



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2010년01월26일  
(11) 등록번호 10-0938961  
(24) 등록일자 2010년01월19일

(51) Int. Cl.  
C08G 65/327 (2006.01) C08G 65/48 (2006.01)  
C08G 63/692 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2004-7007935  
(22) 출원일자 2002년11월18일  
심사청구일자 2007년10월18일  
(85) 번역문제출일자 2004년05월25일  
(65) 공개번호 10-2004-0066845  
(43) 공개일자 2004년07월27일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2002/036919  
(87) 국제공개번호 WO 2003/046049  
국제공개일자 2003년06월05일  
(30) 우선권주장  
09/994,097 2001년11월26일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
W02001021684 A1\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
인비스타 테크놀러지스 에스.에이.알.엘.  
스위스 세인트 갈렌 (우편번호 씨에이취-9000)  
페스타로찌스트라세 2  
(72) 발명자  
라두, 노라, 에스.  
미국19350펜실베니아주 랜덴버그스토니리지로드109  
렘, 윌슨  
미국19061  
펜실베니아주부쓰윈브룩크로프트레인3781  
(74) 대리인  
김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 27 항

심사관 : 김장강

**(54) 인 함유 중합체 조성물, 및 히드로시안화, 이성질체화 및히드로포르밀화 반응에서의 그의 용도**

**(57) 요약**

본 발명은 치환된 2,2'-디히드록실-1,1'-비나프탈렌 또는 치환된 2,2'-디히드록실-1,1'-비페닐렌으로부터 유래되고, 하나 이상의 디아릴옥시포스파이트  $[-P(-O-Ar)_2]$ , 디아릴포스핀  $[-P(Ar)_2]$  및(또는) 아릴,아릴옥시포스피나이트  $[-P(Ar)(-O-Ar)]$  (여기서, 각각의 Ar은 개별적으로 페닐, 치환된 페닐, 나프틸 및 치환된 나프틸이되, 단, 동일한 인 원자에 직접적 또는 간접적으로 결합된 2개의 Ar 기는 직접 결합, 알킬리텐, 이차 또는 삼차 아민, 산소, 술폰, 술폰 및 술폰시드로부터 선택된 결합 단위에 의해 서로 결합될 수 있음)로 상기 구조의 디옥실에 포스포닐화된 인 함유 중합체 조성물에 관한 것이다. 아릴-아릴 커플링에 의한 중합은 비나프탈렌 또는 비페닐렌의 직접 산화 커플링, 방향족 공단량체를 이용한 공중합, 또는 알데히드를 이용한 공중합에 의해 달성될 수 있다. 포스포닐화는 중합 이전에 또는 이후에 수행될 수 있다. 제VIII족 금속, 및 임의로 루이스산과 조합된 인 함유 중합체 조성물은 불포화 유기 화합물의 촉매 히드로시안화, 불포화 분지 니트릴의 불포화 선형 니트릴로의 이성질체화, 및 불포화 유기 화합물의 히드로포르밀화에 특히 유용하다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

(1) 하나 이상의 하기 화학식 I의 화합물, 또는 하나 이상의 하기 화학식 II의 화합물, 또는 이들의 혼합물을 중합함으로써 중합체 전구체를 제조하는 단계;

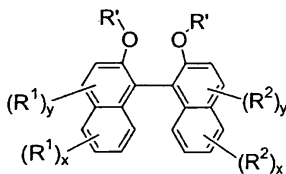
(2) R'가 히드록실 보호기일 경우, R'를 H, 또는 알칼리 금속, 또는 알칼리 토금속으로 전환시키는 단계; 및

(3) R'이 히드록실 보호기가 아닐 경우 단계 (1)의 생성물을, 또는 R'가 히드록실 보호기일 경우 단계 (1) 및 (2)의 생성물을 하나 이상의 디아릴옥시포스파이트 [-P(-O-Ar)<sub>2</sub>], 디아릴포스핀 [-P(Ar)<sub>2</sub>], 또는 아릴,아릴옥시포스피나이트 [-P(Ar)(-O-Ar)], 또는 이들의 혼합물로 포스포닐화하는 단계 (여기서, 각각의 Ar은 개별적으로 페닐 또는 나프틸이되, 단, 동일한 인 원자에 직접적 또는 간접적으로 결합된 2개의 Ar 기는 직접 결합, 알킬리덴, 이차 또는 삼차 아민, 산소, 술피드, 술폰 및 술폭시드로부터 선택된 결합 단위에 의해 서로 결합될 수 있고;

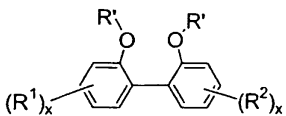
각각의 Ar은 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 분지쇄 또는 직쇄 알킬, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 시클로알킬, C<sub>6</sub> 내지 C<sub>20</sub> 아릴, 아세탈, 케탈, 시클로알콕시, 아릴옥시, 피할로알킬, 플루오르, 염소, 브롬, 포르밀, 에스테르, 히드록카르빌술폰피닐, 히드록카르빌술폰닐, 히드록카르빌카르보닐, 고리형 에테르, -OR<sup>3</sup>, -CO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, -SO<sub>3</sub>R<sup>3</sup>, -S(O)R<sup>3</sup>, -SO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, -CHO, -C(O)R<sup>3</sup> 또는 CN으로 더 치환될 수 있고; 여기서, 각각의 R<sup>3</sup>은 독립적으로 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 분지쇄 또는 직쇄 알킬 및 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 시클로알킬, 또는 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>20</sub> 아릴임)

에 의한 인 함유 중합체 조성물의 제조 방법.

<화학식 I>



<화학식 II>



상기 식들에서,

x는 0 내지 4이고;

y는 0 내지 2이고;

각각의 R'는 개별적으로 수소; 또는 알킬, 알콕시알킬, 카르보닐알킬로부터 선택된 히드록실 보호기, 또는 두 개의 R'를 함께 취하여 형성된 크라운 에테르이고;

각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 개별적으로 수소, 선형 또는 분지형 알킬, 시클로알킬, 아세탈, 케탈, 아릴, 알콕시, 시클로알콕시, 아릴옥시, 에스테르, 니트릴, 플루오르, 염소, 브롬, 피할로알킬, 히드록카르빌술폰피닐, 히드록카르빌술폰닐, 포르밀, 히드록카르빌카르보닐 및 고리형 에테르이되,

단, 2 이상의 R<sup>1</sup> 또는 2 이상의 R<sup>2</sup> 또는 하나 이상의 R<sup>1</sup> 및 하나 이상의 R<sup>2</sup>는 서로 반응하여 하나 이상의 화학식 I로 나타내어지는 치환된 2,2'-디히드록실-1,1'-비나프탈렌, 또는 화학식 II로 나타내어지는 치환된 2,2'-디히

트록실-1,1'-비페닐렌, 또는 이들의 혼합물의 아릴-아릴 커플링을 생성할 수 있고;

상기 아릴-아릴 커플링은

- i. 하나 이상의 화학식 I의 화합물, 또는 하나 이상의 화학식 II의 화합물, 또는 이들의 혼합물을 결합하는 탄소-탄소 결합을 형성하는 중합; 또는
- ii. 하나 이상의 화학식 I의 화합물, 또는 하나 이상의 화학식 II의 화합물, 또는 이들의 혼합물과 반응할 수 있는, 하나 이상의 R<sup>1</sup> 및 하나 이상의 R<sup>2</sup>를 갖는 아릴 공단량체의 존재 하에서 하나 이상의 화학식 I의 화합물, 또는 하나 이상의 화학식 II의 화합물, 또는 이들의 혼합물의 공중합 (단, 화학식 I의 화합물은 단 하나의 에스테르기를 가질 수 있음); 또는
- iii. 하나 이상의 디알킬화 또는 디벤질화 또는 디아실화 공단량체의 존재 하에서 프리델-크라프트스 (Friedel-Crafts) 반응에 의한 하나 이상의 화학식 I의 화합물, 또는 하나 이상의 화학식 II의 화합물, 또는 이들의 혼합물의 공중합; 또는
- iv. 하나 이상의 화학식 II의 화합물과 알데히드와의 공중합에 의해 달성된다.

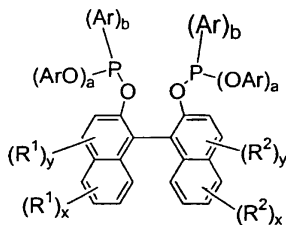
**청구항 2**

제1항에 따라 제조된 인 함유 중합체 조성물.

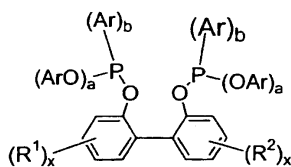
**청구항 3**

하기 화학식 III으로 나타내어지는 하나 이상의 치환된 포스포닐화 2,2'-디히드록실-1,1'-비나프탈렌 (단, 상기 화합물은 단 하나의 에스테르기를 함유함), 또는 하기 화학식 IV로 나타내어지는 하나 이상의 치환된 포스포닐화 2,2'-디히드록실-1,1'-비페닐렌, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 조성물을 2 이상의 보론산 작용기, 디히드록시 아릴 가교기, 또는 디아민 아릴 가교기, 또는 이들의 조합을 함유하는 아릴 공단량체와 공중합하여 아릴-아릴 커플링을 수행하고 포스파이트 함유 중합체를 제조하는 것에 의한, 인 함유 중합체 조성물의 제조 방법.

<화학식 III>



<화학식 IV>



상기 식들에서,

x는 0 내지 4이고;

y는 0 내지 2이고;

a 및 b는 개별적으로 0, 1, 또는 2이되, 단 a+b = 2이고;

각각의 Ar은 개별적으로 페닐 또는 나프틸이되, 단 동일한 인 원자에 직접적 또는 간접적으로 결합된 2개의 Ar기는 직접 결합, 알킬리덴, 이차 또는 삼차 아민, 산소, 술피드, 술폰 및 술폭시드로부터 선택된 결합 단위에

의해 서로 결합될 수 있고;

각각의 Ar은 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 분지쇄 또는 직쇄 알킬, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 시클로알킬, C<sub>6</sub> 내지 C<sub>20</sub> 아릴, 아세탈, 케탈, 시클로알콕시, 아릴옥시, 피할로알킬, 플루오르, 염소, 브롬, 포르밀, 에스테르, 히드로카르빌술피닐, 히드로카르빌술포닐, 히드로카르빌카르보닐, 고리형 에테르, -OR<sup>3</sup>, -CO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, -SO<sub>3</sub>R<sup>3</sup>, -S(O)R<sup>3</sup>, -SO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, -CHO, -C(O)R<sup>3</sup> 및 CN으로 더 치환될 수 있고; 여기서, 각각의 R<sup>3</sup>은 독립적으로 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 분지쇄 또는 직쇄 알킬 및 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 시클로알킬, 또는 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>20</sub> 아릴이고;

각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 개별적으로 수소, 선형 또는 분지형 알킬, 시클로알킬, 아세탈, 케탈, 아릴, 알콕시, 시클로알콕시, 아릴옥시, 에스테르, 아민, 보론산, 보로닉 에스테르, 니트릴, 플루오르, 염소, 브롬, 피할로알킬, 히드로카르빌술피닐, 히드로카르빌술포닐, 포르밀, 히드로카르빌카르보닐 또는 고리형 에테르이되,

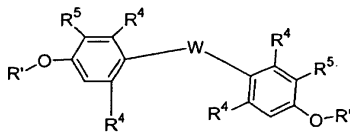
단, 2 이상의 R<sup>1</sup> 또는 2 이상의 R<sup>2</sup> 또는 하나 이상의 R<sup>1</sup> 및 하나 이상의 R<sup>2</sup>는 서로 반응하여 하나 이상의 화학식 III으로 나타내어지는 치환된 포스포닐화 2,2'-디히드록실-1,1'-비나프탈렌, 또는 화학식 IV로 나타내어지는 치환된 2,2'-디히드록실-1,1'-비페닐렌, 또는 이들의 혼합물의 아릴-아릴 커플링을 생성할 수 있다.

**청구항 4**

제3항에 따라 제조된 인 함유 중합체 조성물.

**청구항 5**

(1) 하기 구조를 갖는 단량체를 아릴-아릴 산화 커플링시키는 단계; 및



(상기 식에서,

W는 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 아릴렌, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬렌 및 시클로알킬렌으로부터 선택되고;

각각의 R<sup>1</sup>는 개별적으로 수소; 또는 알킬, 알콕시알킬, 카르보닐알킬로부터 선택되나 이에 제한되지 않는 히드록실 보호기, 또는 두 개의 R<sup>1</sup>를 함께 취하여 형성된 크라운 에테르이고;

각각의 R<sup>4</sup>는 독립적으로 H, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 분지쇄 또는 직쇄 알킬, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 시클로알킬 또는 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>20</sub> 아릴이고;

각각의 R<sup>5</sup>는 독립적으로 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 분지쇄 또는 직쇄 알킬, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 시클로알킬 또는 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>20</sub> 아릴임)

(2) 디아릴옥시포스파이트 [-P(-O-Ar)<sub>2</sub>], 디아릴포스핀 [-P(Ar)<sub>2</sub>], 아릴,아릴옥시포스피나이트 [-P(Ar)(-O-Ar)], 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 R<sup>1</sup>를 전환시키는 단계 (여기서, 각각의 Ar은 개별적으로 페닐, 치환된 페닐, 나프틸 또는 치환된 나프틸이되, 단, 동일한 인 원자에 직접적 또는 간접적으로 결합된 2개의 Ar 기는 직접 결합, 알킬리덴, 이차 또는 삼차 아민, 산소, 술피드, 술폰 및 술폭시드로부터 선택된 결합 단위에 의해 서로 결합될 수 있고; 각각의 Ar은 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 분지쇄 또는 직쇄 알킬, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 시클로알킬, C<sub>6</sub> 내지 C<sub>20</sub> 아릴, 아세탈, 케탈, 시클로알콕시, 아릴옥시, 피할로알킬, 플루오르, 염소, 브롬, 포르밀, 에스테르, 히드로카르빌술피닐, 히드로카르빌술포닐, 히드로카르빌카르보닐, 고리형 에테르, -OR<sup>3</sup>, -CO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, -SO<sub>3</sub>R<sup>3</sup>, -S(O)R<sup>3</sup>, -SO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, -CHO, -C(O)R<sup>3</sup> 또는 CN으로 더 치환될 수 있고; 여기서, 각각의 R<sup>3</sup>은 독립적으로 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 분지쇄 또는 직쇄 알킬 및 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 시클로알킬, 또는 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>20</sub> 아릴임)

에 의한 인 함유 중합체 조성물의 제조 방법.

**청구항 6**

제5항에 따라 제조된 인 함유 중합체 조성물.

**청구항 7**

제2항, 제4항 및 제6항 중 어느 한 항의 인 함유 중합체 조성물 하나 이상 및 제VIII족 금속 하나 이상을 포함하는 촉매 조성물.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 제VIII족 금속이 니켈, 팔라듐, 코발트인 촉매 조성물.

**청구항 9**

제7항에 있어서, 제VIII족 금속이 로듐, 이리듐 및 백금인 촉매 조성물.

**청구항 10**

제8항에 있어서, 제VIII족 금속이 니켈인 촉매 조성물.

**청구항 11**

제8항 또는 제10항에 있어서, 루이스산을 더 포함하는 촉매 조성물.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 루이스산이  $ZnBr_2$ ,  $ZnI_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $ZnSO_4$ ,  $CuCl_2$ ,  $CuCl$ ,  $Cu(O_3SCF_3)_2$ ,  $CoCl_2$ ,  $CoI_2$ ,  $FeI_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $FeCl_2$ ,  $FeCl_2(THF)_2$ ,  $TiCl_4(THF)_2$ ,  $TiCl_2$ ,  $ClTi(OiPr)_2$ ,  $MnCl_2$ ,  $ScCl_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $(C_8H_{17})AlCl_2$ ,  $(C_8H_{17})_2AlCl$ , (이소- $C_4H_9$ ) $_2AlCl$ ,  $Ph_2AlCl$ ,  $PhAlCl_2$ ,  $ReCl_5$ ,  $ZrCl_4$ ,  $NbCl_5$ ,  $VCl_3$ ,  $CrCl_2$ ,  $MoCl_5$ ,  $YCl_3$ ,  $CdCl_2$ ,  $LaCl_3$ ,  $Er(O_3SCF_3)_3$ ,  $Yb(O_2CCF_3)_3$ ,  $SmCl_3$ ,  $B(C_6H_5)_3$ ,  $(C_6H_5)_3SnX$  (여기서, X는  $CF_3SO_3$ ,  $CH_3C_6H_5SO_3$ , 또는  $(C_6H_5)_3BCN$ 임),  $B(C_6H_5)_3$  및  $TaCl_5$ 로 구성된 군으로부터 선택된 것인 촉매 조성물.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 루이스산이 염화아연 또는 염화철인 촉매 조성물.

**청구항 14**

제2항, 제4항 및 제6항 중 어느 한 항의 조성물 하나 이상 및 제VIII족 금속 하나 이상을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에서 불포화 유기 화합물을 HCN과 접촉시키는 것을 포함하는 히드로시안화 방법.

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

제14항에 있어서, 제VIII족 금속이 니켈, 팔라듐 또는 코발트인 히드로시안화 방법.

**청구항 18**

제17항에 있어서, 불포화 유기 화합물이 3-펜텐니트릴 또는 4-펜텐니트릴이고, 제VIII족 금속이 니켈인 히드로시안화 방법.

**청구항 19**

제18항에 있어서, HCN이 20 ppm 미만의 이산화황, 40 ppm 미만의 황산, 20 ppm 미만의 시안, 10 ppm 미만의 에폭시드, 20 ppm 미만의 아크릴로니트릴 및 100 ppm 미만의 퍼옥시드를 함유하고, 펜텐니트릴이 100 ppm 미만의 퍼옥시드를 함유하는 것인 히드로시안화 방법.

**청구항 20**

제19항에 있어서, 제VIII족 금속이 니켈이고, 불포화 유기 화합물이 1,3-부타디엔인 히드로시안화 방법.

**청구항 21**

제20항에 있어서, HCN이 20 ppm 미만의 이산화황, 40 ppm 미만의 황산, 20 ppm 미만의 시안, 10 ppm 미만의 에폭시드, 20 ppm 미만의 아크릴로니트릴 및 100 ppm 미만의 퍼옥시드를 함유하고, 1,3-부타디엔이 5 ppm 미만의 t-부틸 카테콜, 500 ppm 미만의 비닐시클로헥센 및 100 ppm 미만의 퍼옥시드를 함유하는 것인 히드로시안화 방법.

**청구항 22**

제2항, 제4항 및 제6항 중 어느 한 항의 조성물 하나 이상 및 제VIII족 금속 하나 이상을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에서 불포화 유기 화합물을 CO 및 H<sub>2</sub>와 접촉시키는 것을 포함하는 히드로포르밀화 방법.

**청구항 23**

제22항에 있어서, 제VIII족 금속이 로듐, 이리듐 또는 백금인 히드로포르밀화 방법.

**청구항 24**

제23항에 있어서, 불포화 유기 화합물이 3-펜텐니트릴, 3-펜텐산, 3-펜텐알, 알릴 알코올 및 알킬 3-펜텐노에이트 또는 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 것인 히드로포르밀화 방법.

**청구항 25**

제24항에 있어서, 불포화 유기 화합물이 100 ppm 미만의 퍼옥시드를 함유하고, 제VIII족 금속이 로듐인 히드로포르밀화 방법.

**청구항 26**

제2항, 제4항 및 제6항 중 어느 한 항의 조성물 하나 이상 및 제VIII족 금속 하나 이상을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에서 불포화 유기 니트릴 화합물을 반응시키는 것을 포함하는 이성질체화 방법.

**청구항 27**

제26항에 있어서, 제VIII족 금속이 니켈, 팔라듐 또는 코발트인 이성질체화 방법.

**청구항 28**

제27항에 있어서, 불포화 유기 니트릴 화합물이 2-메틸-3-부텐니트릴이고, 제VIII족 금속이 니켈인 이성질체화 방법.

**청구항 29**

제28항에 있어서, 2-메틸-3-부텐니트릴이 100 ppm 미만의 퍼옥시드를 함유하는 것인 이성질체화 방법.

**명세서**

**기술분야**

<1> 본 발명은 인 함유 리간드 중합체 조성물의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 리간드 중합체의 존재 하에서 제VIII족 금속을 포함하는 촉매 조성물, 및 히드로시안화, 이성질체화, 및 히드로포르밀화 반응에

서 이러한 촉매의 용도에 관한 것이다.

