

В патентах предшествующего уровня техники, в которых нитрилы используют в качестве реагентов (например, US 2014/0323684, US 9567293; US 9096490), нитрилы получают по реакции с безводным газообразным аммиаком при температуре в диапазоне от 300°C до 600°C. Затем полученные нитрилы кислот/сложные эфиры необходимо ввести в дополнительную реакцию восстановления водородом и получить соответствующие аминокислоты/сложные аминокислоты.

Однако в способе, предлагаемом в настоящем изобретении, стадия восстановления с образованием амина уже позволяет получить искомое аминокислотное производное/аминокислоту при температурах, равных от 80 до 120°C, и за одну стадию.

Способ, предлагаемый в настоящем изобретении, с точки зрения уровня техники предпочтительнее способа с использованием нитрилов, получение которых включает использование цианида водорода. В этом случае в действительности, если не проводить аминирование, всегда необходимо восстановить нитрил водородом и получить соответствующую аминокислоту/сложный аминокислотный эфир. Кроме того, использование цианида водорода сопряжено с намного большей опасностью, чем использование аммиака в контексте настоящего изобретения.

Предпочтительно, если в способе, предлагаемом в настоящем изобретении,

проводят не промежуточные очистки реакционных смесей, полученных на стадиях А) или В), а проводят только возможное выпаривание растворителя для его извлечения и применения в процедурах извлечения катализатора по одной из методик, известных специалистам в данной области техники.

Для этого можно использовать разные растворители, такие как, например, толуол для стадии гидроформилирования и метанол для второй стадии восстановительного аминирования.

Однако заявитель неожиданно обнаружил возможность использования одного растворителя для обеих стадий реакции, что дополнительно упрощает способ.

Этот растворитель можно выбрать из класса простых эфиров; в частности, использование метил-трет-бутилового эфира (МТБЕ) в качестве единственного реакционного растворителя для стадий (А) и (В) способа оказалось особенно подходящим для этой цели.

В способе, предлагаемом в настоящем изобретении, все стадии реакции и конечную стадию очистки можно провести непрерывно.

В частности, использование одного растворителя в реакциях гидроформилирования и восстановительного аминирования дополнительно упрощает способ, делая его в непрерывном режиме еще более эффективным с точки зрения производительности и операционных затрат.

Ни возможность применения единого объединенного способа для синтеза  $\omega$ -аминокислот с использованием в качестве исходных веществ  $\omega$ -ненасыщенных сложных эфиров или амидов, ни возможность применения одного растворителя для гидроформилирования и восстановительного аминирования, не были ранее описаны ни в одной из методик предшествующего уровня техники.

Стадия выделения/очистки  $\omega$ -карбоновой аминокислоты, предпочтительно линейной, после стадии гидролиза (С) включает, если ее проводят в щелочной среде, подкисление гидролизованной смеси до значения рН, равного от 3 до 9, предпочтительно от 5 до 7, с последующим осаждением искомого продукта.

Осаждение путем изменения рН можно провести в горячем, холодном виде и при комнатной температуре. Холодное осаждение путем охлаждения до 5-10°C является предпочтительным.

Осажденную таким образом  $\omega$ -аминокарбоновую кислоту, предпочтительно линейную, отделяют от маточных растворов по любой методике разделения на жидкую и твердую фазы, пригодной для этой цели, например, фильтрованием и/или центрифугированием. Очистку выделенного таким образом продукта проводят по обычным методикам, известным специалисту в данной области техники, например, путем последующей промывки. Промывка сначала водой и затем органическим является предпочтительной. Использование ацетона или этилацетата в качестве органических растворителей является особенно предпочтительным.

Продукт, очищенный до желаемой степени, который можно получить с помощью

повторяющихся циклов промывки водой и органическим растворителем, в заключение сушат по обычным методикам, известным специалистам в данной области техники, таким как продувка инертным газом, нагревание в вакууме или с помощью лиофилизации.

В особенно предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения заявитель разработал новый и оригинальный способ получения 11-аминоундекановой кислоты с использованием в качестве исходного вещества метил-9-деценоата (9-DAME), указанный 9-DAME, в частности, получают по реакции метатезиса растительных масел и жиров, полученных из возобновляемых источников.

Поэтому способ, предлагаемый в настоящем изобретении, подробнее описан ниже применительно к получению 11-аминоундекановой кислоты с использованием в качестве исходного вещества 9-DAME, однако никоим образом не ограничивается применение этого способа, предлагаемого в настоящем изобретении, для омега-ненасыщенных карбоксильных соединений (соли, кислоты, амиды, сложные эфиры) иной структуры и с другим количеством атомов углерода, в границах, указанных выше для формулы (I).

Смесь 9-DAME и растворителя МТВЕ после добавления катализатора на основе родия и фосфинового связующего вводят в реактор CSTR или трубчатого типа с рециркуляцией. Предпочтительным является решение на основе реактора CSTR, снабженного аппаратом, который облегчает контакт между жидкостью и газом, например, струйным эжектором, расположенным в верхней части, с циркуляционным насосом, который подает жидкую смесь реагентов в эжектор и способствует перемешиванию реакционной фазы, содержащейся в реакторе. Другим предпочтительным решением является использование двух реакторов с этими характеристиками, расположенными последовательно. Реакция гидроформилирования протекает при температуре, равной от 60 до 140°C, предпочтительно от 80 до 120°C, еще более предпочтительно от 100 до 110°C, с временем пребывания, равным от 0,5 до 24 ч, предпочтительно от 1 до 3 ч. 9-DAME также можно загрузить при отсутствии растворителя, хотя смесь в растворителе является предпочтительной. Указанный растворитель может содержаться в количестве, равном до 90 мас.% в пересчете на весь раствор, предпочтительно от 5 до 70%, более предпочтительно от 30 до 60 мас.% в пересчете на весь раствор.

Газовая смесь водорода и монооксида углерода (синтез-газ), используемая для реакции гидроформилирования, обладает молярным составом, составляющим от 3 частей водорода на 1 часть монооксида углерода до 1 части водорода на 3 части монооксида углерода, предпочтительно составляющим от 1 части водорода на 1 часть монооксида углерода. Давление синтез-газа, при котором проводят реакцию, равно от 1,5 до 6 МПа (от 15 до 60 бар), предпочтительно от 3 до 5 МПа.