<2> 관련 분야에 대한 설명

- <3> 인 기재 리간드는 일반적으로 촉매 반응에서 상업적으로 중요한 수많은 화학 변형에 이용되는 것으로 공지되어 있다. 촉매 반응에서 흔히 이용되는 인 기재 리간드로는 포스핀, 포스피나이트, 포스포나이트 및 포스파이트를 들 수 있다. 한자리 인 리간드, 예를 들어 모노포스핀 및 모노포스파이트 리간드는 일반적으로 전이 금속에 대한 전자 공여체로서 작용하는 단일 인 원자를 함유하는 화합물이다. 두자리 인 리간드, 예를 들어 비스포스핀, 비스포스피나이트, 비스포스포나이트, 비스포스파이트, 및 비스(인) 리간드는 일반적으로 2개의 인 전자 공여체 원자를 함유하며, 전형적으로 전이 금속과 고리형 킬레이트 구조체를 형성한다.
- <4> 인 리간드를 이용하는 산업상 특히 중요한 두가지 촉매 반응은 올레핀 히드로시안화 반응, 및 분지형 니트릴에서 선형 니트릴로의 이성질체화 반응이다. 포스파이트 및 포스피나이트 리간드가 상기 두 반응에 대해 특히 양호한 리간드이다. 한자리 포스파이트 리간드와의 전이 금속 착물을 이용한 에틸렌성 불포화 화합물 (올레핀)의 히드로시안화는 선형 기술에서 널리 기록되어 있다. 예를 들어, 미국 특허 제3,496,215호, 제3,631,191호, 제3,655,723호, 제3,766,237호 및 제5,543,536호를 참조한다. 두자리 포스파이트 리간드 또한 활성화된 에틸렌성 불포화 화합물의 히드로시안화에 특히 유용한 리간드인 것으로 밝혀졌다. 예를 들어, 문헌 [J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1991, 1292]; [J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1991, 803]; PCT 특허 출원 WO 9303839호, 및 미국 특허 제5,512,696호, 제5,723,641호 및 제5,688,986호를 참조한다. 두자리 포스피나이트 및 포스포나이트 리간드는 미국 특허 제5,817,850호, 제5,523,453호 및 제5,693,843호, 및 PCT 특허 출원 WO 9964155호, WO 9913983호, WO 9946044호 및 WO 9843935호에 기재되어 있다.
- <5> 히드로포르밀화는 인 함유 리간드로 제조된 촉매를 이용하는 산업상 중요한 또다른 공정이다. 이를 위해 디포스핀을 비롯한 포스핀 리간드를 사용하는 것은 공지되어 있다. 포스파이트 리간드로 제조된 촉매를 사용하는 것 또한 공지되어 있다. 이러한 촉매는 보통 제VIII족 금속을 함유한다. 예를 들어, 미국 특허 제5,235,113호를 참조한다.
- <6> 상업적으로 성공적인 공정을 위해서는 리간드 및 촉매를 회수하는 것이 중요하다. 촉매 및 리간드로부터 생성물(들)을 제거하는 전형적인 분리 절차는 비혼화성 용매를 이용한 추출 또는 증류와 관련있다. 보통 촉매 및 리간드를 정량적으로 회수하기는 어렵다. 예를 들어, 비휘발성 촉매로부터 휘발성 생성물을 증류하면, 촉매의 열분해가 일어난다. 유사하게, 추출로 인해 촉매가 생성물상으로 일부 손실된다. 추출하는 경우, 생성물상에서 리간드 및 촉매가 용해되기 어렵도록 이들의 용해도를 선택 및(또는) 제어할 수 있을 것이다. 대개 이들 리간드 및 금속은 매우 고가여서, 상업적으로 이용가능한 공정을 위해 이러한 손실을 최소화시키는 것이 중요하다.
- <7> 촉매 및 생성물 분리의 문제점을 해결하기 위한 한 방법은, 촉매를 불용성 지지체에 부착시키는 것이다. 이러한 접근법의 예는 이미 기재되었으며, 이 주제에 대해서는 일반적으로 문헌 ["Supported Metal Complexes", D. Reidel Publishing, 1985], [Acta Polymer., 1996, 47, 1], ["Comprehensive Organometallic Chemistry", Pergamon Press, 1982, Chapter 55], [J. Mol. Catal. A, 1995, 104, 17] 및 [Macromol. Symp., 1994, 80, 241]을 참조할 수 있다. 구체적으로, 이들 문헌에는 고체 지지체에 부착된 모노포스핀 및 모노포스파이트 리간드가 기재되어 있다. 예를 들어, 미국 특허 제5,432,289호 및 제5,990,318호, 문헌 [J. Mol. Catal. A, 1996, 112, 217], [J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1996, 653], [J. Org. Chem., 1998, 63, 3137], [Spec. Chem., 1998, 18, 224] 및 PCT 특허 출원 WO 9812202호에 기재된 바와 같이, 비스포스핀 리간드 또한 고체 지지체에 부착시켜 촉매 반응을 위해 사용하였다. PCT 특허 출원 WO 9906146호 및 WO 9962855호에는 각각 히드로시안화 및 히드로포르밀화 반응에서 지지된 인 리간드를 사용하는 것을 개시하였다. 또한, 미국 특허 제6,121,184호에 기재된 바와 같이 비스포스파이트 리간드를 고체 지지체에 그래프팅하였다. 이들 선형 기술의 예에서 고체 지지체는 천연의 유기성 (예를 들어, 중합체 수지) 또는 무기성일 수 있다.
- <8> 중합체에 지지된 여러자리 인 리간드는 미국 특허 제4,769,498호 및 제4,668,651호, PCT 특허 출원 WO 9303839호 및 WO 9906146호, 및 유럽 특허 출원 EP 0864577 A2호 및 EP 0877029 A2호에 기재된 바와 같이 당업계에서 공지된 다양한 방법에 의해 제조할 수 있다. 선형 기술에는 펜던트기로서 여러자리 인 리간드를 함유하는 측쇄 중합체가 개시되어 있다.
- <9> 반응 생성물로부터 촉매를 분리하는 문제점을 해결하기 위한 또다른 방법은, 인 함유 리간드와 다른 비리간드 단량체를 공중합시켜 불용성 인 함유 리간드를 생성하는 것이다. 이와 같이 중합체에 고정된 포스핀 리간드의

예는 문헌 [J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 6217] 및 [J. Org. Chem., 1986, 51, 4189]에 기재되어 있다. 또한, 중합체에 고정된 포스핀-포스파이트 리간드 및 히드로포르밀화 촉매 반응에서 그의 용도는 최근 문헌 [Bull. Chem. Soc. Jpn., 1999, 72, 1911], [J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 4051] 및 유럽 특허 출원 EP 0864577호에 기재되어 있다.

<10> 발명의 간단한 요약

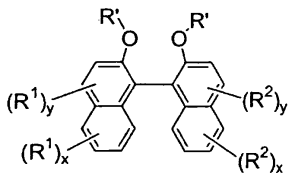
<11> 본 발명의 제1 측면은

<12> 1. 하나 이상의 하기 화학식 I의 화합물 및(또는) 하나 이상의 하기 화학식 II의 화합물을 포함하는 조성물을 중합함으로써 중합체 전구체를 제조하는 단계;

<13> 2. R'가 히드록실 보호기일 경우, R'를 H, 또는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속으로 전환시키는 단계; 및

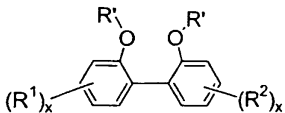
<14> 3. R'이 히드록실 보호기가 아닐 경우 단계 (1)의 생성물을, 또는 R'가 히드록실 보호기일 경우 단계 (1) 및 (2)의 생성물을 하나 이상의 디아릴옥시포스파이트  $[-P(-O-Ar)_2]$ , 디아릴포스핀  $[-P(Ar)_2]$  및(또는) 아릴,아릴 옥시포스피나이트  $[-P(Ar)(-O-Ar)]$ 로 포스포닐화하는 단계 (여기서, 각각의 Ar은 개별적으로 페닐, 치환된 페닐, 나프틸 또는 치환된 나프틸이되, 단, 동일한 인 원자에 직접적 또는 간접적으로 결합된 2개의 Ar 기는 직접 결합, 알킬리덴, 이차 또는 삼차 아민, 산소, 술폰, 술폰 및 술폰시드로부터 선택된 결합 단위에 의해 서로 결합될 수 있음)에 의한 인 함유 중합체 조성물의 제조 방법을 제공한다.

### 화학식 I



<15>

### 화학식 II



<16>

<17> 상기 식들에서,

<18> x는 0 내지 4이고;

<19> y는 0 내지 2이고;

<20> 각각의 R'는 개별적으로 수소; 또는 알킬 (즉, CH<sub>3</sub>-), 알콕시알킬 (즉, CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>-), 카르보닐알킬 (즉, CH<sub>3</sub>-C(O)-)로부터 선택된 히드록실 보호기, 및 두 개의 R'를 함께 취하여 형성된 크라운 에테르이고;

<21> 각각의 R<sup>1</sup> 및 각각의 R<sup>2</sup>는 개별적으로 수소, 선형 또는 분지형 알킬, 시클로알킬, 아세탈, 케탈, 아릴, 알콕시, 시클로알콕시, 아릴옥시, 에스테르, 니트릴, 플루오르, 염소, 브롬, 퍼할로알킬, 히드로카르빌술폰피닐, 히드로카르빌술폰피닐, 포르밀, 히드로카르빌카르보닐 및 고리형 에테르이되,

<22> 단, 2 이상의 R<sup>1</sup> 또는 2 이상의 R<sup>2</sup> 또는 하나 이상의 R<sup>1</sup> 및 하나 이상의 R<sup>2</sup>는 서로 반응하여 화학식 I로 나타내어지는 치환된 2,2'-디히드록실-1,1'-비나프탈렌 및(또는) 화학식 II로 나타내어지는 치환된 2,2'-디히드록실-1,1'-비페닐렌 하나 이상의 아릴-아릴 커플링을 생성할 수 있고;

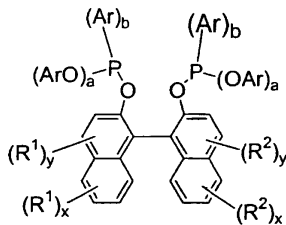
<23> 상기 아릴-아릴 커플링은

<24> (i) 하나 이상의 화학식 I의 화합물 및(또는) 하나 이상의 화학식 II의 화합물을 결합하는 탄소-탄소 결합을 형

성하는, 하나 이상의 화학식 I의 화합물 및(또는) 하나 이상의 화학식 II의 화합물을 포함하는 화합물의 중합;  
또는

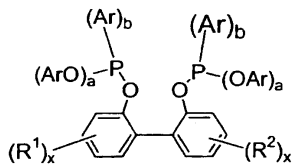
- <25> (ii) 하나 이상의 화학식 I의 화합물 및(또는) 하나 이상의 화학식 II의 화합물과 반응할 수 있는 하나 이상의 R<sup>1</sup> 및 하나 이상의 R<sup>2</sup>를 갖는 아릴 공단량체의 존재 하에서 하나 이상의 화학식 I의 화합물 및(또는) 하나 이상의 화학식 II의 화합물을 포함하는 조성물의 공중합; 또는
- <26> (iii) 하나 이상의 디알킬화 또는 디벤질화 또는 디아실화 공단량체의 존재 하에서 프리델-크라프츠 (Friedel-Crafts) 반응에 의한 하나 이상의 화학식 I의 화합물 및(또는) 하나 이상의 화학식 II의 화합물을 포함하는 조성물의 공중합; 또는
- <27> (iv) 하나 이상의 화학식 II의 화합물과 알데히드와의 공중합에 의해 달성된다.
- <28> 본 발명의 제2 측면은 제1 측면에 기재된 바와 같이 제조된 인 함유 중합체 조성물을 제공한다.
- <29> 본 발명의 제3 측면은 하기 화학식 III으로 나타내어지는 하나 이상의 치환된 포스포닐화 2,2'-디히드록실-1,1'-비나프탈렌 및(또는) 하기 화학식 IV로 나타내어지는 하나 이상의 치환된 포스포닐화 2,2'-디히드록실-1,1'-비페닐렌을 포함하는 조성물의 중합에 의한, 인 함유 중합체 조성물의 제조 방법을 제공한다.

**화학식 III**



<30>

**화학식 IV**



<31>

<32> 상기 식들에서,

<33> x는 0 내지 4이고;

<34> y는 0 내지 2이고;

<35> a 및 b는 개별적으로 0, 1, 또는 2이되, 단 a+b = 2이고;

<36> 각각의 Ar은 개별적으로 페닐 또는 나프틸이되, 단 동일한 인 원자에 직접적 또는 간접적으로 결합된 2개의 Ar기는 직접 결합, 알킬리덴, 이차 또는 삼차 아민, 산소, 술폰, 술폰 및 술폰시드로부터 선택된 결합 단위에 의해 서로 결합될 수 있고;

<37> 각각의 Ar은 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 분지쇄 또는 직쇄 알킬, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 시클로알킬, C<sub>6</sub> 내지 C<sub>20</sub> 아릴, 아세탈, 케탈, 시클로알콕시, 아릴옥시, 포르밀, 에스테르, 플루오르, 염소, 브롬, 퍼할로알킬, 히드로카르빌술폰, 히드로카르빌술폰, 히드로카르빌카르보닐, 고리형 에테르이고;

<38> 각각의 R<sup>1</sup> 및 각각의 R<sup>2</sup>는 개별적으로 수소, 선형 또는 분지형 알킬, 시클로알킬, 아세탈, 케탈, 아릴, 알콕시, 시클로알콕시, 아릴옥시, 에스테르, 아민, 보론산, 보로닉 에스테르, 니트릴, 플루오르, 염소, 브롬, 퍼할로알킬, 히드로카르빌술폰, 히드로카르빌카르보닐 또는 고리형 에테르이되,

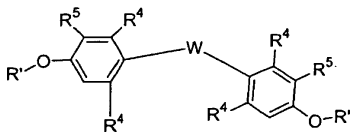
<39> 단, 2 이상의  $R^1$  기 또는 2 이상의  $R^2$  기 또는 하나 이상의  $R^1$  기 및 하나 이상의  $R^2$  기는 서로 반응하여 하나 이상의 화학식 III으로 나타내어지는 화합물 및(또는) 하나 이상의 화학식 IV로 나타내어지는 화합물의 아릴-아릴 커플링을 생성할 수 있고;

<40> 상기 아릴-아릴 커플링은 2 이상의 할로겐기를 함유하는 화학식 III 및(또는) 화학식 IV의 인 함유 화합물을 포함하는 조성물을 2 이상의 보론산 작용기, 디히드록시 아릴 가교기 및(또는) 디아민 아릴 가교기를 함유하는 아릴 공단량체와 공중합하여 아릴-아릴 커플링을 수행하고 포스파이트 함유 중합체를 제조하는 것에 의해 달성된다.

<41> 본 발명의 제4 측면은 제3 측면에 기재된 바와 같이 제조된 인 함유 중합체 조성물을 제공한다.

<42> 본 발명의 제5 측면은

<43> 1. 하기 구조를 갖는 단량체를 아릴-아릴 산화 커플링시키는 단계;



<44>

<45> (상기 식에서,

<46> W는  $C_6-C_{20}$  아릴렌,  $C_1-C_{20}$  알킬렌 또는  $C_1-C_{20}$  시클로알킬렌이고;

<47> 각각의  $R'$ 는 개별적으로 수소; 또는 알킬, 알콕시알킬, 카르보닐알킬로부터 선택되나 이에 제한되지 않는 히드록실 보호기, 또는 두 개의  $R'$ 를 함께 취하여 형성된 크라운 에테르이고;

<48> 각각의  $R^4$ 는 독립적으로 H,  $C_1$  내지  $C_{20}$  분지쇄 또는 직쇄 알킬,  $C_1$  내지  $C_{20}$  시클로알킬 또는  $C_6$  내지  $C_{20}$  아릴이고;

<49> 각각의  $R^5$ 는 독립적으로  $C_1$  내지  $C_{20}$  분지쇄 또는 직쇄 알킬,  $C_1$  내지  $C_{20}$  시클로알킬 또는  $C_6$  내지  $C_{20}$  아릴임)

<50> 2.  $R'$ 가 히드록실 보호기일 경우,  $R'$ 를 H 또는 알칼리 금속, 또는 알칼리 토금속으로 전환시키는 단계; 및

<51> 3.  $R'$ 이 히드록실 보호기가 아닐 경우 단계 (1)의 생성물을, 또는  $R'$ 가 히드록실 보호기일 경우 단계 (1) 및 (2)의 생성물을 하나 이상의 디아릴옥시포스파이트  $[-P(-O-Ar)_2]$ , 디아릴포스핀  $[-P(Ar)_2]$  및(또는) 아릴,아릴 옥시포스피나이트  $[-P(Ar)(-O-Ar)]$ 로 포스포닐화하는 단계 (여기서, 각각의 Ar은 개별적으로 페닐, 치환된 페닐, 나프틸 또는 치환된 나프틸이되, 단, 동일한 인 원자에 직접적 또는 간접적으로 결합된 2개의 Ar 기는 직접 결합, 알킬리덴, 이차 또는 삼차 아민, 산소, 술피드, 술폰 및 술폰시드로부터 선택된 결합 단위에 의해 서로 결합될 수 있음)에 의한 인 함유 중합체 조성물의 제조 방법을 제공한다.

<52> 본 발명의 제6 측면은 제5 측면에 기재된 바와 같이 제조된 인 함유 중합체 조성물을 제공한다.

<53> 본 발명의 제7 측면은 상기 기재된 바와 같이 제조된 인 함유 중합체 조성물 하나 이상 및 제VIII족 금속 하나 이상을 포함하는 촉매를 제공한다.

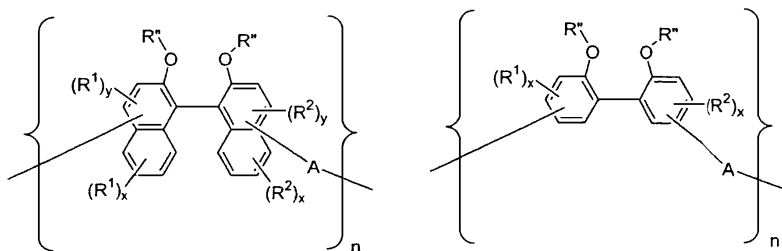
<54> 본 발명의 제8 측면은 루이스산이 있거나 없이 인 함유 중합체 조성물 및 제VIII족 금속의 존재 하에서 불포화 유기 화합물을 HCN과 반응시키는 것을 포함하는 히드로시안화 방법을 위한 제7 측면으로부터의 촉매 조성물의 용도를 제공한다.

<55> 본 발명의 제9 측면은 중합체 인 함유 두자리 리간드 조성물 및 제VIII족 금속의 존재 하에서 불포화 유기 니트릴 화합물을 반응시키는 것을 포함하는 이성질체화 방법을 위한 제7 측면으로부터의 촉매 조성물의 용도를 제공한다.

<56> 본 발명의 제10 측면은 인 함유 두자리 리간드 조성물 및 제VIII족 금속의 존재 하에서 불포화 유기 화합물을 CO 및  $H_2$ 와 반응시키는 것을 포함하는 히드로포르밀화 방법을 위한 제7 측면으로부터의 촉매 조성물의 용도를 제공한다.

**발명의 상세한 설명**

- <57> 본 발명의 인 함유 조성물은 3가 인 원자의 각각의 쌍이 단일 제VIII족 금속 원자에 동시에 배위적으로 결합하는데 잠재적으로 이용가능하기 때문에, 즉 인 원자가 생성된 금속 착물의 동일한 금속 원자에 전자 공여체를 제공하기 때문에, 두자리 리간드의 군에 속하는 것으로 볼 수 있다.
- <58> 중합체 조성물의 두자리 리간드 부분을 포함하는 3가 인 원자의 쌍은 3개의 인 대 산소 결합 (즉, 포스파이트 구조), 1개의 인 대 산소 결합 및 2개의 인 대 탄소 결합 (즉, 포스피나이트 구조), 또는 2개의 인 대 산소 결합 및 1개의 인 대 탄소 결합 (즉, 포스포나이트 구조)를 포함하는 것을 특징으로 한다. 각각의 경우에, 인 대 산소 결합 중 하나는 2,2'-디히드록실-1,1'-비나프탈렌 또는 2,2'-디히드록실-1,1'-비페닐렌 구조의 히드록실기의 산소와 회합된다. 3가 인과 회합된 2개의 다른 결합은 한 쌍의 인 대 아릴 탄소 결합, 한 쌍의 인 대 아릴옥시 산소 결합, 또는 1개의 인 대 아릴 탄소 결합 및 1개의 인 대 아릴옥시 산소 결합을 포함한다. 각각의 아릴 (Ar) 또는 아릴옥시 (-O-Ar)는 독립적으로 페닐, 나프틸, 치환된 페닐 또는 치환된 나프틸이다. 임의의 개별 3가 인에 대해, 한 쌍의 아릴 또는 아릴옥시는 직접적으로 또는 결합 단위를 통해 임의로 서로 결합될 수 있다.
- <59> 본 발명의 제1 측면은 화학식 I의 화합물 및(또는) 화학식 II의 화합물을 아릴-아릴 커플링하여 히드록실화된 비아릴을 제조하는 것에 의한 인 함유 두자리 리간드 중합체 조성물을 제공한다. 그 후 상기 중합체의 포스포닐화는 두자리 인 함유 중합체 조성물을 제공할 것이다.
- <60> 중합체 골격은 개념적으로 하기와 같이 나타내어질 수 있다.



- <61>
- <62> 상기 식들에서,
- <63> n은 달성되는 평균 중합도를 나타내는 임의의 수이고;
- <64> A는 직접 아릴 대 아릴 화학 결합, 다리 아릴 단위 또는 알킬리덴이고;
- <65> R<sup>n</sup>는 수소, 히드록실 보호기, 디아릴포스포닐, 디아릴옥시포스포닐 또는 아릴,아릴옥시포스포닐이고;
- <66> R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 상기 정의된 바와 같고, x 및 y의 값은 상기 정의된 값 미만이고 A 부착체의 수에 의해 적절하게 감소된다. 중합체는 이어서 포스포닐화되어 인 함유 중합체 조성물을 생성한다.
- <67> 본 발명에 따른 아릴-아릴 커플링 반응으로부터 유래된 실제의 중합체 구조는 상기 구조적 표시에 문자적으로 예시된 것보다 훨씬 더 복잡할 수 있음을 인지하여야 한다. 예를 들어, 다중 커플링이 단일 아릴에서 일어날 경우, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 고리 치환의 선택은 (특히 커플링된 아릴 부위에서 수소 또는 다른 작용기의 수 및 위치는) 중합체 분지의 가능성을 비롯하여, 중합에 영향을 줄 것이다. 더욱이, 3 작용기 공단량체의 사용은 중합체 분지를 또한 생성할 것으로 생각된다. R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>에 따라 다양할 수 있는 화학식 I, II, III 및(또는) IV의 화합물의 혼합물의 사용 및 다른 공단량체의 임의의 사용은 생성될 수 있는 다양한 종류의 공중합체를 더 복잡하게 한다. 따라서, 상기 생성된 중합체 골격의 구조적 표시는 이러한 구조적 변형을 포함하는 것으로 적절하게 해석되어야 한다.
- <68> 상기 중합체를 포스포닐화하면 두자리 인 함유 조성물이 생성될 것이다. 디아릴옥시 포스포로클로리다이트, CIP(-O-Ar)<sub>2</sub>를 히드록실화된 비아릴을 함유하는 중합체와 접촉시키면 두자리 포스파이트를 함유한 중합체가 생성될 것이다. 염기의 존재 하에서 아릴옥시 포스포로클로리다이트 [Cl<sub>2</sub>P(-O-Ar)]와 히드록실화 비아릴을 함유하는 중합체를 반응시키면 한자리 포스파이트를 함유하는 중합체가 생성될 것이다. 바람직한 염기는 트리알킬아

민과 같은 유기 염기이다. 염기의 존재 하에서 디아틸클로로포스핀을 히드록실화 비아릴을 함유하는 중합체와 함께 사용하면 두자리 포스포나이트 단위를 함유하는 중합체가 생성될 것이다. 염기의 존재 하에서 CIP(Ar)(-O-Ar)를 히드록실화 비아릴을 함유하는 중합체와 함께 사용하면 두자리 포스포나이트 단위를 함유하는 중합체가 생성될 것이다.  $Cl_2P(-O-Ar)$ ,  $CIP(-O-Ar)_2$ ,  $Cl_2P(Ar)$  및  $CIP(Ar)(Ar)$ 의 혼합물을 히드록실화 비아릴을 함유하는 중합체와 함께 사용하면 두자리 포스포나이트, 한자리 포스포나이트, 한자리 포스포이트 및 두자리 포스포이트 기를 함유하는 중합체가 생성될 것이다. 유사하게,  $CIP(Ar)(-O-Ar)$ ,  $CIP(-O-Ar)_2$  및  $CIP(Ar)_2$ 을 함유하는 혼합물은 두자리 포스포나이트, 두자리 포스포이트 및 두자리 포스포나이트 기를 함유하는 중합체를 생성할 것이다. 다른 조합도 가능하다. 각각의 Ar 은 개별적으로 페닐, 치환된 페닐, 나프틸 또는 치환된 나프틸이되, 단, 동일한 인 원자에 직접적 또는 간접적으로 결합된 2개의 Ar 기는 직접 결합, 알킬리덴, 이차 또는 삼차 아민, 산소, 술폰, 술폰 및 술폰시드로 구성된 군으로부터 선택된 결합 단위에 의해 서로 결합될 수 있다.

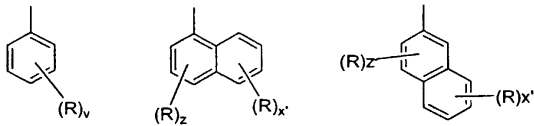
<69> 상기 예시된 2,2'-디히드록실-1,1'-비나프탈렌 및 2,2'-디히드록실-1,1'-비페닐렌 구조 (즉, 디올)의 비페놀 유도체 및 비나프톨 유도체는 당업계에서 공지된 다양한 경로에 의해 제조될 수 있으며, 본 발명의 목적하는 인 함유 두자리 리간드 중합체 조성물에 대한 단량체 전구체를 나타낸다. 이들의 합성에 관한 더 자세한 사항은 예를 들어 문헌 [Tetrahedron, 1971, 1875]; [J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1983, 587]; [J. Org. Chem., 1984, 49, 4456]; [J. Org. Chem., 1983, 48, 4948]; 및 [Tetrahedron Lett., 1990, 31, 413]에서 발견할 수 있다. 치환된 [1,1'] 비나프탈렌-2,2'-디올 및(또는) 치환된 비페닐-2,2'-디올 (즉, 1,1'-비-2,2'-나프톨 및(또는) 1,1'-비-2,2'-페놀)을 포함하는 조성물은 미국 특허 제5,889,134호 및 문헌 [Chem. Rev., 1998, 98, 2405]에 예시된 것과 같은 당업계에 공지된 다양한 방법에 의해 기재된 바와 같이 제조 및 중합할 수 있다. 예를 들어, 폴리(1,1'-비-2,2'-나프톨)은 문헌 [J. Am. Chem. Soc., 1996, 61, 5200]에 따라, 염화니켈(II) 및 과량의 아연에 의해 촉매된 보호된 6,6'-디브로모-1,1'-비-2,2'-나프톨의 커플링에 의해 제조할 수 있다.

<70> 본 발명의 목적상, 화학식 I, II, III 및 IV에 나타난 구조, 및 표현 "2,2'-디히드록실-1,1'-비나프탈렌" 및 "2,2'-디히드록실-1,1'-비페닐렌"은 디올 구조 뿐만 아니라 히드록실기의 수소가 당업계에 일반적으로 공지된 것과 같은 다양한 유기 라디칼로 일시적으로 대체된 상응하는 소위 보호된 디올을 포함하는 것으로 의도된다. 임의의 보호된 디올 구조는 포스포닐화 이전에 제거되고 H 또는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속으로 대체된 보호기를 가질 필요가 있을 것이다.

<71> 또한, 본 발명의 목적상, 용어 "포스포닐화"는 각각의 2,2'-디히드록실-1,1'-비나프탈렌 또는 2,2'-디히드록실-1,1'-비페닐렌 구조의 각각의 히드록실기 또는 보호된 히드록실기가 3 작용기성 인으로 대체된 것을 의미한다. 전형적으로 (가수분해 등에 의한 보호기의 제거 후), 히드록실기는 하나 이상의 디아틸옥시클로로포스포나이트 [ $CIP(-O-Ar)_2$ ], 디아틸클로로포스핀 [ $CIP(Ar)_2$ ], 및(또는) 아릴,아릴옥시클로로포스포나이트 [ $CIP(Ar)(-O-Ar)$ ]와 반응하여 염화수소 또는 등가물이 제거되면서 인 대 산소 화학 결합을 생성한다. 디아틸옥시클로로포스포나이트 [ $CIP(-O-Ar)_2$ ], 디아틸클로로포스핀 [ $CIP(Ar)_2$ ], 또는 아릴,아릴옥시클로로포스포나이트 [ $CIP(Ar)(-O-Ar)$ ], 또는 이들의 혼합물로 알콕시드를 처리하면 금속 염화물 또는 등가물이 제거되면서 인 대 산소 화학 결합이 생성된다.

<72> 바람직하게는, 포스포닐화 반응은 디올 구조에 대하여 2 당량 이상의 디아틸클로로포스포나이트 [ $CIP(Ar)_2$ ], 디아릴옥시클로로포스포나이트 [ $CIP(-O-Ar)_2$ ], 아릴,아릴옥시클로로포스포나이트 [ $CIP(Ar)(-O-Ar)$ ] 또는 이들의 혼합물로 수행된다. 유리하게는, 본래 함께 생성되는 염화수소를 이용한 염 형성에 의한 반응을 유도하기 위해 화학량론적 과량의 트리알킬아민 등이 포스포닐화 동안에 존재한다. 아릴 (Ar)은 개별적으로 페닐, 나프틸, 치환된 페닐 또는 치환된 나프틸이되, 단, 임의의 개별 인에 대해 아릴 또는 아릴옥시 또는 아릴 및 아릴옥시의 조합은 직접적으로 또는 결합 단위를 통해 임의로 서로 결합될 수 있다. 아릴이 치환된 페닐 또는 치환된 나프틸일 경우, 치환기에는  $C_1$  내지  $C_{20}$  분지쇄 또는 직쇄 알킬,  $C_1$  내지  $C_{20}$  시클로알킬, 아세탈, 케탈,  $C_6$  내지  $C_{20}$  아릴, F, Cl, Br, CN, 퍼할로알킬,  $-CHO$ ,  $-OR^3$ ,  $-C(O)R^3$ ,  $-CO_2R^3$ ,  $-S(O)R^3$ ,  $-SO_2R^3$ ,  $-SO_3R^3$  및 고리형 에테르로 구성된 군으로부터 선택된 라디칼 또는 라디칼이 포함되며; 각각의  $R^3$ 은 독립적으로  $C_1$  내지  $C_{20}$  분지쇄 또는 직쇄 알킬,  $C_1$  내지  $C_{20}$  시클로알킬 또는  $C_6$  내지  $C_{20}$  아릴이다. 바람직한 실시양태에서, O-Ar 기의 산소에 대한 오르토 치환기 중 하나는 수소이고, 다른 오르토 치환기는  $C_1$  내지  $C_{20}$  이차 또는 직쇄 알킬,  $C_1$  내지  $C_{20}$  시클로알킬, 아세탈, 케탈,  $C_6$  내지  $C_{20}$  아릴,  $OR^3$ , 또는 고리형 에테르이다.

<73> 바람직하게는, 각각의 Ar은 독립적으로 하기 기로부터 선택된다.



<74>  
 <75> 상기 식에서, v는 0 내지 5이고; z는 0 내지 3이고, x'는 0 내지 4이다.

<76> 디아릴옥시포스포나이트  $[-P(-O-Ar)_2]$ , 또는 디아릴포스핀  $[-P(Ar)_2]$  또는 아릴,아릴옥시포스포나이트  $[-P(Ar)(-O-Ar)]$ 의 인에 회합된 아릴기는 아릴 탄소 대 아릴 탄소 결합을 통해 직접적으로 또는  $-C(R)^4(R)^4-$ ,  $-O-$ ,  $-N(R)^4-$ ,  $-S-$ ,  $-S(O)_2-$  및  $-S(O)-$  (여기서, 각각의  $R^4$ 는 독립적으로 H,  $C_1$  내지  $C_{20}$  분지쇄 또는 직쇄 알킬,  $C_1$  내지  $C_{20}$  시클로알킬 또는  $C_6$  내지  $C_{20}$  아릴임)일 수 있는 결합기를 통해 서로 결합될 수 있다.

<77> 두자리 포스파이트 (각각의 인에 대해 3개의 인 대 산소 결합을 갖는 화학식 III 또는 화학식 IV의 화합물; 화학식 III 또는 화학식 IV에서 a=2 및 b=0임)는 미국 특허 제5,235,113호에 기재된 바와 같이, 포스포로클로리다이트를 비나프톨과 접촉시킴으로써 제조할 수 있다. 별법으로, 포스포닐화된 치환된 2,2'-디히드록실-1,1'-비나프탈렌 또는 2,2'-디히드록실-1,1'-비페닐렌은 미국 특허 제6,031,120호 및 제6,069,267호에서와 같이 제조될 수 있으며, 여기서 포스포로클로리다이트를 인 트리클로라이드, 및 o-크레졸과 같은 페놀로부터 원위치에 제조한 후 동일한 반응 용기에서 방향족 디올로 처리하여 두자리 포스파이트를 생성한다.

<78> 별법으로, 포스포닐화 반응은 미국 특허 제5,910,600호에 기재된 바와 같이 수행될 수 있다. 제1 단계는 치환된 2,2'-디히드록실-1,1'-비나프탈렌 또는 2,2'-디히드록실-1,1'-비페닐렌의 -OH 기를 -OM 기 (여기서, M은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속임)로 전환시킨 후, 하나 이상의 디아릴옥시클로로포스포나이트  $[CIP(-O-Ar)_2]$ , 디아릴클로로포스핀  $[CIP(Ar)_2]$  및(또는) 아릴,아릴옥시클로로포스포나이트  $[CIP(Ar)(-O-Ar)]$ 로 처리하여 금속 염화물 또는 등가물을 제거하면서 인 대 산소 화학 결합을 생성하는 것이다.

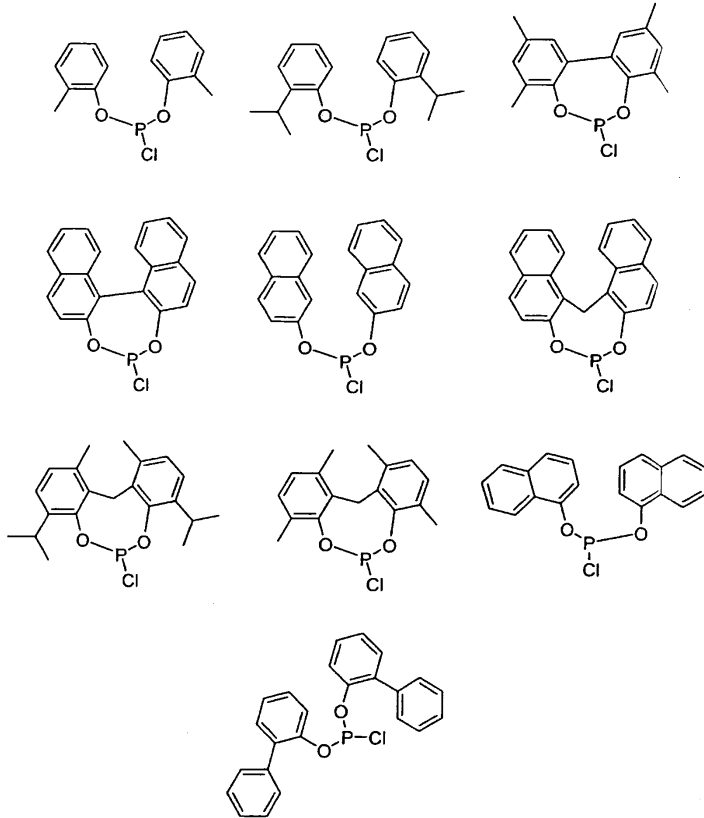
<79> 포스포로클로리다이트는 예를 들어 문헌 [Polymer, 1992, 33, 161]; [Inorganic Synthesis 1966, 8, 68]; 미국 특허 제5,210,260호; 및 문헌 [Z. Anorg. Allg. Chem., 1986, 535, 221]에 기재된 바와 같은 당업계에 공지된 다양한 방법에 의해 제조할 수 있다. 또한, 1-나프톨의 포스포로클로리다이트는 트리알킬아민과 같은 염기의 존재 하에서  $PCl_3$  및 1-나프톨로부터 원위치에 제조할 수 있다. 치환된 1,1'-비-2-페놀 또는 치환된 1,1'-비-2-나프톨을  $PCl_3$ 과 함께 사용하면 포스포로클로리다이트,  $CIP(-O-Ar)_2$  (여기서 2개의 Ar 기는 직접적으로 함께 결합됨)가 생성될 것이다. 직접적 또는 간접적으로 동일한 인 원자에 결합된 2개의 Ar 기는 직접 결합, 알킬리덴, 이차 또는 삼차 아민, 산소, 술폰, 술폰 및 술폰시드로부터 선택된 결합 단위에 의해 서로 결합될 수 있다. 포스포로클로리다이트를 제조하는 또다른 방법은 N,N-디알킬 디아릴포스포라미다이트를 HCl로 처리하는 것을 포함한다.  $CIP(OMe)_2$ 는 상기 방법으로 제조하며, 문헌 [Z. Naturforsch, 1972, 27B, 1429]을 참조한다. 치환된 페놀로부터 유래된 포스포로클로리다이트는 본 출원인과 동일한 출원인에게 양도된 미국 특허 제5,821,378호에 기재된 바와 같은 방법을 이용하여 제조하며, 상기 특허는 본 명세서에 참고로 인용된다.

<80> 인 트리클로라이드를 1 당량의 치환된 페놀과 반응시키면  $Cl_2P(-O-Ar)$ , 아릴옥시 포스포로디클로리다이트가 생성될 것이다.  $Cl_2P(-O-Ar)$ 는 또한 치환된 페놀을 이용하여  $[(알킬)_2N]_2PCl$ 으로부터 제조한 후, HCl로 처리할 수 있다. 염기의 존재 하에서 아릴옥시 포스포로클로리다이트  $[Cl_2P(-O-Ar)]$ 를 치환된 비페놀 또는 치환된 비나프톨과 반응시키면 한자리 포스파이트가 생성될 것이다. 바람직한 염기는 트리알킬아민과 같은 유기 염기이다.

<81> 두자리 포스피나이트 화합물 (즉, 1개의 인 대 산소 결합 및 2개의 인 대 탄소 결합을 갖는 상기 화학식 III 또는 화학식 IV의 화합물; a=0 및 b=2임)은 염기의 존재 하에서 디아릴클로로포스핀을 본 발명의 디올 구조 (즉, 2,2'-디히드록실-1,1'-비나프탈렌 및(또는) 2,2'-디히드록실-1,1'-비페닐렌)와 반응시킴으로써 합성할 수 있다. 바람직하게는, 염기는 트리알킬아민이다. 예를 들어, 미국 특허 제5,523,453호를 참조하며, 이는 본 명세서에 참고로 인용된다. 보다 바람직하게는, 트리알킬아민은  $C_1$  내지  $C_{12}$  분지쇄 또는 직쇄 알킬기를 갖는 것이다. 가장 바람직한 것은 트리에틸아민이다.

<82> 두자리 포스포나이트 화합물 (즉, 2개의 인 대 산소 결합 및 1개의 인 대 탄소 결합을 갖는 상기 화학식 III 또는 화학식의 화합물; a=1 및 b=1임)은 염기의 존재 하에서 CIP(Ar)(-O-Ar)를 본 발명의 디올 구조 (즉, 2,2'-디히드록실-1,1'-비나프탈렌 및(또는) 2,2'-디히드록실-1,1'-비페닐렌)와 반응시킴으로써 합성할 수 있다. 바람직하게는 염기는 트리알킬아민이다.

<83> 포스포닐화에 유용한 포스포로클로리다이트의 예로는 하기에 나타난 것들을 들 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.



<84> 본 발명의 제1 측면의 아릴-아릴 커플링 반응은 하기와 같이 범주화될 수 있다.

<85> (i) 화학식 I 및(또는) 화학식 II의 화합물의 아릴기 사이의 직접적 산화 커플링에 의한 중합,

<86> (ii) 화학식 I 및(또는) 화학식 II의 화합물의 아릴기와 아릴 공단량체와의 커플링에 의한 공중합,

<87> (iii) 디알킬화 또는 디벤질화 또는 디아실화 공단량체의 존재 하에서 프리델-크라프츠 반응에 의한 화학식 I 및(또는) 화학식 II의 화합물의 공중합, 또는

<88> (iv) 화학식 II의 화합물과 알데히드와의 공중합.

<89> 화학식 III의 화합물 및(또는) 화학식 IV의 화합물은 상기 (ii) 및 (iii)에 기재된 방법에서 공단량체로 사용될 수 있다.

<90> i. 직접적 산화 커플링을 통한 중합:

<91> 1,1'-비-2-나프톨 및 1,1'-비-2-페놀 기를 함유하는 중합체 (즉, 아릴-아릴 커플링된 2,2'-디히드록실-1,1'-비나프탈렌 및 2,2'-디히드록실-1,1'-비페닐렌 구조)는 당업계에 공지된 다양한 방법에 의해 제조할 수 있다. 예를 들어, 페놀의 산화 커플링은 문헌 ["Oxidative Coupling of Phenols", Ed.: W. I. Taylor, and A. R. Battersby, New York: M. Dekker Inc., 1967]; [Organic Preparations and Procedures Int., 1975, 7, 255]; [J. Org. Chem., 1963, 28, 1063]; [J. Org. Chem., 1968, 34, 2388]; [J. Org. Chem., 1984, 49, 4456]; [J. Org. Chem., 1983, 48, 4948]; [J. Org. Chem., 1980, 45, 749]; [J. Org. Chem., 1981, 46, 4545]; [Tetrahedron Lett., 1977, 4447]; [Tetrahedron, 1992, 43, 9483]; [Tetrahedron, 1992, 48, 9483]; 및 [Photochemistry, 1988, 27, 3008]에 기재된 바와 같은 히드록실화 비아릴의 합성을 위한 기본적인 방법이다.