Катализатором гидроформилирования предпочтительно является металлоорганический комплекс родия, получаемый *in situ* по реакции содержащего родий прекурсора, предпочтительно (ацетилацетоната)дикарбонилродия(I) и бидентатного фосфинового лиганда, предпочтительно BiPhePhos (где BiPhePhos означает молекулу "6,6'-[(3,3'-ди-трет-бутил-5,5'-диметокси-1,1'-бифенил-2,2'-диил)бис(окси)]бис(добензо[d,

f][1,3,2]диоксафосфепина)", обладающую молекулярной массой, равной 786,78 Да. Отношение количества молей 9-DAME к количеству молей прекурсора родия равно от 2500 до 20000, предпочтительно от 5000 до 15000. Отношение количества молей бидентатного фосфинового лиганда к количеству молей прекурсора родия предпочтительно равно от 2 до 40, более предпочтительно от 4 до 20.

Основной продукт гидроформилирования, линейный сложный  $\omega$ -оксоэфир, получают с выходами до 80%. Степень превращения ненасыщенного сложного эфира составляет от 73 до 99,9%, селективность по отношению к продуктам гидроформилирования (линейных больше разветвленных) составляет от 60 до 99%, селективность по отношению к линейным продуктам гидроформилирования, выраженная, как отношение количества линейных продуктов гидроформилирования к количеству разветвленных,  $l/b$ , равна более 25.

Все значения степени превращения, селективности и выхода, указанные выше, означают определенные с помощью газохроматографического анализа реакционных смесей в присутствии внутреннего стандарта, как описано в примерах (внутренняя стандартизация).

Давление в потоке, выходящем из реактора, снижают в газожидкостном сепараторе и жидкую фракцию охлаждают (с возможностью частичной регенерации тепла) для извлечения части фосфинового связующего, которое отделяется в виде твердого вещества от потока жидкости. Отделение твердого вещества можно с удобством провести в гравитационном сепараторе или в центробежном сепараторе. Устройство на основе непрерывного горизонтального центробежного сепаратора является предпочтительным устройством. Осветленную жидкую фазу направляют на следующую стадию разделения искомого продукта, а твердое вещество рециркулируют на вход реактора гидроформилирования. Таким образом можно извлечь фосфиновое связующее для повторного использования в способе.

Осветленный жидкий поток необязательно можно загрузить в испаритель для извлечения растворителя и всего непрореагировавшего 9-DAME. Любой тип испарителя, известный в данной области техники, можно с успехом использовать для задач настоящего изобретения. Предпочтительно используют испаритель с паровым пространством. Дополнительные подробности о типах испарителей, которые можно использовать для этой цели, приведены, например, в Perry's Chemical Engineers' Handbook, McGraw-Hill (7th Ed. - 1997), Section 11, pages 108-118. Альтернативная установка основана на использовании вертикальной или насадочной дистилляционной колонны. Дистилляционная колонна позволяет рециркулировать растворитель и весь непрореагировавший 9-DAME с меньшим содержанием продуктов реакции гидроформилирования, чем в случае использования испарителя.

Жидкий поток, выходящий из испарителя или со дна дистилляционной колонны, который содержит продукты гидроформилирования и катализатор, можно частично рециркулировать в гидроформилирование для рециркуляции катализатора и частично

направить в секцию для удаления катализатора, что можно провести по методикам, известным из литературы и специалистам в данной области техники, таким как, например, методика, описанная в US 5773665 (ELF Atochem) или US 6946580 (Davy process Technologies).

Жидкий поток, из которого удален катализатор и все связующее, после этого направляют в обменник и нагревают до температуры, равной от 30°C до 200°C, предпочтительно от 80°C до 140°C, более предпочтительно от 100°C до 110°C; указанный поток, поступающий из указанного обменника, направляют в реактор для реакции восстановительного аминирования; указанный реактор предпочтительно обладает неподвижным слоем, более предпочтительно конфигурацией с орошаемым слоем, работающем при WHSV (среднечасовая скорость подачи сырья, в пересчете на всю смесь реагентов), равной от 1 до 50 ч<sup>-1</sup>, предпочтительно от 3 до 10 ч<sup>-1</sup>. Указанный реактор снабжен термостатирующей системой и содержит катализатор гидрирования. Предпочтительным катализатором гидрирование является имеющийся в продаже на основе кобальта или никеля, предпочтительно нанесенный на оксид алюминия или диоксид кремния/оксид алюминия. В указанный реактор загружают жидкий аммиак. Реакцию проводят при избытке аммиака в пересчете на сложный ω-оксоэфир, при отношении количества молей сложного ω-оксоэфира к количеству молей аммиака, равном от 15 до 70, предпочтительно от 30 до 60.

Реакцию восстановительного аминирования можно провести в присутствии органического растворителя, предпочтительно выбранного из метил-трет-бутилового эфира, метанола, этанола и изопропанола. Метил-трет-бутиловый эфир является предпочтительным. Указанный растворитель может содержаться в количестве, составляющем от 5% до 90 мас.% в пересчете на реакцию смесь, предпочтительно от 30 до 70%, более предпочтительно 50 мас.% в пересчете на реакцию смесь.

Реакцию восстановительного аминирования предпочтительно проводят в присутствии воды, в количестве, равном от 2 до 10 мас.% в пересчете на аммиак; в указанный реактор также загружают H<sub>2</sub> вплоть до давления, равного от 0,3 до 30 МПа (от 3 до 300 бар), предпочтительно от 3 до 15 МПа (от 30 до 150 бар), более предпочтительно от 6 до 9 МПа (от 60 до 90 бар). В реактор подают газ путем рециркуляции газа, выходящего с верхней части газа, в нижнюю часть с помощью компрессора/вентилятора. Часть свежего аммиака непрерывно загружают для поддержания указанных выше молярных отношений. Часть восстанавливающего H<sub>2</sub> загружают для поддержания указанных выше значений давления. Поток, состоящий из смеси продуктов реакции и необязательно растворителя, выходит со дна реактора. Предпочтительной конструкцией этого реактора является такая, которая включает рециркуляцию избытка газа, в особенности аммиака, путем использования жидкостного струйного эжектора, который установлен в верхней части реактора с орошаемым слоем. Движущей жидкостью является та же реакция смесь, которая рециркулируется насосом.