<93> 특히, 문헌 [J. Org. Chem., 1968, 34, 2388]에는 테트라클로라이드 및(또는) 바나듐 옥시테트라클로라이드를 이용하여 히드록실기를 보호하지 않고 목적하는 비페놀 구조를 제조하는 산화 커플링이 기재되어 있다. 즉, 직접적 산화 커플링은 출발 비페놀 및(또는) 비나프톨을 제조하는데 보여진 바와 같이 사용될 수 있고, 원칙적으로 그의 후속의 중합 및(또는) 공중합에 또한 사용될 수 있다.

<94> 비교하여, 문헌 [J. Am. Chem. Soc., 1996, 61, 5200]에는 염화니켈(II) 및 과량의 아연에 의해 촉매된 메틸 에테르 보호된 6,6'-디브로모-1,1'-비-2,2'-나프톨의 직접적 커플링으로 폴리(1,1'-비-2,2'-나프톨)을 제조하는 것이 기재되어 있다. 상기 중합 반응은 40 내지 120°C의 온도에서 수행될 수 있으며, 원칙적으로 보호된 페놀 및(또는) 나프톨을 커플링하여 보호된 비페놀 및(또는) 보호된 비나프톨을 제조하는데 또한 사용될 수 있다. 그 후, 보호기를 제거하여 상응하는 디올 구조를 수득한다.

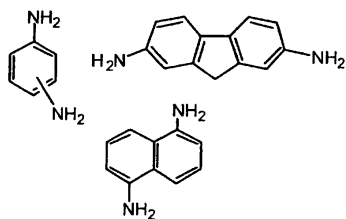
<95> ii. 아릴 공단량체와의 공중합

<96> 하나 이상의 아릴 공단량체와 조합된 1,1'-비-2-나프톨 및 1,1'-비-2-페놀 기를 함유하는 공중합체 (즉, 아릴-아릴 커플링된 2,2'-디히드록실-1,1'-비나프탈렌 및 2,2'-디히드록실-1,1'-비페닐렌 구조)는 상기 기재된 방법을 포함한 산화 커플링에 대해 당업계에 공지된 다양한 방법에 의해 제조할 수 있다. 이러한 공중합에서, 아릴 공단량체는 생성되는 공중합체의 1,1'-비-2-나프톨과 1,1'-비-2-페놀 기 사이의 Ar' 다리 아릴 단위가 된다.

<97> 공중합체 폴리(비나프톨) 또는 공중합체 폴리(비페놀)을 제조하는 한 방법은 먼저 중합체가 결합된 (즉, 하나 이상의 R<sup>1</sup> 및 하나 이상의 R<sup>2</sup>가 아릴-아릴 중합체 커플링을 나타내는 것으로 의도됨) 부위에서 2,2'-디히드록실-1,1'-비나프탈렌 및(또는) 2,2'-디히드록실-1,1'-비페닐렌 구조를 할로젠화하는 것을 포함한다. 할로젠화 후, 보호기는 임의의 나프톨성 또는 페놀성 히드록실기 상에 제공된다. 적합한 보호기의 예로는 에테르, 알킬, 에스테르 및 크라운 에테르를 들 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 반응 동안 보호 히드록실 부분의 당업자에게 일반적으로 공지된 다른 보호기도 상기 목적상 적합하다. 그 후, 보호되고 할로젠화된 비나프톨 및(또는) 비페놀을 문헌 [J. Org. Chem., 1996, 61, 5200]에 기재된 바와 같이 니켈(0) 또는 니켈(II) 촉매의 존재 하에서 중합할 수 있다. 적합한 니켈 촉매의 예로는 NiCl<sub>2</sub> 또는 (1,5-시클로옥타디엔)<sub>2</sub>Ni를 들 수 있다. NiCl<sub>2</sub>에 의해 촉매되는 중합 반응은 전형적으로 과량의 아연의 존재를 필요로 한다. 생성된 중합체의 평균 분자량은 반응에 사용된 NiCl<sub>2</sub> 촉매의 양에 의해 일정 정도 조절될 수 있다. 중합 후, 히드록실 보호기를 제거하여 폴리(비나프톨) 또는 폴리(비페놀)을 수득한다.

<98> 상기 기재된 보호되고 할로젠화된 비나프톨 및(또는) 비페놀 단량체는 팔라듐 또는 니켈과 같은 제VIII족 전이 금속 촉매의 존재 하에서 아릴 디아민 공단량체와 공중합될 수 있다. 바람직하게는 제VIII족 전이 금속은 팔라듐이고, 촉매는 Pd(OAc)<sub>2</sub>이다. 중합은 문헌 [J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 4900] 및 [J. Org. Chem., 2000, 65, 1144]에 기재된 것들과 같은 전형적인 Pd 촉매된 탄소-질소 커플링 전구체를 이용하여 아릴 할라이드 단량체를 아릴 아민 공단량체와 반응시킴으로써 수행할 수 있다. 중합은 환류 조건 하에서 고비점 용매 (즉, 톨루엔), 염기 (즉, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 및 포스핀 리간드 (즉, 2,2'-비스(디페닐포스피노)-1,1'-비나프틸)를 이용하여 수행할 수 있다.

<99> 이러한 아릴, 디아민 공단량체 화합물의 예로는 하기의 것들을 들 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

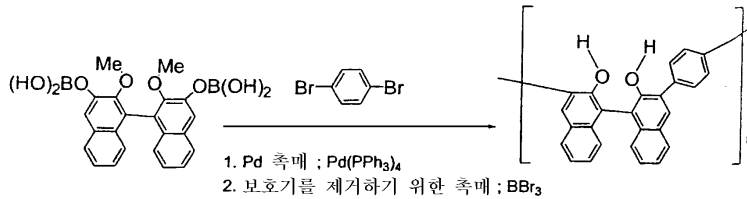


<100>

<101> 목적하는 폴리(비나프톨) 또는 폴리(비페놀)은 또한 문헌 [Synth. Commun., 1981, 11, 513]; [J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 7411]; [Acc. Chem. Res., 1982, 15, 179]; [J. Org. Chem., 1998, 63, 7536]; [Tetrahedron Lett., 1998, 29, 2933]; [Tetrahedron Lett., 1998, 29, 2937]; [Angew. Chem. Int. Engl. Ed., 1999, 38, 2345]; [Monatsch. Chem., 1998, 1319]; 미국 특허 제5,889,134호; 및 [Chem. Rev., 1998, 98, 2405]에 기재된 바와 같이 스즈키 커플링 반응에 의해 생성될 수 있다. 이러한 경우, 보호되고 할로젠화된 비나프톨 및(또는) 비페놀 단량체 및 결합 부위에 보론산 또는 에스테르 작용기를 갖는 아릴 공단량체가 공중합

된다. 따라서, 보론산 작용기를 갖는 아릴 공단량체는 2,2'-디히드록실-1,1'-비나프탈렌 및(또는) 2,2'-디히드록실-1,1'-비페닐렌 구조를 커플링하면서 다리 아릴 단위, Ar'가 된다. 중합은 환류 조건 하에서 고비점 용매(즉, 톨루엔 또는 1,4-디옥산) 및 염기(즉, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)를 이용하여 수행할 수 있다. 효과적인 제VIII족 전이 금속 촉매는 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>이다. 히드록실 보호기, R'는 그 후 제거되어 중합체 비페놀 또는 중합체 비나프톨을 생성할 수 있다. 상기 반응을 수행하는 방법은 문헌 ["Protective Groups in Organic Synthesis", T. W. Greene and P. G. M. Wuts, New York: Wiley-Interscience, 1999]에서 발견할 수 있다. 예를 들어, R'가 Me일 경우, H로 대체하는 것은 BBr<sub>3</sub>을 이용한 저온(-30℃)에서의 반응에 의해 수행할 수 있다. 상기 대체의 완료는 <sup>1</sup>H NMR(OMe 공명의 사라짐) 또는 IR(OH 스트레치의 출현)에 의해 확인할 수 있다.

<102> 구체적으로, 상기 합성 경로의 예는 하기에 나타나 있다.

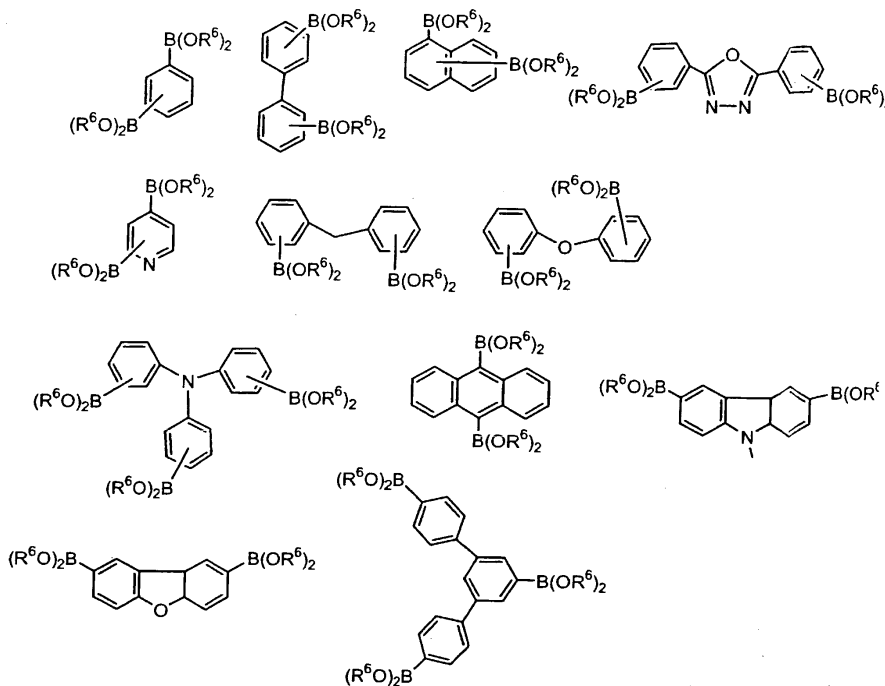


<103>

<104> 상기 식에서, n은 얻어진 평균 중합도를 나타내는 임의의 수이다.

<105> 별법으로, 보호된 비나프톨 상의 브로모기 및 벤젠 고리 상의 보론산기로 출발할 수 있다. 상이한 비페닐 또는 비나프틸 단량체 단위를 갖는 중합체는 아릴[브롬]<sub>m</sub> 시약의 혼합물과 아릴[보론]<sub>m</sub> 산 혼합물(여기서, m은 2 내지 6이고, 바람직하게는 m은 2 내지 3임)과의 커플링에 의해 수득될 수 있다.

<106> 본 발명에 유용한 보론산 작용기를 갖는 아릴 공단량체의 예로는 하기에 나타난 것들을 들 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

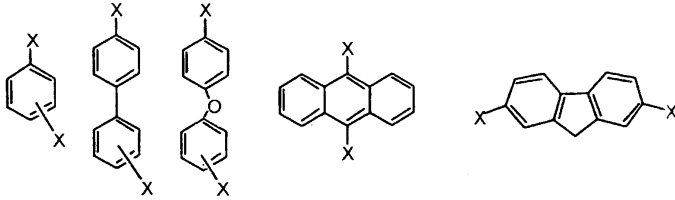


<107>

<108> 상기 식들에서, 각각의 R<sup>6</sup>은 H, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 분지쇄 또는 직쇄 알킬 및 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 시클로알킬로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된다. 임의로, 2개의 R<sup>6</sup> 기는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알킬 또는 시클로알킬 기에 의해 결합될 수 있

다. 바람직하게는, 각각의 R<sup>6</sup>은 독립적으로 H 또는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 직쇄 알킬이다.

<109> 다른 할로겐화된 아릴 공단량체는 중합 단계에 사용될 수 있으며, 원칙적으로 보호되고 할로겐화된 비나프톨 및 (또는) 비페놀에 대해 희석제를 나타낸다. 공단량체의 예로는 하기에 나타난 것들 (여기서, X는 할로겐을 나타냄)을 들 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

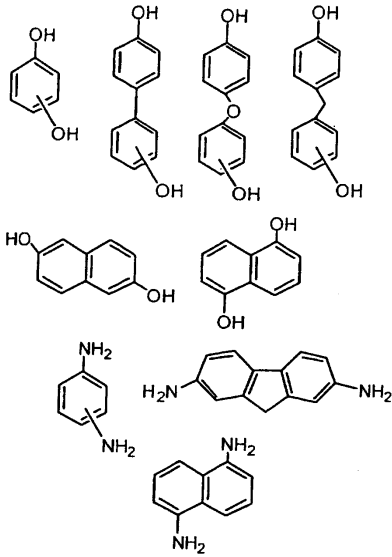


<110>

<111> 별법으로, 문헌 [Macromolecules, 1996, 29, 1082] 및 [Macromolecules, 1996, 29, 5075]에 기재된 바와 같이, 보호되고 할로겐화된 비나프톨 및 (또는) 비페놀을 마그네슘, 이어서 트리알킬보레이트와 반응시킨 후, 가수분해하여 디보론산 치환된 비나프톨 및 (또는) 비페놀을 수득한다. 그 후, 수득된 비보론화되고 보호된 비나프톨 및 (또는) 비페놀을 스즈키 커플링 반응에 의해 디할로겐화된 아릴 가교기와 공중합한다. 바람직하게는, 팔라듐 촉매 및 트리아릴포스핀 리간드르 사용한다. 필수적으로, 디할로겐화되고 디보론화된 공단량체의 역할은 상기 기재된 스즈키 커플링에 대해 교환된다.

<112> 본 발명에 유용한 비보론화되고 보호된 비나프톨 및 (또는) 비페놀 화합물은 또한 문헌 [J. Org. Chem., 1998, 63, 7536]에 기재된 바와 같이, 비페놀 및 (또는) 비나프톨 전구체의 오르토-리튬화에 이어 B(OEt)<sub>3</sub>과 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 별법으로, 상기 화합물은 문헌 [Macromolecules, 1996, 29, 1082]에 기재된 바와 같이, 브롬화물 전구체로 출발하여 이를 리튬화하고 B(OEt)<sub>3</sub>으로 켄칭함으로써 합성할 수 있다. 다시, 상기 기재된 바와 같은 다른 공단량체는 보론화된 공단량체의 제조에 사용될 수 있으며, 본질적으로 보호된 비나프톨 및 (또는) 비페놀 공단량체의 공단량체 희석제로 생각할 수 있다. 또한, 보호된 비나프톨 및 (또는) 비페놀의 혼합물은 공단량체 출발 반응물로서 사용될 수 있다.

<113> 보호되고 보론화된 비나프톨 및 (또는) 비페놀 공단량체 반응물 및 그의 혼합물은 또한 디히드록시 아릴 가교기 및 (또는) 디아민 아릴 가교기 (즉, 비페놀 또는 비아닐린 가교기)와의 공중합에 의해 커플링할 수 있다. 전형적으로, 팔라듐 또는 구리와 같은 제VIII족 전이 금속이 촉매로서 사용된다. 바람직하게는 촉매는 Cu(OAc)<sub>2</sub>이다. 디히드록시 아릴 또는 디아민 아릴 가교기의 중합은 문헌 [Tetrahedron Lett., 1998, 39, 2933] 및 [Tetrahedron Lett., 1998, 39, 2937]에 기재된 방법에 따라, Cu(OAc)<sub>2</sub> 및 Et<sub>3</sub>N을 이용하여 실온에서 수행할 수 있다. 디아민 아릴 가교기의 중합은 문헌 [Acc. Chem. Res., 1998, 31, 805.]; [Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1995, 34, 1348.]; 및 [J. Amer. Chem. Soc., 1998, 120, 4900]에 기재된 바와 같이 수행할 수 있다. 디히드록시 아릴 가교기 및 (또는) 디아민 아릴 가교기 공단량체의 예로는 하기에 나타난 것들을 들 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.



<114>

<115>

iii. 프리델-크라프츠형 반응을 통한 공중합

<116>

본 발명에 따른 아릴-아릴 커플링 반응이 디알킬화 또는 디벤질화 또는 디아실화 공단량체의 존재 하에서 프리델-크라프츠형 반응을 이용한 2,2'-디히드록실-1,1'-비나프탈렌 또는 2,2'-디히드록실-1,1'-비페닐렌 구조의 커플링에 의한 공중합을 포함할 경우, 반응은 루이스산의 존재 하에서 수행된다. 디알킬화 공단량체는 전형적으로 디할로겐화되거나, 말단 디엔 유기 다리 단위이지만, 혼합된 말단 올레핀 및 할로젠 치환된 유기 다리 단위도 또한 사용될 수 있다. 유사하게, 디아실화 공단량체는 디카르복실 할라이드 치환된 유기 화합물일 수 있다. 프리델-크라프츠형 반응이 분지형 및(또는) 선형 디알킬화제 및 디아실화제에 따르는 하지만, 바람직하게는 다리 단위 (공단량체)는 탄소가 6 내지 40개인 방향족 또는 치환된 방향족 고리 구조이며, 상기 본 명세서에 기재된 바와 같은 헥테로시클릭 및 다리 아릴 구조를 들 수 있다. 바람직하게는, 디알킬화 단량체는 아릴-아릴 커플링을 달성하기 위한 2 이상의 벤질 할라이드기를 함유하는 화합물이다.

<117>

페놀의 알킬화 및 벤질화 반응은 치환된 페놀을 제조하는 공지된 유기 합성 방법이며, 예를 들어 페놀의 프리델-크라프츠 알킬화는 문헌 ["Advanced Organic Chemistry", 4th edition, Ed.: J. March, p. 536, 1992] 및 다른 참고문헌: 미국 특허 제1,972,599호; 제2,726,270호; 및 제2,784,239호; 문헌 [J. Amer. Chem. Soc., 1992, 114, 4067-4079]; [J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 4171]; [J. Amer. Chem. Soc., 1930, 52, 4484]; [J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1982, 1193-1198]; [Chem. Ber., 1894, 27, 1615]; [Monatsh. Chem., 1929, 53/54, 736]; [J. Org. Chem., 1950, 396]; [Bull. Chem. Soc. Jpn., 1985, 58, 115-119]; 및 [Bull. Soc. Chim. Fr., 1935, 497, 513]에 기재되어 있다.

<118>

R 기로서 2 이상의 수소를 함유하는 비페놀을 갖는 3 이상의 벤질 클로라이드기를 함유하는 단량체의 사용은 고도로 가교된 중합체를 생성한다. 다작용기성 올레핀, 알코올, 산 할라이드 및 알킬 할라이드는 벤질 할라이드 대신 사용될 수 있다. 본 발명에 유용한 공단량체의 예로는 1,4-디비닐벤젠; 2,5-디메틸-2,5-헥사디올; 2,5-디메틸-1,5-헥사디엔; 2,5-디클로로-2,5-디메틸헥산; 4,4'-비스(클로로메틸)-1,1'-비페닐; 2,2'-비스(브로모메틸)-1,1'-비페닐; α, α'-디클로로-p-크실렌; α, α'-디클로로-m-크실렌; 및 비닐 벤질 클로라이드를 들 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 중합 단계에 유용한 전형적인 루이스산의 예로는 예를 들어 염화아연 및 염화알루미늄을 들 수 있다.

<119>

iv. 알데히드와의 공중합

<120>

본 발명에 따른 아릴-아릴 커플링 반응이 화학식 II의 화합물의 아릴기와 알데히드와의 공중합을 포함할 경우, 1,1'-비-2-페놀 (즉, 아릴-아릴 커플링된 2,2'-디히드록실-1,1'-비페닐렌 구조)을 산 또는 염기 촉매의 존재 하에서 하나 이상의 화학식 R<sup>7</sup>C(O)H의 알데히드와 반응시킨다. R<sup>7</sup>은 H, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 분지쇄 또는 직쇄 알킬, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 시클로알킬 또는 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>20</sub> 아릴이다. 이러한 경우, 아릴-아릴 커플링은 알데히드로부터 유래된 알킬리덴 디라디칼을 통해서일 것이다. 인 함유 중합체 조성물은 치환된 비페놀과 알데히드와의 반응으로부터 유래된 페놀 수지이다. 페놀 수지에 대한 자세한 사항은 문헌 ["Comprehensive Polymer Chemistry: The Synthesis,

Characterization, Reactions & Applications of Polymers", Ed.: G. Allen et al., Vol. 5, 1989]에서 발견할 수 있다. 3,3' 위치에 치환된 출발 비페놀이 바람직하다. 바람직한 예는 3,3'-디메틸-2,2'-비페놀; 3,3'-디-n-프로필-2,2'-비페놀; 3,3'-디-이소프로필-2,2'-비페놀; 3,3',6,6'-테트라메틸-2,2'-비페놀; 3,3'-디-n-프로필-6,6'-디메틸-2,2'-비페놀; 3,3'-디-이소프로필-6,6'-디메틸-2,2'-비페놀이다.

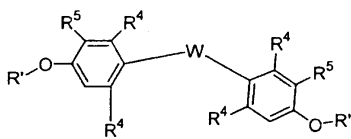
<121> 치환된 비페놀은 페놀의 산화 커플링에 의해 제조할 수 있다. 예는 3,3',6,6'-테트라알킬-2,2'-비페놀의 제조이다. 2,5-디알킬페놀을 파라 위치에서 염소화하여 2,5-디알킬-4-클로로페놀을 수득할 수 있다. 2,5-디알킬-4-클로로페놀을 산화적으로 커플링하여 이합체형 클로로페놀을 수득할 수 있다. Cl 원자를 가수분해로써 제거하여 필요한 3,3',6,6'-테트라알킬-2,2'-비페놀을 제조할 수 있다. 방법으로, 2,5-디알킬페놀의 파라 위치를 tert-알킬기로 보호할 수 있다. 산화 커플링에 의한 2,5-디알킬-4-tert-알킬페놀의 이합체화로 5,5'-위치에 tert-알킬기를 함유하는 비페놀을 생성한다. 디알킬화로 필요한 3,3',6,6'-테트라알킬-2,2'-비페놀을 생성한다.

<122> 본 발명의 제3 측면은 화학식 III으로 나타내어지는 하나 이상의 치환된 포스포닐화 2,2'-디히드록실-1,1'-비나프탈렌 및(또는) 화학식 IV로 나타내어지는 하나 이상의 치환된 포스포닐화 2,2'-디히드록실-1,1'-비페닐렌을 포함하는 조성물을 2 이상의 보론산 작용기, 디히드록시 아릴 가교기 및(또는) 디아민 아릴 가교기를 함유하는 아릴 공단량체와 공중합하여 아릴-아릴 커플링을 수행하고 포스파이트 함유 중합체를 제조하는 것에 의한 인 함유 중합체 조성물의 제조 방법을 제공한다.

<123> 바람직하게는 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 H, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 분지쇄 또는 직쇄 알킬, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 시클로알킬, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 아세탈, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 케탈, C<sub>6</sub> 내지 C<sub>20</sub> 아릴, OR<sup>3</sup>, CO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, F, Cl, Br, SO<sub>3</sub>R<sup>3</sup>, CN, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 퍼할로알킬, S(O)R<sup>3</sup>, SO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>, CHO, C(O)R<sup>3</sup>, B(OR<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, NR<sup>3</sup><sub>2</sub>, 또는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 고리형 에테르이다. 가장 바람직하게는, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 저급 알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 2-프로필, n-부틸, 2-부틸, t-부틸 기 등이며, 아릴-아릴 커플링에 보존되고(또는) 포함된 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>의 상대적 위치를 향상시키거나 영향을 주도록 각각의 아릴기 상에 (예를 들어, 비페놀 상에, 전형적으로 히드록실기에 대해 파라로) 선택적으로 위치된다. 아릴-아릴 커플링을 위해, 바람직한 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 브롬과 같은 할로젠기이다. 각각의 R<sup>3</sup>은 독립적으로 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 분지쇄 또는 직쇄 알킬, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 시클로알킬 또는 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>20</sub> 아릴이다.

<124> 전형적으로, 2,2'-디히드록실-1,1'-비나프탈렌 또는 2,2'-디히드록실-1,1'-비페닐렌 구조는 디아릴클로로포스피나이트 [CIP(Ar)<sub>2</sub>], 디아릴옥시클로로포스피나이트 [CIP(-O-Ar)<sub>2</sub>], 아릴,아릴옥시클로로포스피나이트 [CIP(Ar)(-O-Ar)] 등으로 포스포릴화되어 포스포닐화된 치환된 2,2'-디히드록실-1,1'-비나프탈렌 또는 2,2'-디히드록실-1,1'-비페닐렌을 생성한다.

<125> 제5 측면에서, 본 발명은 (1) 하기 구조를 갖는 단량체를 아릴-아릴 산화 커플링시키는 단계; 및



<126>  
 <127> (상기 식에서,  
 <128> W는 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 아릴렌, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬렌 또는 시클로알킬렌이고;

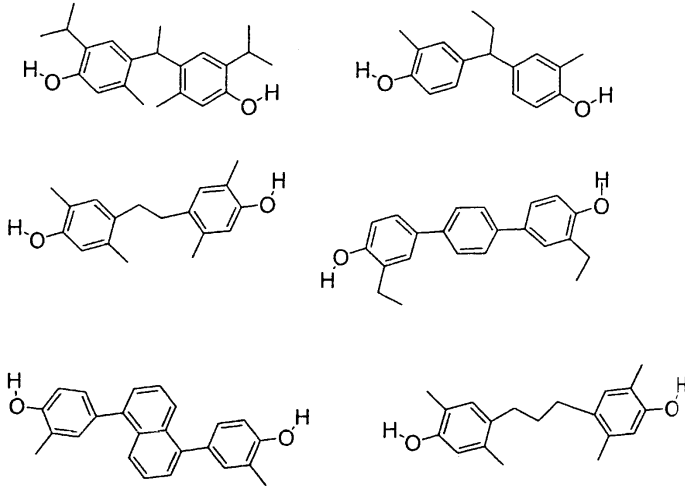
<129> 각각의 R'는 개별적으로 수소; 또는 알킬, 알콕시알킬, 카르보닐알킬로부터 선택되나 이에 제한되지 않는 히드록실 보호기, 또는 두 개의 R'를 함께 취하여 형성된 크라운 에테르이고;

<130> 각각의 R<sup>4</sup>는 독립적으로 H, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 분지쇄 또는 직쇄 알킬, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 시클로알킬 또는 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>20</sub> 아릴이고;

<131> 각각의 R<sup>5</sup>는 독립적으로 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 분지쇄 또는 직쇄 알킬, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 시클로알킬 또는 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>20</sub> 아릴임)

<132> (2) 하나 이상의 디아릴옥시포스파이트  $[-P(-O-Ar)_2]$ , 디아릴포스핀  $[-P(Ar)_2]$  및(또는) 아릴,아릴옥시포스피나이트  $[-P(Ar)(-O-Ar)]$ 로 구성된 치환기로 포스포닐화하는 것 (여기서, 각각의 Ar은 개별적으로 페닐, 치환된 페닐, 나프틸 또는 치환된 나프틸이되, 단, 동일한 인 원자에 직접적 또는 간접적으로 결합된 2개의 Ar 기는 직접 결합, 알킬리덴, 이차 또는 삼차 아민, 산소, 술피드, 술폰 및 술폭시드로부터 선택된 결합 단위에 의해 서로 결합될 수 있음)에 의한 인 함유 중합체 조성물의 제조 방법을 제공한다.

<133> 출발 물질의 W는 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 아릴렌, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알킬렌 또는 시클로알킬렌이다. 단량체의 예로는 하기에 나타난 것들을 들 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.



<134>

<135> 페놀의 산화 커플링은 예를 들어 문헌 ["Oxidative Coupling of Phenols", Ed.: W. I. Taylor, and A. R. Battersby, New York: M. Dekker Inc., 1967]; [Tetrahedron, 1992, 43, 9483]; Organic Preparations and Procedures Int., 1975, 7, 255]; [J. Org. Chem., 1963, 28, 1063]; [J. Org. Chem., 1968, 34, 2388]; [J. Org. Chem., 1984, 49, 4456]; [J. Org. Chem., 1983, 48, 4948]; [J. Org. Chem., 1980, 45, 749]; [J. Org. Chem., 1981, 46, 4545]; [Tetrahedron Lett., 1977, 4447]; [Tetrahedron, 1992, 48, 9483]; [Photochemistry, 1988, 27, 3008]에 기재된 바와 같이, 히드록실화 비아릴의 합성을 위한 기본적인 방법이다. 가교기에 의해 결합된 2개의 페놀기를 함유하는 화합물의 커플링은 중합체 히드록실화 비아릴을 생성할 수 있다. 예는 4,4'-에틸리덴비스(2-이소프로필-5-메틸페놀)의 산화 커플링이다. W 기가  $-C(CH_3)(H)-$ 인 출발 물질인 4,4'-에틸리덴비스(2-이소프로필-5-메틸페놀)은 문헌 [Bull. Chem. Soc. Jpn., 1989, 62, 3603]에 기재된 방법을 이용하여 제조할 수 있다. 생성된 2,2'-디히드록실-1,1'-비페닐렌 구조에 수반되는 히드록실기의 쌍을 포스포닐화하여 중합체 인 함유 두자리 리간드 조성물을 생성한다.

<136> 상기 방법은 다양한 구조의 인 함유 리간드 중합체의 합성을 기재한다. 중합체의 용해도는 그의 구조에 의해 영향을 받음이 당업계에 공지되어 있다. 본 발명의 리간드 중합체는 가능한 불용성이고 남아있는 실질적 촉매 활성과 일치하는 것이 바람직하다. 생성된 중합체가 불용성일 경우, 이를 여과에 의해 반응 혼합물로부터 분리하고 사용 및 이후 재생할 수 있다. 리간드 중합체가 반응 혼합물 중에 부분적으로 가용성일 경우, 이는 불용성 리간드의 여과 후 리간드가 극도로 저용해도를 갖는 용매로 불용성 리간드를 침전시킴으로써, 또는 가용성 리간드의 침전 및 반응 혼합물의 여과에 의해 분리할 수 있다. 리간드가 반응 혼합물 중에 완전히 가용성일 경우, 이는 리간드가 극도로 저용해도를 갖는 용매로 침전시킴으로써 분리할 수 있다.

<137> 촉매 조성물에서 인 함유 리간드 중합체의 용도

<138> 본 발명의 제7 측면으로, 본 발명의 리간드 중합체 조성물 1종 이상과 함께 제VIII족 전이 금속, 전이 금속 화합물, 전이 금속 착물, 또는 이들의 조합물, 및 임의로 루이스 산을 포함하는 촉매 조성물이 제공된다. 일반적으로, 임의의 제VIII족 금속 또는 금속 화합물을 사용하여 상기 조성물과 조합할 수 있다. 용어 "제VIII족"은 원소 주기율표의 ACS 버전, ["CRC Handbook of Chemistry and Physics", 67th edition, Boca Raton, Florida: CRC Press, 1986-1987]을 참조한다.

<139> 일반적으로, 제VIII족 금속 또는 그의 화합물을 본 발명의 리간드 중합체 1종 이상과 조합하여 촉매를 제공한다. 히드로시아화 촉매를 위해서는, 제VIII족 금속 화합물 중에서 니켈, 코발트 및 팔라듐 화합물이 바

람직하다. 니켈 화합물이 더욱 바람직하다. 가장 바람직한 제VIII족 금속원 또는 제VIII족 금속 화합물은 본 발명의 리간드 중합체에 의해 치환될 수 있는 리간드를 함유하는 0가 니켈 화합물이다. 0가 니켈 화합물은 당 업계에 공지된 방법, 예를 들어 본원에 참고문헌으로 포함되는 미국 특허 제3,496,217호, 제3,631,191호, 제3,846,461호, 제3,847,959호 및 제3,903,120호에 기재된 방법에 따라 제조되거나 생성될 수 있다. 세가지 바람직한 0가 니켈 화합물은 당업계에 공지되어 있는 바와 같이 Ni(COD)<sub>2</sub> (COD는 1,5-시클로옥타디엔임), Ni(P(O-o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 및 Ni{P(O-o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)이다.

<140>    별법으로, 2가 니켈 화합물은 환원제와 조합되어 반응에서 0가 니켈원으로 작용할 수 있다. 적합한 2가 니켈 화합물로는 화학식 NiZ<sub>2</sub>의 화합물 (여기서, Z<sup>2</sup>는 할라이드, 카르복실레이트, 또는 아세틸아세토네이트임)이다. 적합한 환원제로는 금속 붕소수화물, 금속 알루미늄 수소화물, 금속 알킬, Li, Na, K, 또는 H<sub>2</sub>를 들 수 있다. 할로겐화된 촉매와 조합할 경우, 미국 특허 제3,903,120호 (본원에 참고문헌으로 포함됨)에 기재된 바와 같이 원소 니켈, 바람직하게는 니켈 분말이 적합한 0가 니켈원이다.

<141>    두자리 리간드에서 공여체 원자의 킬레이트 배열에 의해 강한 리간드-금속 상호작용이 일어나고, 이로써 금속 침출의 가능성이 크게 최소화된다. 킬레이트 원자들 사이의 공간 배열, 이들 원자의 입체 환경, 및 공여체 원자의 전자 특성을 변경시켜 리간드 배위 특성을 제어함으로써 촉매 성능을 최적화할 수 있다.

<142>    인 함유 리간드 중합체를 사용하는 히드로시안화

<143>    본 발명의 제8 측면으로, 본 발명의 리간드 중합체 조성물 1종 이상을 사용하여 유기 화합물의 히드로시안화 반응에 사용될 수 있는 (루이스 산을 갖거나 갖지 않는) 촉매를 형성할 수 있다. 이 방법은 니트릴을 제조하기에 충분한 조건하에 제VIII족 금속, 상기 기재된 1종 이상의 리간드 중합체, 및 임의로 루이스 산을 포함하는 촉매의 존재 하에서 불포화 유기 화합물과 시안화수소 함유 유체를 접촉시키는 것을 포함한다. 용어 "유체"는 기체, 액체, 또는 둘 다일 수 있다. 약 1 내지 100% HCN을 함유하는 임의의 유체를 사용할 수 있다. 바람직하게는, HCN은 10 ppm 미만의 CO, 20 ppm 미만의 시안, 10 ppm 미만의 에폭시드, 20 ppm 미만의 아크릴로니트릴, 20 ppm 미만의 이산화황, 40 ppm 미만의 황산, 및 100 ppm 미만의 퍼옥시드를 함유한다. 순수한 시안화수소를 사용할 수 있다.

<144>    히드로시안화 공정은, 예를 들어 반응기와 같은 적합한 용기를 불포화 화합물, 촉매 조성물, 및 임의로 용매로 충전하여 반응 혼합물을 형성함으로써 수행할 수 있다. 먼저, 시안화수소를 다른 성분들과 합하여 혼합물을 형성할 수 있다. 그러나, HCN을 다른 성분들과 합한 후에 상기 혼합물에 천천히 첨가하는 것이 바람직하다. 시안화수소는 액체로서 또는 증기로서 반응에 전달될 수 있다. 별법으로, 예를 들어 본원에 참고문헌으로 포함되는 미국 특허 제3,655,723호에서와 같이 시아노히드린을 HCN원으로서 사용할 수 있다.

<145>    또다른 적합한 기술은, 사용하고자 하는 촉매 및 (임의로) 용매로 용기를 충전시키고, 불포화 화합물 및 HCN 둘 다를 반응 혼합물에 천천히 공급하는 것이다.

<146>    불포화 화합물 대 촉매의 몰비는 약 10:1 내지 약 100,000:1로 달라질 수 있다. HCN 대 촉매의 몰비는 회분식 작업의 경우 일반적으로 약 10:1 내지 100,000:1, 바람직하게는 100:1 내지 5,000:1로 달라질 수 있다. 고정층 촉매 유형의 작업과 같은 연속식 작업에서는, 높은 비율의 촉매를 사용하며, 예를 들어 HCN 대 촉매의 몰비가 5:1 내지 100,000:1, 바람직하게는 100:1 내지 5,000:1이다.

<147>    바람직하게는, 반응 혼합물을 예를 들어 교반하거나 흔들어서 진탕시킬 수 있다. 반응은 회분식 또는 연속식으로 작동시킬 수 있다. 반응 생성물은 증류와 같은 통상적인 기술에 의해 회수할 수 있다.

<148>    히드로시안화 반응은 용매의 존재 하에서 또는 부재하에 수행할 수 있다. 용매는 사용된다면 반응 온도 및 압력에서 액체일 수 있으며, 울레핀 및 촉매에 대해 비활성이다. 적합한 용매로는 탄화수소, 예를 들어 벤젠, 크실렌, 또는 이들의 조합; 에테르, 예를 들어 테트라히드로푸란 (THF); 니트릴, 예를 들어 아세토니트릴, 벤조니트릴, 또는 아디포니트릴, 또는 이들 2종 이상의 조합을 들 수 있다. 히드로시안화시키고자 하는 불포화 화합물 자체가 용매로서 작용할 수 있다. 히드로시안화는 기체상에서 수행할 수도 있다.

<149>    정확한 온도는 사용되는 특정 촉매, 사용되는 특정 불포화 화합물, 및 목적하는 반응 속도에 의해 어느 정도 좌우된다. 보통, -25℃ 내지 200℃의 온도가 이용되며, 0℃ 내지 150℃가 바람직하다.

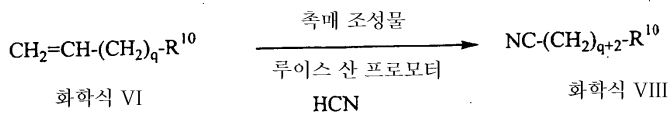
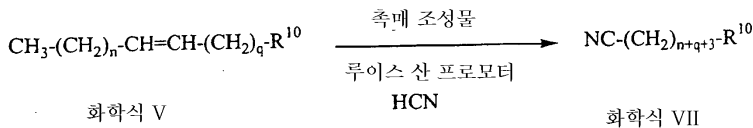
<150>    반응을 수행하기에는 대기압이 만족스러우며, 약 0.05 내지 10 기압 (50.6 내지 1013 kPa)의 압력이 바람직하다. 경우에 따라 10,000 kPa 이상까지 높은 압력이 이용될 수 있지만, 그로 인해 이러한 작업 비용의

증가를 정당화할 수 있는 어떠한 이점이 얻어져야 할 것이다.

<151> 필요한 시간은 특정 작업 조건 및 방법에 따라 수 초 내지 수 시간 (예를 들어, 2 초 내지 24 시간)의 범위일 수 있다.

<152> 불포화 화합물은 분자 당 2 내지 약 30개의 탄소 원자를 가지며, 고리형 또는 비고리형일 수 있다. 이는 화학식  $R^8CH=CH-CH=CR^9$ ,  $CH=CH-(CH_2)_q-R^{10}$ ,  $CH_3-(CH_2)_n-CH=CH-(CH_2)_q-R^{10}$ , 및 이들 2가지 이상의 조합으로 표시될 수 있으며, 이 때,  $R^8$  및  $R^9$ 는 각각 독립적으로 H,  $C_1$  내지  $C_3$  알킬, 또는 이들의 조합이고;  $R^{10}$ 은 H, CN,  $CO_2R^{11}$ , 또는 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬이고; n은 0 내지 12의 정수이고;  $R^{10}$ 이 H,  $CO_2R^{11}$  또는 퍼플루오로알킬일 경우, q는 0 내지 12의 정수이고;  $R^{10}$ 이 CN일 경우 q는 1 내지 12의 정수이고;  $R^{11}$ 은  $C_1$  내지  $C_{12}$  알킬 또는 시클로알킬,  $C_6$  내지  $C_{20}$  아릴, 또는 이들의 조합일 수 있다.

<153> 불포화 화합물은 비고리형 지방족 모노에틸렌성 불포화 화합물, 또는 고리형 모노에틸렌성 불포화 화합물, 또는 이들 2종 이상의 조합일 수 있다. 에틸렌성 불포화 화합물의 비제한적인 예를 하기 화학식 V 및 VI으로 표시하였고, 제조되는 상응하는 최종 니트릴 화합물은 각각 하기 화학식 VII 및 VIII으로 표시하였으며, 이 때, 숫자로 지정한 라디칼은 동일한 의미를 가지고,  $R^9$ 는 상기 기재된 바와 동일하다.



<154>

<155> 바람직하게는, 불포화 유기 화합물은 100 ppm 미만의 퍼옥시드를 함유한다. 적합한 에틸렌성 불포화 화합물의 예로는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 2-펜텐, 2-헥센, 시클로헥센, 시클로펜텐, 알렌, 3-펜텐니트릴, 4-펜텐니트릴, 메틸 3-펜텐노에이트,  $C_bF_{2b+1}$  (여기서, b는 20 이하의 정수임), 및 이들 2종 이상의 조합을 들 수 있다. 모노에틸렌성 불포화 화합물 또한 메틸 2-펜텐노에이트와 같은 에스테르기에 콘주게이트될 수 있다. 바람직한 올레핀은 선형 알켄, 선형 알켄니트릴, 선형 알케노에이트, 선형 2-알케노에이트, 퍼플루오로알킬 에틸렌, 및 이들 2종 이상의 조합이다. 가장 바람직한 기질로는 3- 및 4-펜텐니트릴, 알킬 2-, 3-, 및 4-펜텐노에이트, 및  $C_bF_{2b+1}CH=CH_2$  (여기서, b는 1 내지 12임), 및 이들 2종 이상의 조합을 들 수 있다. 3-펜텐니트릴 및 4-펜텐니트릴이 특히 바람직한 올레핀이다.