Основным продуктом восстановительного аминирования является линейный ω-

сложный аминоэфир (метил-11-аминоундеcanoат); основным побочным продуктом является продукт восстановительного аминирования альдегидной группы и зависящего от условий амидирования сложноэфирной группы, а именно,  $\omega$ -аминоамид; однако это соединение представляет интерес, поскольку оно после завершения последующей стадии гидролиза дает искомую  $\omega$ -аминокислоту. Превращение сложного  $\omega$ -оксоэфира является количественным, селективность по отношению к сложным аминоэфирам составляет более 88% и селективность по отношению к продуктам аминирования-амидирования ( $\omega$ -аминоамиды) составляет менее 12%. Все указанные значения степени превращения, селективности и выхода относятся к определенным с помощью газохроматографического анализа реакционных смесей в присутствии внутреннего стандарта.

Указанный поток с успехом можно направить в систему для извлечения растворенного аммиака и растворителя. Предпочтительной конструкцией основана на дегазаторе, в который поступает реакционная смесь после снижения давления до 0,1-2,0 МПа (1-20 бар), предпочтительно до 0,3-0,8 МПа (3-8 бар), еще более предпочтительно до 0,4-0,6 МПа (4-6 бар), и при прохождении паровой фазы происходит частичное испарение большей части растворенного аммиака и части растворителя. Жидкость, выходящую из дегазатора, загружают в испаритель для извлечения растворителя. Реакционная смесь со следами растворителя выходит со дна испарителя. Пар, выходящий из испарителя, загружают в дегазатор, который содержит несколько перфорированных пластин, которые служат для облегчения разделения и контакта этих двух фаз: жидкой фазы и паровой фазы. Паровая фаза, которая выходит из дегазатора, частично конденсируется в первом холодильнике типа обратного холодильника, который действует при температуре, равной 20-250°C, предпочтительно при 80-150°C, еще более предпочтительно при 105-130°C и, затем, в дополнительном холодильнике, который действует при температуре, равной -75-80°C, предпочтительно при -20-30°C, еще более предпочтительно при -5-15°C. Жидкость, которая собирается на выходе из холодильника, представляет собой растворитель, который рециркулируют, а жидкость, выходящая из дополнительного холодильника, в основном состоит из аммиака, который, в свою очередь, рециркулируют.

Смесь, выходящую из испарителя, можно направить на стадию гидролиза С): однако в предпочтительной конфигурации ее сначала дополнительно направляют в дополнительный дегазатор, абсолютное давление в котором равно от 10 до 400 кПа, предпочтительно от 50 до 250 кПа, например, 80 кПа абс. В этом дополнительном дегазаторе остаточное содержание растворителя уменьшается до составляющего менее 1%, предпочтительно менее 0,1%, еще более предпочтительно менее 0,01 мас.%. Пар, который отделяется в этом дегазаторе, конденсируется при температуре, равной -75-80°C, предпочтительно -20-30°C, еще более предпочтительно при -5-15°C и затем рециркулируется в первый дегазатор. Гидролиз сложных эфиров является реакцией, известной из литературы, которую специалист в данной области техники может провести разными путями. Поэтому описанные ниже методики относятся к условиям, использованным заявителем и их никоим образом не следует рассматривать в качестве

ограничивающих способ, предлагаемый в настоящем изобретении.

Гидролиз непрерывно протекает в реакторе, называемом гидролизатором, предпочтительно типа CSTR, снабженном системой нагревания и конденсирующей системой, образованной дефлегматором, который рециркулирует воду в гидролизатор и дополнительный холодильник, в котором конденсируется наибольшая часть метанола, который образуется и который представляет собой побочный продукт способа, в присутствии щелочного катализатора, предпочтительно гидроксида натрия или гидроксида калия, с временем пребывания, равном от 0,5 до 12 ч, предпочтительно от 2 до 6 ч. При необходимости pH раствора поддерживается равным  $> 12$  путем добавления NaOH или KOH. Гидролиз проводят в горячем виде, предпочтительно при температуре кипения смеси. Продукты гидролиза выходят со дна реактора; основным продуктом является  $\omega$ -линейная аминокислота, получаемая преимущественно по сравнению с разветвленными аминокислотами. Раствор, выходящий из реактора гидролиза, необязательно можно направить сначала в статический сепаратор, термостатируемый при температуре гидролиза. Часть побочных продуктов удаляют из сепаратора сверху; водный поток, отбираемый снизу, направляют в секцию выделения искомого продукта с помощью осаждения/кристаллизации.

В указанный водный поток, содержащий искомый продукт гидролиза, добавляют кислоту до установления значения pH, равного от 3 до 9, предпочтительно от 5 до 7. Кислота может быть безводной или раствором HCl, или уксусной кислотой; раствор HCl является предпочтительным. Указанный раствор охлаждают до температуры, равной от 2 до 20°C, предпочтительно от 5 до 10°C и затем направляют в смесительную емкость, где продукт образует осадок, который удерживается в жидкой фазе с образованием мутной смеси или "взвеси", которую затем направляют в систему фильтрации и промывки твердого вещества, образованного  $\Omega$ -линейной аминокислотой, которая образует конечный продукт способа.

Очистку  $\omega$ -аминокислоты после ее отделения можно провести по обычным методикам, известным специалисту в данной области техники. Например, ее можно провести путем перекристаллизации, промывки одной или большим количеством жидкостей, в которых она не очень хорошо растворима, с помощью электрофореза и т. п. Например,  $\omega$ -линейную аминокислоту можно очистить путем холодной промывки сначала водой и затем органической жидкостью, в которой она плохо растворима (растворимость предпочтительно равна менее 1 г/л), например, кетоном, таким как ацетон или бутанон, спиртом, таким как метанол или этанол, сложным эфиром, таким как этилацетат, бутилацетат и т. п. Ацетон и этилацетат являются предпочтительными. Полученное белое твердое вещество с удобством сушат по одной из известных методик, пригодных для этой цели, такой как продувка инертным газом, нагревание в вакууме или сушка вымораживанием.

Использованную для промывки органическую жидкость извлекают путем перегонки в колонне, получая высококипящие соединения и примеси сверху и снизу. Для операций

кристаллизации/осаждения и фильтрования можно использовать то, что уже имеется в предшествующем уровне техники, что, например, в описано в публикациях "*Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55, 7462–7472" или "*American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Journal*, 1991, 37 (8), 1121-1128".

Чистоту линейной  $\omega$ -аминокислоты определяют с помощью газохроматографического анализа (GC-FID) после силилирования продукта по одной из методик, известных специалистам в данной области техники.

Как уже отмечено,  $\omega$ -аминокарбоновую кислоту формулы (III) или ее производное формулы (III), полученное способом, предлагаемый в настоящем изобретении, можно эффективно использовать для получения смазочных композиций, например, в соответствии с тем, что известно в данной области техники относительно использования самих  $\omega$ -аминокарбоновых кислот или образованных из нее соединений, например, с помощью олигомеризации, циклизации (например, образования лактама) и других известных реакций функционализации, описанных в данной области техники, например, по реакции с сукцинатным ацилирующим реагентом, замещенным алифатическими углеводородными группами.

Примерами производных, которые с успехом можно получить из  $\omega$ -аминокарбоновых кислот в контексте настоящего изобретения являются следующие соединения: S Acid-8, S Acid-6, S Amide1, S Amide5, S Amide9, S Amide10, S Ester 7, S Ester 8, S Ester 4, которые в качестве своей характеристической части содержат производные 11-аминоундекановой кислоты и уже признаны в данной области техники, например, в EP 1151994, в качестве смазок или присадок для смазок.

Поэтому другим объектом настоящего изобретения является способ получения смазочной или биосмазочной композиции, включающий получение  $\omega$ -аминокарбоновой кислоты формулы (III) или ее производного формулы (III), в соответствии с описанным выше способом, и в дополнение к этому дополнительную и последующую стадию введения указанной  $\omega$ -аминокарбоновой кислоты, ее производного формулы (III) или другого производного одного из указанных выше (например, путем олигомеризации или циклизации соединения с использованием в качестве исходного вещества производного формулы (III)), в композицию, содержащую по меньшей мере одну смазочную основу (базовое масло).

Настоящее изобретение дополнительно описано в последующих примерах, которые приведены только в качестве примера и никоим образом не предназначены для ограничения настоящего изобретения, описанного и заявленного в настоящем описании.

Примеры:

В приведенных ниже примерах, если не указано иное, используются следующие аббревиатуры и следующие материалы:

синтез-газ (газообразная смесь водорода и монооксида углерода в молярном отношении 1: 1 в баллонах под давлением): выпускает фирма SAPIO, IT;

9-метилдеценоат (9-DAME): чистота > 98%, выпускает фирма Elevance (Clean®)

1000), (CAS 25601-41-6);

(ацетилацетонат)дикарбонилродия(I) ((acac)Rh(CO)<sub>2</sub>): 98% чистота, выпускает фирма Aldrich, cod. 288101 (CAS 14874-82-9, PM=258,03 Да);

6,6'-[(3,3'-ди-трет-бутил-5,5'-диметокси-1,1'-бифенил-2,2'-диил)бис(окси)]-бис(дибензо[d, f][1,3,2]диоксафосфепин (BiPhePhos): чистота: 97%, выпускает фирма Aldrich, cod. 699535 (CAS 121627-17-6, PM=786,78 Да);

метил-трет-бутиловый эфир (растворитель, МТВЕ): 99,8% чистота, выпускает фирма Sigma-Aldrich;

толуол: 99,8% чистота, выпускает фирма Sigma-Aldrich;

метанол: 99,8% чистота, выпускает фирма Sigma-Aldrich;

ацетон: 99,8% чистота.

Газохроматографический анализ

Газохроматографический анализ для определения реагентов и продуктов реакций гидроформилирования и восстановительного аминирования проводят на газовом хроматографе Agilent 7890В, снабженном инжектором без деления/с делением пробы и пламенным ионизационным детектором, снабженным колонкой HP-1 (100% полидиметилсилоксана, Agilent J&W), плавленный диоксид кремния WCOT, длина 25 м, внутренний диаметр 0,20 мм, толщина пленки 0,33 мкм, газ-носитель Н<sub>2</sub>, поток с постоянной скоростью 0,8 мл/мин, отношение деления пробы 500: 1, температура инжектора 300°C, температура детектора 330°C, программируемая температура печи от 40°C со скоростью 8°C/мин до 320°C.

Количественное определение проводят по методике внутренней стандартизации путем измерения коэффициентов отклика имеющихся компонентов относительно н-додекана (внутренний стандарт).

Образец анализируют, точно отвешивая образец массой 0,5 г и доведения до метки, всегда взвешивая точно в сосуде объемом 2 мл раствором, содержащим примерно 3000 част./млн. н-додекана в хлороформе.

Приведенные примеры относятся к периодическому режиму (для простоты лабораторных исследований), то также репрезентативны для соответствующего непрерывного способа.

Пример 1: Гидроформилирование 9-DAME синтез-газом в МТВЕ.

Молярное отношение сложный эфир Rh=5065, молярное отношение L (фосфин)/Rh=16.

В автоклав объемом 500 мл, снабженном механической мешалкой, нагревательным кожухом и патрубком для ввода газа, помещают 102 г (0,542 моля) 9-DAME, 70 мл раствора МТВЕ, содержащего 28,3 мг (0,107 ммоль) (acac)Rh(CO)<sub>2</sub> и 1381 мг (1,703 ммоль) BiPhePhos, приготовленного ранее в инертной атмосфере и перемешивают в токе азота в течение 1 ч и вводят еще примерно 60 мл МТВЕ.