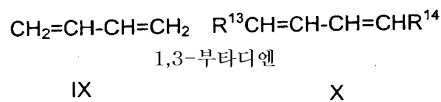
<156> 콘주게이트되지 않은 비고리형 지방족 모노에틸렌성 불포화 화합물을 사용하는 경우, 약 10 중량% 이하의 모노에틸렌성 불포화 화합물은 콘주게이트된 이성질체 형태로 존재할 수 있으며, 상기 이성질체 자체는 히드로시안화될 수 있다. 예를 들어 3-펜텐니트릴을 사용하는 경우, 그의 10 중량% 만큼은 2-펜텐니트릴일 수 있다 (본원에 사용된 용어 "펜텐니트릴"은 "시아노부텐"과 동일한 것으로 의도된다). 적합한 불포화 화합물로는 비치환된 탄화수소 뿐만 아니라, 시아노기와 같이 축매를 공격하지 않는 기로 치환된 탄화수소를 들 수 있다.

<157> 본 발명의 방법은 축매계의 활성 및 선택성 둘 다에 영향을 미치는 1종 이상의 루이스 산 조축매의 존재 하에서 수행할 수 있다. 상기 조축매는 무기금속성 또는 유기금속성 화합물일 수 있으며, 이 때, 양이온은 스칸듐, 티탄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 구리, 아연, 붕소, 알루미늄, 이트륨, 지르코늄, 니오븀, 몰리브덴, 카드뮴, 레늄, 란탄, 유러퓴, 이테르븀, 탄탈, 사마륨, 및 주석으로부터 선택된다. 그 예로  $ZnBr_2$ ,  $ZnI_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $ZnSO_4$ ,  $CuCl_2$ ,  $CuCl$ ,  $Cu(O_3SCF_3)_2$ ,  $CoCl_2$ ,  $CoI_2$ ,  $FeI_2$ ,  $FeCl_2$ ,  $FeCl_2$ ,  $FeCl_2(THF)_2$ ,  $TiCl_4(THF)_2$ ,  $TiCl_2$ ,  $CITi(OiPr)_2$ ,  $MnCl_2$ ,  $ScCl_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $(C_8H_{17})AlCl_2$ ,  $(C_8H_{17})_2AlCl$ ,  $(i\text{-}C_4H_9)_2AlCl$ ,  $Ph_2AlCl$ ,  $PhAlCl_2$ ,  $ReCl_5$ ,

ZrCl<sub>4</sub>, NbCl<sub>5</sub>, VCl<sub>3</sub>, CrCl<sub>2</sub>, MoCl<sub>5</sub>, YCl<sub>3</sub>, CdCl<sub>2</sub>, LaCl<sub>3</sub>, Er(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Yb(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, SmCl<sub>3</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnX (여기서, X = CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>, 또는 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>BCN), B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, 및 TaCl<sub>5</sub>을 들 수 있다. 적합한 조촉매는 본원에 참고문헌으로 포함되는 미국 특허 제3,496,217호, 제3,496,218호 및 제4,774,353호에 더 기재되어 있다. 이러한 조촉매로는 금속염 (예를 들어, ZnCl<sub>2</sub>, CoI<sub>2</sub>, 및 SnCl<sub>2</sub>), 및 유기금속성 화합물 (예를 들어, R<sup>12</sup>AlCl<sub>2</sub>, R<sup>12</sup>SnO<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>, 및 R<sup>12</sup>B; 여기서, R<sup>12</sup>는 알킬 또는 아릴기임)을 들 수 있다. 본원에 참고문헌으로 포함되는 미국 특허 제 4,874,884호에는, 촉매계의 촉매 활성을 증가시키기 위해 조촉매의 상승적인 조합을 선택할 수 있는 방법을 기재하고 있다. 바람직한 조촉매로는 CdCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, 및 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Sn(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>, 또는 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>BCN을 들 수 있다. 반응에 존재하는 조촉매 대 제VIII족 전이 금속의 몰비는 약 1:16 내지 약 50:1의 범위내일 수 있다.

<158> 히드로시아화는 또한 콘주게이트된 불포화 화합물을 이용하여 수행할 수 있다. 콘주게이트된 불포화 화합물을 사용할 경우, 루이스 산 조촉매는 임의적으로 사용된다. 약 4 내지 약 15개, 바람직하게는 4 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 콘주게이트된 불포화 화합물은 1,3-부타디엔, 시스 및 트랜스-2,4-헥사디엔, 시스 및 트랜스-1,3-펜타디엔, 1,3-시클로옥타디엔, 및 이들 2종 이상의 조합이다. 부타디엔은 아디포니트릴의 제조에서 상업적으로 중요하기 때문에 특히 바람직하다. 바람직하게는, 부타디엔은 5 ppm 미만의 t-부틸 카테콜, 500 ppm 미만의 비닐시클로헥센, 및 100 ppm 미만의 퍼옥시드를 함유한다.

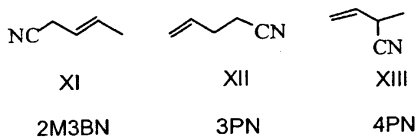
<159> 하기 화학식 IX 및 X는 일부 적합한 출발 콘주게이트된 올레핀을 나타낸다.



<160>

<161> 상기 식에서, R<sup>13</sup> 및 R<sup>14</sup>는 각각 독립적으로 H 또는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>3</sub> 알킬이다.

<162> 화학식 XI, XII, 및 XIII은 1,3-부타디엔 및 HCN으로부터 수득된 생성물을 나타낸다.



<163>

<164> 상기 식에서, 3PN은 3-펜텐니트릴이고, 4PN은 4-펜텐니트릴이고, 2M3BN은 2-메틸-3-부텐니트릴이다.

<165> 콘주게이트된 불포화 화합물과 HCN-함유 유체의 반응은 모노에틸렌성 불포화 화합물과 관련하여 상기 기재된 것과 동일한 방식으로 수행할 수 있다.

<166> 인 함유 리간드 중합체를 이용하는 이성질체화

<167> 본 발명의 제9 측면으로, 본 발명의 리간드 중합체 조성물을 사용하여 분지형 니트릴을 선형 니트릴로 이성질체화시키는 데 사용할 수 있는 촉매를 형성할 수 있다. 이성질체화는 알케닐 니트릴을 이성질체화시키기에 충분한 조건 하에서 알케닐 니트릴과 상기 개시된 촉매를 접촉시키는 것을 포함한다. 이 공정은 루이스 산의 존재 하에서 또는 부재 하에서 수행할 수 있다. 적합한 알케닐 니트릴의 예로는 2-알킬-3-모노알켄니트릴, 3-알켄니트릴, 또는 이들의 조합을 들 수 있으나, 이로 한정되는 것은 아니다. 알케닐 니트릴은 회분식 또는 연속식 히드로시아화 공정에 의해 제조될 수 있다. 이성질체화는 히드로시아화와 관련하여 상기 기재된 것과 실질적으로 유사한 조건하에 수행할 수 있다. 바람직하게는, 분지형 니트릴은 100 ppm 미만의 퍼옥시드를 함유한다.

<168> 이성질체화에서 출발 물질로서 사용되는 2-알킬-3-모노알켄니트릴은 상기 기재된 디올레핀의 히드로시아화에 의해 제조될 수 있거나, 임의의 다른 유용한 공급처로부터 입수할 수 있다. 이성질체화에서 출발 물질로서 사용되는 2-알킬-3-모노알켄니트릴 중 올레핀성 이중 결합은 시아노기의 삼중 결합에 콘주게이트될 수 없다. 적합한 출발 2-알킬-3-모노알켄니트릴은 또한 시아노기와 같이 촉매를 공격하지 않는 기를 가질 수 있다. 바람직하게는, 출발 2-알킬-3-모노알켄니트릴은 임의의 추가의 치환기를 제외하고 5 내지 8개의 탄소 원자를 함유한다.

2-메틸-3-부텐니트릴은 아디포니트릴을 제조하는 데 사용되기 때문에 특히 중요한 출발 물질이다. 다른 대표적인 니트릴 출발 물질로는 2-에틸-3-부텐니트릴 및 2-프로필-3-부텐니트릴을 들 수 있다.

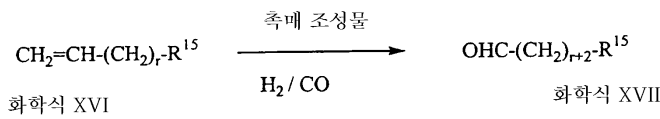
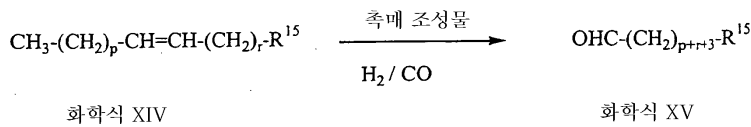
- <169> 출발 니트릴이 2-메틸-3-부텐니트릴 (2M3BN, 화학식 XIII)인 경우, 이성질체화 생성물은 상기 화학식 XI 및 XII으로 표시되는 것들이다.
- <170> 본 발명의 이성질체화 공정은 예를 들어 대기압에서 및 10 내지 200℃, 바람직하게는 60 내지 150℃ 범위의 임의의 온도에서 수행할 수 있다. 그러나, 압력은 중요하지 않으며, 경우에 따라 대기압보다 높거나 낮을 수 있다. 통상적인 회분식 또는 연속식 유동 절차 중 어느 것이라도 액체상 또는 증기상 (비교적 휘발성인 2-메틸-3-부텐니트릴 반응물 및 선형 펜텐니트릴 생성물의 경우)으로 이용될 수 있다. 반응기는 임의의 기계적 및 화학적 저항 재료일 수 있고, 보통 유리 또는 비활성 금속 또는 합금, 예를 들어 니켈, 구리, 은, 금, 백금, 스테인리스강, 모넬 (Monel; 등록상표) 금속 합금 또는 하스텔로이 (Hastelloy; 등록상표) 금속 합금으로 제조될 수 있다.
- <171> 상기 공정은 용매 또는 희석제의 존재 하에서 또는 부재하에 수행할 수 있다. 촉매에 대해 비활성이거나 비과괴성인 임의의 용매 또는 희석제를 사용할 수 있다. 적합한 용매로는 지방족 또는 방향족 탄화수소 (헥산, 시클로헥산, 벤젠), 에테르 (디에틸 에테르, 테트라히드로푸란, 디옥산, 글리콜 디메틸 에테르, 아니솔), 에스테르 (에틸 아세테이트, 메틸 벤조에이트), 니트릴 (아세토니트릴, 벤조니트릴), 또는 이들 2종 이상의 조합을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- <172> 촉매 (제VIII족 금속, 바람직하게는 니켈과 리간드 중합체의 착물)는 본질적으로 비휘발성인 반면, 2-메틸-3-부텐니트릴 반응물 및 선형 펜텐니트릴 생성물은 비교적 휘발성이다. 따라서, 연속식 유동 절차에서는, 촉매가 슬러리-액체상 작업에서 유동 시스템의 한 성분일 수 있다. 촉매는 또한 반증기상 작업에서 이동성 비유동 액체 상태일 수 있거나, 통상적인 유동 증기상 작업 또는 유동 액체상 작업에서 고정층 상태일 수 있다.
- <173> 예를 들어, 2-알킬-3-모노알켄니트릴에서 선형 알켄니트릴로의 실제 수준의 전환을 달성하기 위한 이성질체화 공정에 필요한 시간은 반응 온도에 좌우되며, 즉 저온에서의 작업은 일반적으로 고온에서의 작업보다 더 긴 시간을 필요로 한다. 실제 반응 시간은 특정 작업 조건 및 방법에 따라 수 초 내지 수 시간 (2 초 내지 약 24 시간)의 범위일 수 있다.
- <174> 2-알킬-3-모노알켄니트릴 대 촉매의 물비는 회분식 또는 연속식 작업의 경우 일반적으로 1:1 초과, 보통 약 5:1 내지 20,000:1, 바람직하게는 100:1 내지 5,000:1이다.
- <175> 인 함유 리간드 중합체를 이용하는 히드로포르밀화
- <176> 본 발명의 제10 측면으로, 본 발명의 리간드 중합체를 사용하여, 2 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 모노에틸렌성 불포화 유기 화합물을 히드로포르밀화시켜 상응하는 알데히드를 생성하는 데 사용될 수 있는 촉매를 형성할 수 있다. 상기 촉매는 본 발명의 리간드 중합체 1종 이상과 조합된 제VIII족 금속 또는 제VIII족 금속 화합물을 포함한다. 히드로포르밀화 반응을 위한 바람직한 제VIII족 금속은 로듐, 이리듐, 및 백금이고, 로듐이 가장 바람직하다. 제VIII족 금속은 수소화물, 할라이드, 유기산 염, 케토네이트, 무기산 염, 산화물, 카르보닐 화합물, 아민 화합물과 같은 화합물, 또는 이들 2종 이상의 조합물 일 수 있다. 바람직한 제VIII족 금속 화합물은  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{IrSO}_4$ ,  $\text{RhCl}_3$ ,  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Rh}(\text{OAc})_3$ ,  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ ,  $[\text{Rh}(\text{OAc})(\text{COD})]_2$ ,  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ ,  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_3$ ,  $[\text{Rh}(\text{OAc})(\text{CO})_2]_2$ ,  $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ , 및 이들 2종 이상의 조합이며, 여기서, "acac"는 아세틸아세토네이트기이고, "OAc"는 아세틸기이고, "COD"는 1,5-시클로옥타디엔이고, "Ph"는 페닐기이다. 그러나, 제VIII족 금속 화합물이 반드시 상기 열거된 화합물로만 한정되는 것이 아니라는 것을 주의하여야 한다. 히드로포르밀화에 적합한 로듐 화합물은 예를 들어, 본원에 참고문헌으로 포함되는 PCT 특허 출원 WO 9530680호, 미국 특허 제3,907,847호 및 문헌 [J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 2066]에 기재된 바와 같이, 당 업계에 널리 공지된 기술에 의해 제조되거나 생성될 수 있다. 존재하는 중합체 포스파이트 리간드에 의해 치환될 수 있는 리간드를 함유하는 로듐 화합물이 바람직한 로듐원이다. 이러한 바람직한 로듐 화합물의 예는  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ ,  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{C}_6\text{H}_9\text{COCHCO-t-C}_4\text{H}_9)$ ,  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ ,  $\text{Rh}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ ,  $\text{Rh}(2\text{-에틸헥사노에이트})$ , 및 이들 2종 이상의 조합물이다.
- <177> 촉매 중 전이 금속의 양은 다양할 수 있으며, 촉매 활성과 공정 경제성의 균형을 맞추어 결정될 수 있다. 일반적으로, 리간드 중합체 대 전이 금속의 물비는 일반적으로 약 1:1 내지 약 100:1 몰의 인, 바람직하게는 약 2:1 내지 약 20:1 몰의 인(mol)/금속(mol)일 수 있다.

<178> 히드로포르밀화 공정의 반응물은 분자 중 1개 이상의 "C=C" 결합 및 바람직하게는 2 내지 약 20개의 탄소 원자를 갖는 불포화 유기 화합물이다. 적합한 에틸렌성 불포화 유기 화합물의 예로는 선형 말단 올레핀성 탄화수소 (즉, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센 및 1-도데센); 분지형 말단 올레핀성 탄화수소 (즉, 이소부텐 및 2-메틸-1-부텐); 선형 내부 올레핀성 탄화수소 (즉, 시스- 및 트랜스-2-부텐, 시스- 및 트랜스-2-헥센, 시스- 및 트랜스-2-옥텐, 및 시스- 및 트랜스-3-옥텐); 분지형 내부 올레핀성 탄화수소 (2,3-디메틸-2-부텐, 2-메틸-2-부텐 및 2-메틸-2-펜텐); 말단 올레핀성 탄화수소; 내부 올레핀성 탄화수소 혼합물 (즉, 부텐을 이합체화시켜 제조한 옥텐); 고리형 올레핀 (즉, 시클로헥센 및 시클로옥텐); 및 이들 2종 이상의 조합물을 들 수 있으나, 이로 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는, 불포화 유기 화합물은 100 ppm 미만의 퍼옥시드를 함유한다.

<179> 또한, 적합한 올레핀성 화합물의 예로는 불포화 탄화수소기로 치환된 것, 예를 들어 스티렌, 알파-메틸스티렌 및 알릴벤젠과 같은 방향족 치환기를 함유하는 올레핀성 화합물을 들 수 있다.

<180> 불포화 유기 화합물은 또한 산소, 황, 질소 또는 인과 같은 헤테로원자를 함유하는 1개 이상의 관능기에 의해 치환될 수 있다. 이들 헤테로원자-치환된 에틸렌성 불포화 유기 화합물의 예로는 비닐 메틸 에테르, 메틸 올레레이트, 올레일 알코올, 3-펜텐니트릴, 4-펜텐니트릴, 3-펜텐산, 4-펜텐산, 메틸 3-펜텐노에이트, 7-옥텐-1-알, 아크릴로니트릴, 아크릴산 에스테르, 메틸 아크릴레이트, 메타크릴산 에스테르, 메틸 메타크릴레이트, 아크롤레인, 알릴 알코올, 3-펜텐알, 4-펜텐알, 및 이들 2종 이상의 조합물을 들 수 있다.

<181> 본 발명의 히드로포르밀화 공정은 하기와 같이 도시될 수 있다.



<182>

<183> 상기 식에서, R<sup>15</sup>는 H, -CN, -CO<sub>2</sub>R<sup>16</sup>, -C(O)N(R<sup>16</sup>)<sub>2</sub>, -CHO, -OR<sup>16</sup>, OH, 또는 이들 두가지 이상의 조합이고, p는 0 내지 12의 정수이고, r은 0 내지 12의 정수이다. 각각의 R<sup>16</sup>은 H, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 분지쇄 또는 직쇄 알킬, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 시클로알킬, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>20</sub> 아릴로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된다.

<184> 특히 바람직한 불포화 유기 화합물은 3-펜텐니트릴, 3-펜텐산, 3-펜텐알, 알릴 알코올, 및 알킬 3-펜텐노에이트, 예를 들어 메틸 3-펜텐노에이트, 및 이들 2종 이상의 조합물이다. 바람직하게는, 3-펜텐니트릴, 3-펜텐산, 3-펜텐알, 알릴 알코올, 및 알킬 3-펜텐노에이트는 100 ppm 미만의 퍼옥시드를 함유한다. 이들 화합물 중 하나로부터 출발하여 본 발명에 의해 제조된 선형 알데히드 화합물은 나일론-6 및(또는) 나일론-6,6의 전구체인, ε-카프로락탐, 헥사메틸렌디아민, 6-아미노카프로산, 6-아미노카프로니트릴 또는 아디프산의 제조에 유리하게 사용될 수 있다.

<185> 본 발명의 히드로포르밀화 공정은 또한 2종 이상의 불포화 유기 화합물을 포함하는 혼합물을 이용하여 수행할 수 있다. 예를 들어, 4-펜텐니트릴을 함유하는 혼합물 중에 3-펜텐니트릴이 존재할 수 있다. 상기 4-이성질체는 상응하는 3-이성질체와 유사한 방식으로 반응하여 목적하는 선형 알데히드를 제공하기 때문에, 이성질체 혼합물이 본 발명의 공정에 직접 사용될 수 있다.

<186> 3-펜텐니트릴은 히드로포르밀화 반응을 방해하지 않는 불순물을 함유하는 혼합물 중에 존재할 수 있다. 이러한 불순물의 예는 2-펜텐니트릴이다.

<187> 본 발명의 히드로포르밀화 공정은 당업자에게 공지된 임의의 수단, 예를 들어 본원에 참고문헌으로 포함되는 미국 특허 제4,769,498호에 개시된 수단에 의해 수행할 수 있다. 일반적으로, 상기 공정은 목적하는 알데히드를 제조하기에 충분한 임의의 조건하에 수행할 수 있다. 예를 들어, 온도는 약 0°C 내지 200°C, 바람직하게는 약

50℃ 내지 150℃, 보다 바람직하게는 85℃ 내지 110℃일 수 있다. 압력은 대기압 내지 5 MPa, 바람직하게는 0.1 내지 2 MPa로 달라질 수 있다. 원칙적으로, 압력은 수소 및 일산화탄소의 분압을 합한 것과 동일하다. 비활성 기체 또한 존재할 수 있으며, 비활성 기체가 존재할 경우에는 압력이 대기압 내지 15 MPa로 달라질 수 있다. 수소 대 일산화탄소의 몰비는 일반적으로 10:1 내지 1:10, 바람직하게는 6:1 내지 1:2 수소(mol)/일산화탄소(mol)이다. 일산화탄소 대 수소의 몰비가 1:1인 것이 가장 바람직하다.