Автоклав дважды заполняют синтез-газом, затем давление повышают до 3,0 МПа при комнатной температуре и при перемешивании нагревают до температуры 100°C

(температура, при которой давление в реакторе равно примерно 5,0 МПа).

Реакцию проводят в течение 2 ч, после чего реактор охлаждают и жидкую реакционную смесь выгружают и в таком виде держат в атмосфере азота.

По данным газохроматографического анализа, проводимого в присутствии внутреннего стандарта, наблюдается степень превращения 9-DAME, составляющая 99,9%, селективность по отношению к продуктам гидроформилирования (сложные оксоэфиры), составляющая 76%, и отношение  $l/b$  количества метил-11-оксоундеканоата (сложный  $\omega$ -оксоэфир) к сумме количеств его разветвленных изомеров, равное 53.

Пример 2: Восстановительное аминирование метил-11-оксоундеканоата.

В автоклав объемом 250 мл, снабженном механической мешалкой, нагревательным кожухом, корзинкой для катализатора и патрубком для ввода газов, помещают 30 г катализатора гидрирования на основе кобальта на подложке из оксида алюминия (НТС Со 2000 RP 1,2 мм, 15% Со, нанесенного на оксид алюминия, продающийся продукт фирмы Johnson Matthey Chemicals GmbH, D - данные из патента US 8293676 B2, таблица 3, столбцы 21-22, пример J), помещенного в специальный держатель катализатора и активированного в атмосфере водорода.

Активацию катализатора проводят следующим образом: сначала продувают азотом при атмосферном давлении, затем реактор нагревают до 150°C с линейным повышением температуры со скоростью в диапазоне 25-50°C/ч и после установления этой температуры загружают водород при скорости потока, равной 30 мл/мин, и таким образом повышают температуру до 180°C.

В этот момент скорость потока водорода увеличивают, постепенно уменьшая скорость потока азота, пока поток не станет содержать только водород (скорость потока 200 мл/мин). При этой температуре и характеристиках потока активацию продолжают в течение 18 ч, затем восстанавливают поток азота (и одновременно уменьшают поток водорода) для сохранения катализатора в инертной атмосфере, постепенно охлаждая систему до комнатной температуры.

Затем водород удаляют и вводят 58 г (3,41 моля) газообразного аммиака. В реакторе повторно повышают давление газообразным водородом до 3,8 МПа, затем в него загружают 57,8 г жидкой реакционной смеси, полученной выше в примере 1, содержащей 42% (24,3 г, 113,3 ммоль) метил-11-оксоундеканоата, к которому добавлены 58 г МТВЕ и 4,7 г воды (8 мас.% в пересчете на аммиак). Затем автоклав нагревают до 100°C при перемешивании, устанавливая давление, равное 8,9 МПа. После установления желательной температуры реакцию продолжают в течение 1 ч, затем охлаждают и автоклав освобождают.

По данным газохроматографического анализа неочищенного продукта реакции, проводимого в присутствии внутреннего стандарта, наблюдается превращение метил-11-оксоундеканоата и других сложных оксоэфиров на 99% в соответствующие продукты восстановительного аминирования: из них 98% составляют сложные аминоксифиры, а продукты восстановительного аминирования и зависящего от условий амидирования (образования аминоксифидов) составляют до 2%.

Насыщенные сложные эфиры после первой стадии гидроформилирования, оставшиеся в качестве побочных продуктов, частично превращаются в соответствующие насыщенные амиды.

Пример 3: Гидролиз смеси сложных аминоэфиров и аминокамидов примера 2 и очистка полученной 11-аминоундекановой кислоты.

В колбу объемом 500 мл, снабженную мешалкой, нагревательным кожухом и обратным холодильником, загружают 35 г смеси сложных аминоэфиров и аминокамидов в МТВЕ, полученной с использованием в качестве исходного вещества неочищенного продукта реакции примера 2, полученного удалением части растворителя (МТВЕ) выпариванием в вакууме, содержащей 50,8 мас.% метил-11-аминоундеканата, к которому добавляют примерно 300 мл воды и 45% NaOH до установления pH, равного 12.

Смесь при перемешивании нагревают до температуры кипения и выдерживают при этих условиях в течение 6 ч при кипячении с обратным холодильником. После завершения гидролиза смесь охлаждают, затем значение pH повторно устанавливают равным 6 путем добавления хлористоводородной кислоты.

Наблюдается образование белого осадка, который оставляют осаждаться в холодном состоянии в течение ночи. Твердое вещество отделяют с помощью вакуумного фильтрования на воронке Бюхнера и несколько раз промывают водой и порциями холодного ацетона.

11-Аминоундекановую кислоту (12,7 г) получают в виде очень мелкодисперсного белого твердого вещества и характеризуют путем анализа с помощью ядерного магнитного резонанса протонов и углерода-13. Температура плавления равна 181-183°C. Молярный выход в пересчете на линейный сложный аминоэфир (метил-11-аминоундеканат) равен 76%.

Пример 4: Гидроформилирование 9-DAME в метаноле синтез-газом.

В автоклав объемом 500 мл, такой как использованный выше в примере 1, помещают 25,4 г (0,135 моля) 9-DAME в 210 мл метанола и раствор, содержащий 4,9 мг (0,0186 ммоль)  $(\text{acac})\text{Rh}(\text{CO})_2$  и 118 мг (0,145 ммоль) BiPhePhos в 10 мл метанола, полученного ранее, в инертной атмосфере, и при перемешивании находящийся в токе азота в течение 1 ч. Автоклав дважды заполняют синтез-газом, затем давление повышают до 4,5 МПа и при перемешивании нагревают до температуры, равной 100°C. Реакцию продолжают в течение 2 ч и после ее завершения реактор охлаждают и реакционную смесь извлекают.

По данным газохроматографического анализа, проводимого в присутствии внутреннего стандарта, наблюдается степень превращения 9-DAME, составляющая 99,9%, селективность по отношению к продуктам гидроформилирования (сложные оксоэфиры оба в форме свободных альдегидов и диметилацеталей), составляющая 80%, и отношение l/b количества линейных соединений (метил-11-оксоундеканат+метил-11,11-диметоксиундеканат) к сумме количеств соответствующих разветвленных изомеров, равное 44.

С помощью кислотного гидролиза неочищенного продукта реакции, проводимого

при pH 1 при кипячении с обратным холодильником в течение 3 ч, диметилацетали можно превратить в соответствующие сложные оксоэфиры.

Пример 5: Гидроформилирование 9-DAME синтез-газом в МТВЕ.

Молярное отношение сложный эфир/Rh=4970, молярное отношение L/Rh=16.

В автоклав объемом 500 мл, такой как использованный выше в примере 1, помещают 25,5 г (0,1356 моля) 9-DAME, 35 мл раствора в МТВЕ, содержащего 7,2 мг (0,0273 ммоль) (acac)Rh(CO)<sub>2</sub> и 349 мг (0,430 ммоль) BiPhePhos, полученного ранее, в инертной атмосфере и при перемешивании находящийся в токе азота в течение 1 ч, и примерно 185 мл МТВЕ. Автоклав дважды заполняют синтез-газом, затем давление повышают до 3,0 МПа (30 бар) при комнатной температуре и при перемешивании нагревают до температуры, равной 100°C (температура, при которой давление в реакторе равно примерно 5,0 МПа (примерно 50 бар)). Реакцию продолжают в течение 2 ч и после ее завершения реактор охлаждают и жидкую реакционную смесь извлекают и без обработки держат в атмосфере азота.

По данным газохроматографического анализа, проводимого в присутствии внутреннего стандарта, наблюдается степень превращения 9-DAME, составляющая 99,9%, селективность по отношению к продуктам гидроформилирования (сложные оксоэфиры), составляющая 71%, и отношение l/b количества метил-11-оксоундеканоата (сложный ω-оксоэфир) к сумме количеств его разветвленных изомеров, равное 55.

Пример 6: Восстановительное аминирование метил-11-оксоундеканоатв.

В автоклав объемом 250 мл, такой как использованный выше в примере 2, вводят 56 г (3,29 моля) газообразного аммиака при комнатной температуре в присутствии 30 г катализатора гидрирования на основе никеля, нанесенного на диоксид кремния-оксид алюминия (Ni-3288 E 1/16" 3F, примерно 60% Ni, продающийся продукт фирмы Engelhard De Meern B.V., NL), помещенного в специальный держатель катализатора и предварительно активированного в атмосфере водорода, как уже описано выше в примере 2 для катализатора гидрирования на основе кобальта. Давление реакторе повышают газообразным водородом до 3,8 МПа (38 бар), затем, после удаления части реакционного растворителя (МТВЕ) выпариванием в вакууме загружают 67,6 г смеси сложных оксоэфиров, полученных, как описано выше в примере 5, содержащих 26,2 мас.% (17,7 г, 82,9 ммоль) метил-11-оксоундеканоата. Также вводят 45 г МТВЕ и 4 г воды (7 мас.% в пересчете на аммиак).

После завершения загрузки раствора сложного оксоэфира в МТВЕ автоклав при перемешивании нагревают до 108°C, при этом устанавливается давление, равное 8,4 МПа (84 бар). После установления желательной температуры реакцию продолжают в течение 60 мин (1 ч), затем охлаждают и автоклав освобождают.

По данным газохроматографического анализа неочищенного продукта реакции, проводимого в присутствии внутреннего стандарта, наблюдается полное превращение метил-11-оксоундеканоата и других сложных оксоэфиров в соответствующие продукты восстановительного аминирования: из них 98% составляют сложные аминокэфиры, а продукты восстановительного аминирования и зависящего от условий амидирования

(образования аминоксидов) составляют до 2%. Насыщенные сложные эфиры после первой стадии гидроформилирования, оставшиеся в качестве побочных продуктов, частично превращаются в соответствующие насыщенные амиды.

Пример 7: Гидроформилирование метил-9-деценоата синтез-газом в толуоле

$T=100^{\circ}\text{C}$ , давление синтез-газа=4,5 МПа, молярное отношение сложный эфир/Rh=5000, молярное отношение L/Rh=16.

В автоклав объемом 500 мл, такой как использованный выше в примере 1, помещают 25 г (0,133 моля) метил-9-деценоата в 220 мл сухого толуола и раствор, содержащий 7 мг (0,0266 ммоль)  $(\text{acac})\text{Rh}(\text{CO})_2$  и 345 мг (0,425 ммоль) BiPhePhos в толуоле, полученного ранее в сухой камере, и перемешивают в атмосфере азота в течение 1 ч. Автоклав дважды заполняют синтез-газом, затем давление повышают до 4,5 МПа и при перемешивании нагревают до температуры, равной  $100^{\circ}\text{C}$ . Реакцию продолжают в течение 2 ч и после ее завершения реактор охлаждают и реакционную смесь извлекают.

По данным газохроматографического анализа, проводимого в присутствии внутреннего стандарта, наблюдается степень превращения метил-9-деценоата, составляющая 99,9%, селективность по отношению к продуктам гидроформилирования (сложные оксоэфиры), составляющая 71%, и отношение l/b количества метил-11-оксоундеканоата (сложный  $\omega$ -оксоэфир) к сумме количеств его разветвленных изомеров, равное 66.

Пример 8: Восстановительное аминирование метил-11-оксоундеканоата в присутствии воды, загрузка сложного оксоэфира в реактор, в котором давление уже повышено водородом.

В автоклав объемом 500 мл, такой как использованный выше в примере 2, помещают 88 г (5,17 моля) газообразного аммиака при комнатной температуре, в присутствии 30 г катализатора гидрирования на основе никеля, нанесенного на диоксид кремния-оксид алюминия (Ni-3288 E 1/16" 3F, примерно 60% Ni, продающийся продукт фирмы Engelhard De Meern B.V., NL), помещенного в специальный держатель катализатора и предварительно активированного в атмосфере водорода. Давление реакторе повышают газообразным водородом до 3,4 МПа (34 бар), затем, после удаления части реакционного растворителя (толуола) выпариванием в вакууме в него загружают 32 г реакционной смеси, полученной в примере 7, содержащей 57 мас.% (18,2 г, 85,1 ммоль; отношение аммиак/сложный оксоэфир=60) метил-11-оксоундеканоата, добавляют 93 г метанола и 4,7 г воды (5,3 мас.% в пересчете на аммиак).