- <188> 촉매의 양은 촉매 활성 및 공정 경제성과 관련하여 유리한 결과가 얻어질 수 있도록 선택된다. 일반적으로, 불포화 유기 화합물, 촉매 조성물, 및 용매 (존재한다면)를 포함하는 반응에서 전이 금속의 양은 유리 금속으로서 계산하였을 때 10 내지 10,000 ppm, 보다 바람직하게는 50 내지 1,000 ppm일 수 있다.
- <189> 용매는 히드로포르밀화 반응물의 혼합물 자체, 예를 들어 출발 불포화 화합물, 알데히드 생성물 및(또는) 부산물일 수 있다. 다른 적합한 용매로는 포화 탄화수소 (예를 들어, 케로센, 광유, 또는 시클로헥산), 에테르 (예를 들어, 디페닐 에테르 또는 테트라히드로푸란), 케톤 (예를 들어, 아세톤, 시클로헥산온), 니트릴 (예를 들어, 아세토니트릴, 아디포니트릴 또는 벤조니트릴), 방향족 (예를 들어, 톨루엔, 벤젠, 또는 크실렌), 에스테르 (예를 들어, 메틸 발레레이트, 카프로락톤), 디메틸포름아미드, 또는 이들 2종 이상의 조합물을 들 수 있다.
- <190> 히드로포르밀화 공정은 용액 중에서 또는 기체상으로 수행할 수 있다. 히드로포르밀화를 증기상에서 수행하는 경우, 바람직한 온도 범위는 약 50℃ 내지 약 180℃, 가장 바람직하게는 약 90℃ 내지 110℃이다. 온도는 증기상에서 반응물 및 생성물 모두를 유지하기에 충분히 높지만, 촉매의 열화를 방지하기에는 충분히 낮도록 선택되어야 한다. 특히 바람직한 온도는 사용되는 촉매, 사용되는 올레핀성 화합물, 및 목적하는 반응 속도에 의해 어느 정도 좌우된다. 작업 압력은 중요하지 않지만, 약 0.1 내지 1.0 MPa일 수 있다. 압력 및 온도의 조합은 증기상에서 반응물 및 생성물 모두를 유지하기에 충분히 높도록 선택되어야 한다. 산소 민감성 촉매가 공기로부터 산소에 노출되지 않도록 주의하면서 주어진 촉매를 관형 반응기와 같은 반응기에 적재한다. 그 후, 목적하는 올레핀성 화합물, 일산화탄소 및 수소와 함께 임의의 바람직한 희석제 (예를 들어, 질소, 헬륨 또는 아르곤)의 기체상 혼합물을 촉매와 접촉시키면서 반응기에 통과시킨다. 반응 생성물은 일반적으로 실온에서 액체이고, 편리하게는 냉각시켜 회수한다. 반응기 배출물은 샘플링 밸브에 직접 연결될 수 있고, 기체 크로마토그래피에 의해 분석될 수 있다. 알데히드성 생성물, 예를 들어 프로필렌의 히드로포르밀화에 의해 수득되는 선형 및 분지형 부티랄데히드를 정량적으로 분리하고, 30M DB-Wax (등록상표) 모세관 GC 컬럼을 이용하여 분석할 수 있다.
- <191> 본원에 기재된 히드로시안화, 이성질체화, 및 히드로포르밀화 공정을 위해서는, 촉매의 산화성 불활성화를 지체시키기 위해 비산화성 환경이 바람직하다. 따라서, 질소와 같은 비활성 분위기가 바람직하게 이용되지만, 산화에 의한 촉매 활성의 손실에도 불구하고 경우에 따라 공기가 이용될 수 있다. 촉매에 해로운 불순물은 최소로 유지되어야 한다.
- <192> 하기 실시예는 인 함유 리간드가 형성되는 중합체 기질을 제조하는 다양한 방법 및 인 함유 리간드 조성물을 형성하는 방법을 비롯한, 본 발명의 구체적인 특징 및 실시양태를 더 설명하기 위해 제시된다. 유사하게, 화학식에 의해 구조를 식별할 때 특정 반응 및 화합물은 해당하는 인 함유 두자리 리간드 조성물의 형성을 위한 반응 경로의 예로서 의도된다. 따라서, 다른 화학종 및 생성물의 분포는 당업계에 일반적으로 알려진 바와 같이 제시될 것이고, 이러한 조성물과 관련된 임의의 성능 데이터는 특정 화합물의 단리 또는 분리없이 제조된 혼합물을 이용하여 유도한 것임을 이해해야 한다. 달리 언급하지 않는 한, 모든 부, 비율, 및 백분율은 중량을 기준으로 한 것이다.
- <193> 달리 언급하지 않는 한, 각각의 인 함유 리간드 조성물의 성능을 평가하기 위해 하기 일반 절차를 이용하였다:
- <194> 촉매의 제조: 톨루엔 0.320 mL에 용해된 Ni(COD)<sub>2</sub> (0.014 mmol) 0.0039 g을 THF 0.200 mL에 용해된, 평가하고자 하는 특정량의 각 인 함유 리간드 중합체 조성물에 첨가하여 촉매 용액을 제조하였다.
- <195> 부타디엔의 히드로시안화: Ni 약 0.0020 mmol을 명목상 함유하는 특정 부피의 상기 촉매 용액을 격막 챔버 장착된 2개의 반응 바이알에 각각 첨가하였다. 상기 바이알을 -20℃로 냉각하고, 발레로니트릴 중 HCN (0.830 mmol HCN)의 용액 120 μL 및 톨루엔 중 부타디엔 (0.925 mmol BD)의 용액 280 μL를 각 바이알에 첨가하였다. 상기 바이알을 밀봉하고, 80℃로 설정된 고온 블록 반응기에 정치하였다. 1.5 시간 및 3 시간 후에 샘플을 꺼내고, -20℃로 냉각함으로써 켄칭하였다. 그 후, 반응 혼합물을 에틸 에테르에 희석하고, 내부 표준으로서 발레로니트릴을 이용하는 GC에 의해 생성물 분포를 분석하였다. 결과는 유용한 니트릴 (3-펜텐니트릴 (3PN), 및 2-메틸-3-부텐니트릴 (2M3BN))으로 전환된 출발 HCN의 상대적인 백분율로서 제시하였다.

- <196> 2-메틸-3-부텐 니트릴 (2M3BN)의 이성질체화: Ni 약 0.002 mmol을 명목상 함유하는 특정 부피의 상기 촉매 용액을 격막 캡이 장착된 2개의 반응 바이알 각각에 첨가하였다. 2M3BN 및 발레로니트릴 (0.930 mmol 2M3BN)을 함유하는 저온 용액 130  $\mu$ l을 각 바이알에 첨가하였다. 상기 바이알을 밀봉하고, 125 $^{\circ}$ C로 설정된 고온 블록 반응기에 두었다. 1.5 시간 및 3 시간 후에 샘플을 꺼내고, 냉각하고, 에틸 에테르에 희석하였다. 내부 표준으로서 발레로니트릴을 이용하는 GC에 의해 생성물 분포를 분석하였다. 결과는 3PN/2M3BN의 비로서 제시하였다.
- <197> 3-펜텐니트릴 (3PN)의 히드로시아화: Ni 약 0.003 mmol 및 3PN 중 ZnCl<sub>2</sub> (0.0067 mmol ZnCl<sub>2</sub>)의 용액 13  $\mu$ l을 명목상 함유하는 특정 부피의 상기 촉매 용액을 격막 캡이 장착된 바이알에 첨가하였다. 상기 바이알을 -20 $^{\circ}$ C로 냉각하고, HCN, 3PN, 및 2-에톡시에틸 에테르 (0.396 mmol HCN, 0.99 mmol 3PN)의 용액 125  $\mu$ l를 첨가하였다. 히드로시아화 및 히드로포르밀화를 위해 사용된 3PN은 대략 97% t-3-펜텐니트릴을 함유하였다 (GC). 상기 바이알을 밀봉하고, 실온에서 24 시간 동안 방치하였다. 반응 혼합물을 에틸 에테르로 희석하고, 내부 표준으로서 2-에톡시에틸 에테르를 사용하는 GC에 의해 생성물 분포를 분석하였다. 결과는 디니트릴 생성물로 전환된 출발 펜텐니트릴의 상대적인 백분율 및 HCN을 기준으로 한 수율로서 제시하였다. 선형 아디포니트릴 (ADN) 이성질체에 대한 선택률은 반응 생성물 혼합물 중 ADN의 백분율로서 기록하였다.
- <198> 3-펜텐니트릴의 히드로시아화의 일부 예에서는, 실험 시작시에 HCN을 회분식으로 첨가하고, 혼합물을 고온 블록 반응기에서 가열하였다. 일부 예에서는, 실험하는 동안 HCN을 천천히 첨가하고, 혼합물을 자동 온도 제어되는 오일조에서 가열하였다. 건조 질소 기체로 0 $^{\circ}$ C의 액체 HCN (0 $^{\circ}$ C의 순환조에서 유지됨)을 버블링함으로써, HCN을 HCN/N<sub>2</sub> 기체 혼합물로서 플라스크에 전달하여, 약 35% HCN (v/v)인 증기 스트림을 제공하였다. 질소 기체의 유속은 HCN 전달 속도를 결정한다. 샘플을 기체 크로마토그래피 (GC)에 의해 주기적으로 분석하였다.

**실시예**

- <199> 실시예 1
- <200> 측면 5: 4,4'-에틸리덴비스(2-이소프로필-5-메틸)페놀의 산화 커플링으로부터 유래된 중합체:
- <201> 자기 교반기가 구비된 25 mL 바이알에 4,4'-에틸리덴비스(2-이소프로필-5-메틸)페놀 (문헌 [Bull. Chem. Soc. Jpn., 1989, 62, 3603]에 기재된 바와 같이 제조) 1.0 g 및 문헌 [Tetrahedron Lett., 1994, 35, 7983]에 따라 제조된 Cu(OH)Cl(TMEDA) (여기서, TMEDA는 테트라메틸에틸렌디아민임) 50 mg 및 염화메틸렌 3 mL을 첨가하였다. 혼합물을 밤새 교반하고, 추가의 염화메틸렌 6 mL을 첨가하고, 혼합물을 2일 동안 더 교반하였다. 혼합물을 나트륨 EDTA (에틸렌디아민테트라아세트산) 수용액으로 처리하였다. 수성층을 제거하고, 고체를 여과하고, 아세톤으로 세척하였다. 진공 하에서 건조한 후, 갈색 고체 0.833 g을 수득하였다.
- <202> 실시예 1A
- <203> 측면 1: 중합체와 o-크레솔의 포스포로클로리다이트와의 반응으로부터의 중합체 포스파이트의 제조:
- <204> 자기 교반 바가 구비된 100 mL 둥근 바닥 플라스크를 테트라히드로푸란 (THF) 약 30 mL 중 실시예 1에 기재된 갈색 고체 중합체 490 mg 및 o-크레솔의 포스포로클로리다이트로 충전하였다. 트리-n-부틸아민 약 1 g을 첨가하였다. 혼합물을 밤새 교반하고, 용매를 진공 하에서 제거하였다. 아세토니트릴을 첨가하고, 고체를 여과하고, 아세토니트릴로 세척하고, 진공 건조하여 황색 고체 713 mg 을 수득하였다.
- <205> 실시예 1B
- <206> 실시예 1A로부터의 중합체를 이용한 촉매의 제조 및 용도:
- <207> 측면 7: 촉매의 제조: 실시예 1A에 기재된 중합체 포스파이트 리간드 0.034 g을 격막 캡이 구비된 반응 바이알에 중량하였다. THF 200  $\mu$ l를 바이알에 첨가하고, 샘플을 진탕하였다. 톨루엔 0.320 mL 중 Ni(COD)<sub>2</sub> 0.0039 g (0.014 mmol)을 바이알에 첨가함으로써 촉매 용액을 제조하였다.
- <208> 측면 8: 부타디엔의 히드로시아화: 상기와 같이 제조된 촉매 샘플을 -20 $^{\circ}$ C로 냉각하고, 톨루엔 중 부타디엔 (0.925 mmol 부타디엔)의 용액 280 L 및 발레로니트릴 중 HCN (0.830 mmol HCN)의 용액 120 L을 첨가하였다. 혼합물을 80 $^{\circ}$ C로 가열하였다. 3시간 후, 샘플을 꺼내고, -20 $^{\circ}$ C로 냉각함으로써 켄칭하였다. 그 후, 혼합물을 에틸 에테르로 희석하고, 내부 표준으로서 발레로니트릴에 대해 GC에 의해 생성물 분포를 분석하였다. 분석은 출발 HCN의 64%가 유용한 니트릴 (3-펜텐니트릴/2-메틸-3-부텐니트릴, 3PN/2M3BN, 비율은 16.3이었음)로 전환되었음을 보여주었다.

- <209> 측면 8: 3-펜텐니트릴 (3PN)의 히드로시안화: 상기와 같이 제조된 또다른 촉매 샘플을 -20℃로 냉각하고, HCN, 3PN 및 2-에톡시에틸 에테르 (0.396 mmol HCN, 0.99 mmol 3PN)의 용액 125 μl을 첨가하였다. 3PN 중 ZnCl<sub>2</sub> (0.0067 mmol ZnCl<sub>2</sub>)의 용액 13 μl을 바이알에 첨가하였다. 바이알을 밀봉하고, 실온에서 24시간 동안 방치하였다. 반응 혼합물을 에틸 에테르로 희석하고, 내부 표준으로서 2-에톡시에틸 에테르를 이용한 GC에 의해 생성물 분포를 분석하였다. 분석은 출발 HCN의 66%가 디니트릴 생성물로 전환되었음을 보여주었다. 선형 ADN 이성질체에 대한 선택률은 97.6%이었다.
- <210> 측면 9: 2-메틸-3-부텐니트릴 (2M3BN)의 이성질체화: 상기와 같이 제조된 또다른 촉매 샘플에 2M3BN (0.930 mmol) 및 발레로니트릴을 함유하는 냉용액 130 L을 첨가하였다. 혼합물을 120℃로 3시간 동안 가열하였다. 내부 표준으로서 발레로니트릴을 이용한 GC 분석은 19.2의 3PN/2M3BN 비율이 도달되었음을 나타내었다.
- <211> 실시예 2
- <212> 측면 1: 2,2'-비스(메톡시)-1,1'-비나프틸-3,3'-비보론산 및 4,4'-디브로모비페닐 에테르의 커플링에 의한 중합체의 제조:
- <213> 질소 분위기 하에서, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 수용액 (10 mL, 1 M)을 2,2'-비스(메톡시)-1,1'-비나프틸-3,3'-디보론산 (0.880 g, 2.2 mmol), 4,4'-디브로모비페닐 에테르 (0.722 g, 2.2 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.050 g, 0.044 mmol) 및 1,4-디옥산 (15 mL) (여기서, PPh<sub>3</sub>는 트리페닐 포스핀임)의 혼합물에 첨가하였다. 수득된 혼합물을 48시간 동안 환류시켰다. 유기층을 분리한 후, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (125 mL)로 희석하였다. 용액을 1 N HCl (50 mL) 및 포화 NaCl 용액 (2 x 50 mL)으로 세척하고, MgSO<sub>4</sub> 상에서 건조하였다. 용매를 회전 증발에 의해 제거하여 황색/황갈색 고체를 수득하였다. 고체를 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>에 재용해하고, 메탄올로 2회 침전시켰다. 단리된 황갈색 고체를 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>에 용해하고, -30℃로 냉각하였다. 강하게 교반하면서, BBr<sub>3</sub> (1.00 mL, 10.6 mmol)을 적가하였다. BBr<sub>3</sub> 2 내지 3 방울을 첨가한 후, 반응 혼합물의 색이 오렌지/적색으로 변화하였다. 첨가하는 동안, 온도를 반응 온도가 -10℃ 미만으로 유지되도록 조절하였다. 반응 혼합물을 실온에서 18시간 동안 교반한 후, 0℃로 냉각하였다. 차가운 증류수 (150 mL)를 반응 혼합물에 적가하고, 45분 동안 교반하여 황색 혼합물을 수득하였다. 유기층을 분리하고, 1N HCl (2 x 125 mL), 포화 NaCl 용액 (150 mL)으로 세척하고, MgSO<sub>4</sub> 상에서 건조하였다. 용매를 제거하자 오렌지/갈색 결정질 고체 (0.737 g, 1.2 mmol, 53.8% 수율)가 단리되었다. 폴리스티렌 표준을 이용한 THF 중 겔 투과 크로마토그래피: M<sub>w</sub>=2172 및 M<sub>n</sub>=1081 (PDI=2.0) (여기서, M<sub>w</sub>은 중량 평균 분자량이고, M<sub>n</sub>은 수 평균 분자량이고, 비율 M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>로서 계산된 PDI는 다분산성 지수임).
- <214> 실시예 2A
- <215> 측면 1: 실시예 2로부터의 중합체와 1,2,3,4-테트라히드로-1-나프톨의 포스포로클로리다이트와의 반응에 의한 중합체 포스파이트 리간드의 제조:
- <216> 질소 대기 하에서, 1,2,3,4-테트라히드로-1-나프톨 (0.76 g, 2.10 mmol) 및 디에틸 에테르 (10 mL)의 포스포로클로리다이트를 함유하는 둥근 바닥 플라스크를 -30℃로 냉각하였다. 실시예 2에 기재된 중합체 비나프톨 디올 (0.525 g, 4.58 mmol)을 상기 냉용액에 첨가한 후, 트리에틸아민 (0.3 mL, 2.10 mmol)을 첨가하였다. 수득된 혼합물을 실온으로 가온하고, 밤새 교반하였다. 고체를 여과하고, 아세토니트릴로 세척하고, 진공 하에서 건조하여 백색 고체 (1.03 g, 96% 수율)를 수득하였다.
- <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H}
- NMR (202.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 132.15, 132.81(주요). GPC (THF, 폴리스티렌 표준): M<sub>n</sub> = 1,305, M<sub>w</sub> = 2,272, PDI = 1.74. 원소 분석: 68.70 %C, 6.15 %H, 3.18 %P.
- <217>
- <218> 실시예 2B
- <219> 실시예 2A로부터의 중합체를 이용한 촉매의 제조 및 용도:
- <220> 측면 7: 촉매의 제조: 0.320 ml 톨루엔 중 Ni(COD)<sub>2</sub> 0.0039 g (0.014 mmol)을 0.200 mL THF 중 실시예 2A에 기재된 리간드 0.026 g (0.020 mmol)에 첨가함으로써 촉매 용액을 제조하였다.