После завершения загрузки метанольного раствора сложного оксоэфира автоклав при перемешивании нагревают до  $108^{\circ}\text{C}$ , при этом устанавливается давление, равное 8,2 МПа (82 бар). После установления желательной температуры реакцию продолжают в течение 60 мин, затем охлаждают и автоклав освобождают.

По данным газохроматографического анализа неочищенного продукта реакции, проводимого в присутствии внутреннего стандарта, наблюдается полное превращение метил-11-оксоундеканоата и других сложных оксоэфиров в соответствующие продукты

восстановительного аминирования: из них 88% составляют сложные аминоэфиры, а продукты восстановительного аминирования и зависящего от условий амидирования (образования аминокамидов) составляют до 12%. Насыщенные сложные эфиры после первой стадии гидроформилирования, оставшиеся в качестве побочных продуктов, частично превращаются в соответствующие насыщенные амиды.

Пример 9: Гидролиз метил-11-амино-ундеканоата примера 8 и очистка полученной 11-аминоундекановой кислоты.

В колбу объемом 500 мл, такую как использованная выше в примере 3, загружают 26,2 г смеси (полученных с использованием в качестве исходного вещества неочищенного продукта реакции примера 8 путем удаления части растворителя (метанола) выпариванием в вакууме) сложных аминоэфиров и аминокамидов в метаноле, содержащей 50 мас.% метил-11-аминоундеканоата и к ней добавляют примерно 300 мл воды и 40% NaOH до установления pH, равного 12. Смесь при перемешивании нагревают до температуры кипения и выдерживают при этих условиях в течение 6 ч при кипячении с обратным холодильником. После завершения гидролиза смесь охлаждают, затем значение pH повторно устанавливают равным 6 путем добавления хлористоводородной кислоты.

Наблюдается образование белого осадка, который оставляют осаждаться в холодном состоянии в течение ночи. Твердое вещество отделяют с помощью вакуумного фильтрования на воронке Бюхнера и несколько раз промывают порциями холодного ацетона.

11-Аминоундекановую кислоту (10,4 г) получают в виде очень мелкодисперсного белого твердого вещества и характеризуют путем анализа с помощью ядерного магнитного резонанса протонов и углерода-13. Температура плавления равна 180-184°C. Молярный выход в пересчете на линейный сложный аминоэфир (метил-11-аминоундеканоат) равен 85%.

В таблицах 1 и 2 приведена сводка данных для представленные выше примеров.

Также следует понимать, что в способ, описанный и проиллюстрированный в настоящем описании, можно внести дополнительные изменения и представить варианты, специально не описанные в тексте, однако их следует рассматривать в качестве очевидных вариантов настоящего изобретения в объеме прилагаемой формулы изобретения.

Таблица 1: Исследования гидроформилирования

| Пример | 9-DAME<br>(г) | 9-DAME/Rh<br>(моль/моль) | BiPhePhos/<br>Rh<br>(моль/моль) | Раство-<br>ритель | Темпера-<br>тура (°C) | Давление<br>(МПа) | Выход<br>сложного ω-<br>оксоэфира (%) | Селективность по<br>отношению к линейному<br>продукту (l/b) |
|--------|---------------|--------------------------|---------------------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|---------------------------------------|---|
| 1      | 102           | 5065                     | 16                              | MTBE              | 100                   | 5,0               | 75                                    | 53:1  |
| 4      | 25,4          | 7260                     | 8                               | метанол           | 100                   | 4,5               | 78                                    | 44:1  |
| 5      | 25,5          | 4970                     | 16                              | MTBE              | 100                   | 5,0               | 71                                    | 55:1  |
| 7      | 25            | 5000                     | 16                              | толуол            | 100                   | 4,5               | 70                                    | 66:1  |

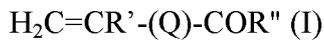
Таблица 2: Исследования восстановительного аминирования

| Пример | Субстрат (эталон)                                       | Молей<br>NH <sub>3</sub> /моль ω-<br>сложного<br>оксоэфира (-) | Вода (%)<br>ω-мас./мас.<br>пересчете<br>на NH <sub>3</sub> ) | Раство-<br>ритель | Катализатор<br>(металл,<br>нанесенный на<br>Si/Al) | Темпера-<br>тура (°C) | Давле-<br>ние<br>(МПа) | Выход<br>(1) (%) | Отношение<br>количеств сложные<br>аминоэфиры/амино-<br>амиды |
|--------|---|--|--|-------------------|--|-----------------------|------------------------|------------------|--|
| 2      | Из примера 1 (42% сложного<br>ω-оксоэфира в MTBE)       | 30   | 8  | MTBE              | Co   | 100                   | 8,9                    | 99               | 98:2   |
| 6      | Из примера 5 (26,2% ω-<br>сложного оксоэфира в<br>MTBE) | 40   | 7  | MTBE              | Ni   | 108                   | 8,4                    | 100              | 98:2   |
| 8      | Из примера 7 (57% сложного<br>ω-оксоэфира в толуоле)    | 60   | 5,3  | метанол           | Ni   | 108                   | 8,2                    | 100              | 88:12  |

(1) Выход всех продуктов восстановительного аминирования

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения  $\omega$ -аминокарбоновой кислоты или ее производного формулы (III) с использованием в качестве исходного вещества  $\omega$ -ненасыщенного карбоксильного соединения следующей формулы (I):



где: R' означает H или алифатическую углеводородную группу, возможно, замещенную с помощью от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 5, атомов углерода и более предпочтительно, H;

R'' означает OR или группу NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, предпочтительно OR, где R выбран из H, аммония, одновалентного металла M, предпочтительно щелочного металла, группы C1-C15 алкила и группы C6-C15 арила, предпочтительно C1-C5 алкила;

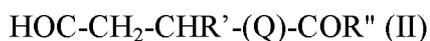
R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> независимо выбраны из H, группы C1-C15 алкила и группы C6-C15 арила, предпочтительно C1-C5 алкила;

Q означает двухвалентную, алифатическую, необязательно замещенную углеводородную группу, содержащую от 1 до 12 атомов углерода, предпочтительно от 3 до 10 атомов углерода, более предпочтительно линейную, например, линейную гептаметиленовую группу или линейную гексаметиленовую группу

и, кроме того, указанные группы R' и Q могут быть связаны друг с другом с образованием алифатической карбоциклической структуры, содержащей от 5 до 7 атомов углерода;

указанный способ включает следующие последовательные стадии:

(A): проведение реакции указанного соединения формулы (I) при условиях гидроформилирования со смесью водорода и монооксида углерода в присутствии подходящего катализатора гидроформилирования, предпочтительно на основе родия (I) и фосфиновых связующих и необязательно подходящего растворителя с получением соответствующего  $\omega$ -оксокарбоксильного производного следующей формулы (II):



где R', R'' и Q соответственно обладают значениями, указанными выше;

(B): проведение для указанного соединения формулы (II), полученного на стадии (A), предпочтительно при отсутствии промежуточных стадий очистки соединения формулы (II) от других продуктов реакции, восстановительного аминирования по реакции с водородом и аммиаком в присутствии подходящего катализатора с получением  $\omega$ -аминокарбоксильного производного формулы (III):



и его отделение от любого реакционного растворителя;

(C): необязательно проведение гидролиза указанного соединения формулы (III) с получением соответствующей  $\omega$ -аминокарбоновой кислоты, где R'' в формуле (III) означает OH.

2. Способ по п.1, где реакцию гидроформилирования на указанной стадии (A) проводят при температуре, равной от 60 до 140°C, и давлении, равном от 1,5 до 6 МПа,

предпочтительно в растворителе, выбранном из простого эфира, спирта или ароматического растворителя.

3. Способ по одному из предыдущих пунктов 1 или 2, где реакцию гидроформилирования на указанной стадии (А) проводят в присутствии катализатора, содержащего лиганд, состоящий по меньшей мере из одного фосфина, и растворимой соли или комплекса металла, выбранного из родия, кобальта, иридия и рутения, предпочтительно родия.

4. Способ по п.3, где указанный катализатор содержит комплекс родия, выбранный из  $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ,  $(\text{acac})\text{Rh}(\text{CO})_2$ ,  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  и бидентатный или полидентатный фосфин.

5. Способ по любому из предыдущих пунктов, где полученную на стадии (А) реакционную смесь переносят на стадию (В) без проведения какой-либо стадии разделения за исключением выпаривания по меньшей мере части возможного растворителя и извлечения катализатора по одной из методик, известных в литературе.

6. Способ по любому из предыдущих пунктов, где указанную стадию восстановительного аминирования (В) проводят аммиаком в присутствии водорода при температуре, равной от 30 до 200°C, предпочтительно от 50 до 150°C, и при давлении, предпочтительно равном от 3 до 15 МПа, более предпочтительно от 6 до 9 МПа.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, где указанную стадию восстановительного аминирования (В) проводят в присутствии катализатора, содержащего кобальт или никель.

8. Способ по любому из предыдущих пунктов, где на указанной стадии (В), аммиак и водород находятся в молярном отношении  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ , равном от 5 до 25.

9. Способ по любому из предыдущих пунктов, где в соединении формулы (III), полученном на стадии (В), R" означает группу -OR, где R=C1-C5 алкил, и указанную стадию гидролиза (С) проводят в водной среде в присутствии кислотного или щелочного катализатора, предпочтительно щелочного, более предпочтительно гидроксида натрия или калия.

10. Способ по любому из предыдущих пунктов, где указанное  $\omega$ -ненасыщенное карбоксильное соединение формулы (I) представляет собой сложный эфир 9-деценовой кислоты, предпочтительно 9-DAME.

11. Способ по любому из предыдущих пунктов для получения 11-аминоундекановой кислоты.

12. Смазочная композиция, содержащая базовое масло и по меньшей мере одну присадку, где указанная присадка и/или указанное базовое масло представляет собой  $\omega$ -аминокарбоновую кислоту формулы (III) по п.1 или ее производное формулы (III) по п.1, указанную  $\omega$ -аминокарбоновую кислоту формулы (III) и/или указанное ее производное формулы (III) предпочтительно получают способом, определенным выше в любом из предыдущих пунктов.

13. Смазочная композиция по п.12, где указанную  $\omega$ -аминокарбоновую кислоту или

ее производное формулы (III) получают из  $\omega$ -ненасыщенного карбоксильного соединения формулы (I), получаемого из возобновляемых источников, предпочтительно с использованием в качестве исходного вещества метил-9-деценоата (9-DAME), полученного по реакции метатезиса растительных масел и жиров, получаемых из возобновляемых источников.

14. Биосмазка по п.13, где процентное содержание углерода из возобновляемого сырья в пересчете на всю композицию равно по меньшей мере одному проценту (1%) по массе и он образован из  $\omega$ -аминокарбоновой кислоты формулы (III) или ее производного формулы (III).

15. Биосмазка по п.13 или 14, где процентное содержание углерода из возобновляемого сырья равно не менее 25 мас.% на один компонент (базовое масло и/или модификатор вязкости, и/или присадку) и он образован из  $\omega$ -аминокарбоновой кислоты формулы (III) или ее производного формулы (III).

16. Биосмазка по п.15, где указанное процентное содержание углерода из возобновляемого сырья равно не менее 50%.

17. Способ получения смазочной или биосмазочной композиции, включающий получение  $\omega$ -аминокарбоновой кислоты формулы (III) или ее производного формулы (III) способом по любому из предыдущих пунктов 1-11 и, кроме того, дополнительную стадию и последующее введение указанной  $\omega$ -аминокарбоновой кислоты, ее производного формулы (III) или другого производного одного из указанных выше в композицию, содержащую по меньшей мере одну смазочную основу (базовое масло).

По доверенности