- <221> 측면 8: 부타디엔의 히드로시아화: 상기 촉매 용액 74  $\mu\text{l}$ 을 격막 캡이 장착된 2개의 반응 바이알 각각에 첨가하였다. 바이알을  $-20^{\circ}\text{C}$ 로 냉각하고, 발레로니트릴 중 HCN (0.830 mmol HCN)의 용액 120  $\mu\text{l}$  및 톨루엔 중 부타디엔 (BD) (0.925 mmol BD)의 용액 280  $\mu\text{l}$ 을 각각의 바이알에 첨가하였다. 바이알을 밀봉하고,  $80^{\circ}\text{C}$ 로 설정된 고온 블록 반응기에 정치하였다. 1.5 및 3시간 후에 샘플을 꺼내고,  $-20^{\circ}\text{C}$ 로 냉각함으로써 켄칭하였다. 그 후, 반응 혼합물을 에틸 에테르에 희석하고, 내부 표준으로서 발레로니트릴에 대한 GC에 의해 생성물 분포를 분석하였다. 분석은 출발 HCN의 76.1 및 78.8%가 유용한 니트릴로 전환되었음을 보여주었다 (3PN/2M3BN 비율은 1.5시간 후 0.94이고, 3시간 후에도 0.94이었음).
- <222> 측면 8: 3-펜텐니트릴 (3PN)의 히드로시아화: 상기 촉매 용액 116  $\mu\text{l}$  (0.0031 mmol Ni), 및 3PN 중  $\text{ZnCl}_2$  (0.0067 mmol  $\text{ZnCl}_2$ )의 용액 13  $\mu\text{l}$ 를 격막 캡이 장착된 바이알에 첨가하였다. 바이알을  $-20^{\circ}\text{C}$ 로 냉각하고, HCN, 3PN 및 2-에톡시에틸 에테르 (0.396 mmol HCN, 0.99 mmol 3PN)의 용액 125  $\mu\text{l}$ 을 첨가하였다. 바이알을 밀봉하고, 실온에서 24시간 동안 방치하였다. 반응 혼합물을 에틸 에테르로 희석하고, 내부 표준으로서 2-에톡시에틸 에테르를 이용한 GC에 의해 생성물 분포를 분석하였다. 분석은 출발 펜텐니트릴의 7.6%가 디니트릴 생성물로 전환되었음을 보여주었다 (HCN을 기준으로 21% 수율). 선형 아디포니트릴 (ADN) 이성질체에 대한 선택률은 96.0%이었다.
- <223> 측면 9: 2-메틸-3-부텐 니트릴 (2M3BN)의 이성질체화: 상기 촉매 용액 82  $\mu\text{l}$  (0.0022 mmol Ni)을 격막 캡이 장착된 2개의 반응 바이알 각각에 첨가하였다. 2M3BN 및 발레로니트릴 (0.930 mmol 2M3BN)을 함유하는 내용액 130  $\mu\text{l}$ 를 각각의 바이알에 첨가하였다. 바이알을 밀봉하고,  $125^{\circ}\text{C}$ 로 설정된 고온 블록 반응기에 정치하였다. 1.5 및 3시간 후에 샘플을 꺼내고, 냉각하고, 에틸 에테르에 희석하였다. 내부 표준으로서 발레로니트릴을 사용한 GC를 이용하여 생성물 분포를 분석하였다. 3PN/2M3BN 비율은 1.5시간 후 0.36이고, 3시간 후 0.57이었다.
- <224> 실시예 3
- <225> 측면 1: 폴리(1,1'-비-2-나프톨)의 제조:
- <226> 문헌 [J. Org. Chem., 1996, 61, 5200]에 기재된 방법을 이용하여 6,6'-디브로모-2,2'-비스(메톡시)-1,1'-비나프틸의 촉매 중합에 따라 폴리(1,1'-비-2-나프톨)의 합성을 수행하였다.
- <227> 실시예 3A
- <228> 측면 1: 폴리(1,1'-비-2-나프톨)과 티몰의 포스포로클로로다이트와의 반응으로부터의 중합체 포스파이트 리간드의 제조:
- <229> 질소 분위기 하에서, 2-이소프로필-5-메틸-페놀 (티몰, 0.146 g, 0.40 mmol)의 포스포로클로로다이트 및 디에틸 에테르 (10 mL)를 함유하는 둥근 바닥 플라스크를  $-30^{\circ}\text{C}$ 로 냉각하였다. 상기 실시예 3에 기재된 중합체 비나프톨 디올 (0.050 g, 0.17 mmol)을 내용액에 첨가한 후, 트리에틸아민 (0.06 mL, 0.43 mmol)을 첨가하였다. 수득된 혼합물을 실온으로 가온하고, 추가의 2시간 동안 교반하였다. 액체를 황갈색 침전물로부터 따라내었다. 고체를 아세토니트릴 (2 x 10 mL)로 세척하고, 진공 하에서 건조하여 황갈색 고체 ((0.050 g, 31% 수율)를 수득하였다.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 131.90 (주요), 133.04. 중합체는 THF에 가용성이 아니었고, 벤젠에 단지 약간 가용성이었다.
- <230> 실시예 3B
- <231> 실시예 3A로부터의 중합체를 이용한 촉매의 제조 및 용도:
- <232> 측면 7: 촉매의 제조: 실시예 3A에 기재된 중합체 포스파이트 리간드 0.034 g (0.019 mmol)을 격막 캡이 구비된 반응 바이알에 중량하였다. THF 200  $\mu\text{l}$ 를 바이알에 첨가하고, 샘플을 진탕하였다. 톨루엔 0.320 mL 중  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  0.0039 g (0.014 mmol)을 바이알에 첨가함으로써 촉매 용액을 제조하였다.
- <233> 측면 8: 3-펜텐니트릴 (3PN)의 히드로시아화: 상기 제조된 촉매 샘플을  $-20^{\circ}\text{C}$ 로 냉각하고, HCN, 3PN 및 2-에톡시에틸 에테르 (0.396 mmol HCN, 0.99 mmol 3PN)의 용액 125  $\mu\text{l}$ 을 첨가하였다. 3PN 중  $\text{ZnCl}_2$  (0.0067 mmol  $\text{ZnCl}_2$ )의 용액 13  $\mu\text{l}$ 를 바이알에 첨가하였다. 바이알을 밀봉하고, 실온에서 24시간 동안 방치하였다. 반응 혼합물을 에틸 에테르로 희석하였다. 내부 표준으로서 2-에톡시에틸 에테르를 이용한 GC에 의해 생성물 분포를 분석하였다. 분석은 출발 펜텐니트릴의 5.7%가 디니트릴 생성물로 전환되었음을 보여주었다 (HCN을 기준으

로 15.7% 수율). 선형 ADN 이성질체에 대한 선택률은 86.7%이었다.

<234> 실시예 4

<235> 측면 1: 실시예 3의 중합체와 2,2-디메틸-1,3-프로판디올 및 살리실알데히드의 아세탈로부터 제조된 포스포로클로리다이트의 반응에 의한 중합체의 제조:

<236> 질소 분위기 하에서, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올 및 살리실알데히드 (0.220 g, 0.45 mmol), 디에틸 에테르 (3 mL) 및 트리에틸아민 (Et<sub>3</sub>N) (0.06 mL, 0.43 mmol)의 반응으로부터의 아세탈의 포스포로클로리다이트를 함유하는 둥근 바닥 플라스크를 -30°C로 냉각하였다. 실시예 3에 기재된 중합체 비나프톨 디올 (0.060 g, 0.20 mmol)을 디에틸 에테르 (2 mL)에 용해하고, -30°C로 냉각하였다. 상기 용액을 상기 포스포로클로리다이트 냉용액에 첨가하였다. 수득된 혼합물을 실온으로 가온하고, 추가의 2시간 동안 교반하였다. 액체를 황갈색 침전물로부터 따라내었다. 고체를 무수 디에틸 에테르 (10 mL)로 세척하고, 진공 하에서 건조하여 황갈색 고체 (0.061 g, 26% 수율)를 수득하였다.

<237> 실시예 4A

<238> 실시예 4로부터의 중합체를 이용한 히드로시안화 및 이성질체화:

<239> 측면 7: 촉매의 제조: 0.320 ml 톨루엔 중 Ni(COD)<sub>2</sub> 0.0039 g (0.014 mmol)을 0.200 mL 톨루엔 중 실시예 4로부터의 리간드 0.084 g (0.070 mmol)에 첨가함으로써 촉매 용액을 제조하였다.

<240> 측면 8: 부타디엔의 히드로시안화: 상기 촉매 용액 74 μl (0.0020 mmol Ni)을 격막 캡이 장착된 2개의 반응 바이알 각각에 첨가하였다. 바이알을 -20°C로 냉각하고, 발레로니트릴 중 HCN (0.830 mmol HCN)의 용액 120 μl 및 톨루엔 중 부타디엔 (BD) (0.925 mmol BD)의 용액 280 μl을 각각의 바이알에 첨가하였다. 바이알을 밀봉하고, 80°C로 설정된 고온 블록 반응기에 정치하였다. 1.5 및 3시간 후에 샘플을 꺼내고, -20°C로 냉각함으로써 켄칭하였다. 그 후, 반응 혼합물을 에틸 에테르에 희석하고, 내부 표준으로서 발레로니트릴에 대한 GC에 의해 생성물 분포를 분석하였다. 분석은 출발 HCN의 33.4 및 43.4%가 유용한 니트릴로 전환되었음을 보여주었고, 3PN/2M3BN 비율은 1.5시간 및 3시간 후 각각 0.47 및 0.46이었다.

<241> 측면 8: 3-펜텐니트릴 (3PN)의 히드로시안화: 상기 촉매 용액 116 μl (0.0031 mmol Ni), 및 3PN 중 ZnCl<sub>2</sub> (0.0067 mmol ZnCl<sub>2</sub>)의 용액 13 μl를 격막 캡이 장착된 바이알에 첨가하였다. 바이알을 -20°C로 냉각하고, HCN, 3PN 및 2-에톡시에틸 에테르 (0.396 mmol HCN, 0.99 mmol 3PN)의 용액 125 μl를 첨가하였다. 바이알을 밀봉하고, 실온에서 24시간 동안 방치하였다. 반응 혼합물을 에틸 에테르로 희석하고, 내부 표준으로서 2-에톡시에틸 에테르를 이용한 GC에 의해 생성물 분포를 분석하였다. 분석은 출발 펜텐니트릴의 6.4%가 디니트릴 생성물로 전환되었음을 보여주었다 (HCN을 기준으로 17.7% 수율). 선형 ADN 이성질체에 대한 선택률은 92.6%이었다.

<242> 측면 9: 2-메틸-3-부텐 니트릴 (2M3BN)의 이성질체화: 상기 촉매 용액 82 μl (0.0022 mmol Ni)을 격막 캡이 장착된 2개의 반응 바이알 각각에 첨가하였다. 2M3BN 및 발레로니트릴 (0.930 mmol 2M3BN)을 함유하는 냉용액 130 μl를 각각의 바이알에 첨가하였다. 바이알을 밀봉하고, 125°C로 설정된 고온 블록 반응기에 정치하였다. 1.5 및 3시간 후에 샘플을 꺼내고, 냉각하고, 에틸 에테르에 희석하였다. 내부 표준으로서 발레로니트릴을 사용한 GC를 이용하여 생성물 분포를 분석하였다. 3PN/2M3BN 비율은 1.5시간 후 0.04이고, 3시간 후 0.03이었다.

<243> 실시예 5

<244> 측면 1: 3,3'-디-이소프로필-6,6'-디메틸-2,2'-비페놀의 제조 방법:

<245> 4-t-부틸티몰의 제조:

<246> 진한 염산 1 g을 티몰 30 g (0.20 mol)에 첨가하고, 60°C에서 질소 하에서 가열하였다. 90°C로 가열한 후, 이소부틸렌의 느린 스트림을 약 2시간에 걸쳐 도입하였다. 반응은 약 50% 전환율을 나타내었고, 추가의 분량의 황산을 첨가하였다. 약 70 내지 80% 전환율이 달성될 때까지 반응을 GC에 의해 모니터링하였다. 반응물을 물로 희석하고, NaHCO<sub>3</sub>로 중화하고, 일부의 잔류하는 티몰을 증류에 의해 제거하였다. 잔류물을 뜨거운 헥산에 용해하고, 수성층으로부터 분리하고, 빙조에서 냉각하였다. 조성 잔류물을 헥산으로부터 재결정화하여 4-t-부틸티몰 20 g을 수득하였다: 융점 76-77°C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 1.25 (d, 6H, J = 7 Hz), 1.38, (s, 9H), 2.44 (s, 3H), 3.15 (septet, 1H), 4.49 (s, 1H), 6.51 (s, 1H), 7.18 (s, 1H).

<247>

<248> 5,5'-디-t-부틸-3,3'-디-이소프로필-6,6'-디메틸-2,2'-비페놀의 제조:

<248>

<249> 디클로로메탄 50 mL 중 4-t-부틸티몰 20 g (0.104 mol)의 용액에 구리 클로로하이드록시드-TMEDA 착물 1.0 g (5 mmol)을 첨가하였다. 암자색 혼합물을 주위 온도에서 3일 동안 교반하였다. 혼합물을 헥산으로 희석하고, 수성 EDTA 용액으로 세척하고, MgSO<sub>4</sub> 상에서 건조하고, 농축하여 건조하였다. 잔류물을 실리카겔 상에서 크로마토그래피하여 순수한 이합체, 5,5'-디-t-부틸-3,3'-디-이소프로필-6,6'-디메틸-2,2'-비페놀 3.6 g을 수득하였다. 용점 105-108°C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 1.26 (d, 6H), 1.43, (s, 9H), 3.25 (septet, 1H), 4.58 (s, 1H), 7.30 (s, 1H).

<250>

<251> 실시예 5A

<251>

<252> 측면 1: 3,3'-디-이소프로필-6,6'-디메틸-2,2'-비페놀과 아세트알데히드와의 반응:

<252>

<253> 100 mL 둥근 바닥 플라스크에 아세트알데히드 0.248 g, 3,3'-디-이소프로필-6,6'-디메틸-2,2'-비페놀 1.68 g 및 니트로메탄 15 mL을 첨가하였다. 혼합물을 빙조에서 냉각하고, 니트로메탄 5 mL 중 진한 HCl 1 mL을 적가하였다. 10분 후, 빙조를 제거하고, 니트로메탄 10 mL을 더 첨가하였다. 혼합물을 2일 동안 교반한 후, 6시간 동안 환류시켰다. 고체를 여과하고, 톨루엔으로 세척하였다. 전체 고체를 톨루엔에 용해하였다. 용매를 제거하여 갈색 고체 1.849 g을 수득하였다. 폴리스티렌 표준을 이용한 THF 중 겔 투과 크로마토그래피는 1326의 M<sub>w</sub> 및 1518의 M<sub>w</sub>을 나타내었다 (PDI=1.14).

<253>

<254> 실시예 5B

<254>

<255> 측면 1: 실시예 5A로부터의 중합체와 o-크레솔 포스포로클로로다이트의 반응으로부터의 리간드 중합체의 제조:

<255>

<256> 바이알을 실시예 5A로부터의 중합체 300 mg, o-크레솔의 포스포로클로로다이트 543 mg 및 톨루엔 15 mL로 충전하였다. 혼합물을 -30°C로 냉각하고, 트리에틸아민 350 mg을 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 밤새 교반하고, 실리카겔을 통해 여과하고, 용매를 제거하여 갈색 오일 776 mg을 수득하였다.

<256>

<257> 실시예 5C

<257>

<258> 실시예 5B로부터의 중합체를 이용한 촉매의 제조 및 용도:

<258>

<259> 측면 7: 촉매의 제조: 0.320 ml 톨루엔 중 Ni(COD)<sub>2</sub> 0.0039 g (0.014 mmol)을 0.200 mL 톨루엔 중 상기 리간드 0.033 g (0.042 mmol)에 첨가함으로써 촉매 용액을 제조하였다.

<259>

<260> 측면 8: 부타디엔의 히드로시아화: 상기 촉매 용액 74 μl (0.0020 mmol Ni)을 격막 캡이 장착된 2개의 반응 바이알 각각에 첨가하였다. 바이알을 -20°C로 냉각하고, 발레로니트릴 중 HCN (0.830 mmol HCN)의 용액 120 μl 및 톨루엔 중 부타디엔 (BD) (0.925 mmol BD)의 용액 280 μl을 각각의 바이알에 첨가하였다. 바이알을 밀봉하고, 80°C로 설정된 고온 블록 반응기에 정치하였다. 1.5 및 3시간 후에 샘플을 꺼내고, -20°C로 냉각함으로써 쉐칭하였다. 그 후, 반응 혼합물을 에틸 에테르에 희석하고, 내부 표준으로서 발레로니트릴에 대한 GC에 의해 생성물 분포를 분석하였다. 분석은 출발 HCN의 36 및 62%가 유용한 니트릴로 전환되었음을 보여주었고, 3PN/2M3BN 비율은 1.5시간 및 3시간 후 각각 4.38 및 16.0이었다.

<260>

<261> 측면 8: 3-펜텐니트릴 (3PN)의 히드로시아화: 상기 촉매 용액 116 μl (0.0031 mmol Ni), 및 3PN 중 ZnCl<sub>2</sub> (0.0067 mmol ZnCl<sub>2</sub>)의 용액 13 μl를 격막 캡이 장착된 바이알에 첨가하였다. 바이알을 -20°C로 냉각하고, HCN, 3PN 및 2-에톡시에틸 에테르 (0.396 mmol HCN, 0.99 mmol 3PN)의 용액 125 μl을 첨가하였다. 바이알을 밀봉하고, 실온에서 24시간 동안 방치하였다. 반응 혼합물을 에틸 에테르로 희석하고, 내부 표준으로서 2-에톡시에틸 에테르를 이용한 GC에 의해 생성물 분포를 분석하였다. 분석은 출발 HCN의 6.4%가 디니트릴 생성물로 전환되었음을 보여주었다. 선형 ADN 이성질체에 대한 선택률은 97.3%이었다.

<261>

<262> 측면 9: 2-메틸-3-부텐 니트릴 (2M3BN)의 이성질체화: 상기 촉매 용액 82 μl (0.0022 mmol Ni)을 격막 캡이 장착된 2개의 반응 바이알 각각에 첨가하였다. 2M3BN 및 발레로니트릴 (0.930 mmol 2M3BN)을 함유하는 냉용액

<262>

130  $\mu$ l를 각각의 바이알에 첨가하였다. 바이알을 밀봉하고, 125 $^{\circ}$ C로 설정된 고온 블록 반응기에 정치하였다. 1.5 및 3시간 후에 샘플을 꺼내고, 냉각하고, 에틸 에테르에 회석하였다. 내부 표준으로서 발레로니트릴을 사용한 GC를 이용하여 생성물 분포를 분석하였다. 3PN/2M3BN 비율은 1.5시간 후 16.6이고, 3시간 후 16.7이었다.

<263> 실시예 6

<264> 측면 1: 3,3',4,4',6,6'-헥사메틸-2,2'-비페놀과 4,4'-비스(클로로메틸)-1,1'-비페닐과의 반응; 생성물과 o-크레솔의 포스포로클로로다이트와의 반응:

<265> 4,4'-비스(클로로메틸)-1,1'-비페닐 558 mg, 3,3',4,4',6,6'-헥사메틸-2,2'-비페놀 600 mg 및 염화메틸렌 4 mL을 함유하는 혼합물을 50 $^{\circ}$ C에서 밤새 가열하였다. 3,3',5,5'-테트라메틸-2,2'-비페놀의 제조를 위한 문헌적 방법 (문헌 [J. Org. Chem., 1963, 28, 1063] 참조)을 이용하여 2,3,5-트리메틸페놀의 커플링에 의해 출발 3,3',4,4',6,6'-헥사메틸-2,2'-비페놀을 제조하였다.

<266> 자주색 겔이 형성되었다. 염화메틸렌 12 mL 및 물 20 mL을 첨가하였다. 수성층을 따라내고, 아세톤 25 mL을 첨가하여 베이지색 고체를 수득하였다. 혼합물을 30분 동안 교반하고, 여과하고, 아세톤으로 세척하고, 진공 건조하여 갈색 고체 0.819 g을 수득하였다. 건조 박스에서, 자기 교반 바가 구비된 50 mL 플라스크를 상기로부터의 갈색 고체 508 mg 및 THF 20 mL으로 충전하였다. 혼합물을 실온에서 2시간 동안 교반하였다. 상기 혼합물에 o-크레솔의 포스포로클로리다이트 656 mg을 첨가하였다. 혼합물을 -30 $^{\circ}$ C로 냉각하고, 트리부틸아민 700 mg을 천천히 첨가하였다. 혼합물을 밤새 교반하였다. 아세토니트릴 (10 mL)을 첨가하고, 용매를 진공에 의해 제거하였다. 추가의 아세토니트릴 10 mL을 첨가하고, 슬러리를 2시간 동안 교반하였다. 회백색 고체를 여과하고, 진공 건조하여 회백색 고체 1.02 g을 수득하였다. 상기 고체를 아세토니트릴 8 mL과 2일 동안 혼합하고, 여과하고, 진공 건조하여 회백색 고체 865 mg을 수득하였다.

<267> 실시예 6A

<268> 측면 7: 촉매의 제조: 실시예 6에서와 같이 수득된 회백색 고체 39 mg에 2.79 g 톨루엔 중 Ni(COD)<sub>2</sub> 39 mg을 함유하는 용액 320 L을 첨가하였다.

<269> 측면 8: 부타디엔의 히드로시아화: 촉매 혼합물을 -20 $^{\circ}$ C로 냉각하고, 톨루엔 중 BD (0.925 mmol BD)의 용액 280 L 및 발레로니트릴 중 HCN (0.830 mmol HCN)의 용액 120 L를 첨가하였다. 혼합물을 80 $^{\circ}$ C에서 가열하였다. 3시간 후, 샘플을 꺼내고, -20 $^{\circ}$ C로 냉각함으로써 켄칭하였다. 그 후, 혼합물을 에틸 에테르에 회석하고, 내부 표준으로서 발레로니트릴에 대한 GC에 의해 생성물 분포를 분석하였다. 분석은 출발 HCN의 37%가 유용한 니트릴로 전환되었음을 보여주었다 (3PN/2M3BN = 4.4).

<270> 측면 8: 3-펜텐니트릴의 히드로시아화: 또다른 촉매 샘플을 상기와 같이 제조하고, 및 HCN, 3PN 및 2-에톡시에틸 에테르 (0.396 mmol HCN, 0.99 mmol 3PN)의 용액 125 L을 첨가하였다. 상기 혼합물에 3PN 중 ZnCl<sub>2</sub> (0.0067 mmol ZnCl<sub>2</sub>)의 용액 13 L을 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 24시간 동안 방치하였다. 내부 표준으로서 2-에톡시에틸 에테르를 이용한 GC 분석은 출발 펜텐니트릴의 27.2%가 디니트릴 생성물로 전환되었음을 보여주었다 (HCN을 기준으로 68% 수율). 선형 ADN 이성질체에 대한 선택률은 97.6%이었다.

<271> 측면 9: 2-메틸-3-부텐니트릴의 이성질체화: 또다른 촉매 샘플을 상기와 같이 제조하고, 2M3BN (0.930 mmol) 및 발레로니트릴을 함유하는 냉용액 130 L을 첨가하였다. 혼합물을 120 $^{\circ}$ C로 3시간 동안 가열하였다. 내부 표준으로서 발레로니트릴을 이용한 GC 분석은 3PN/2M3BN 비율이 18.7임을 나타내었다.

<272> 실시예 6B

<273> 측면 8: 3-펜텐니트릴의 히드로시아화: 플라스크를 실시예 6으로부터의 중합체 259 mg, THF 5 mL 및 Ni(COD)<sub>2</sub> 0.058 g으로 충전하였다. 혼합물을 30분 동안 교반하고, 용매를 진공 하에서 제거하였다. 잔류물에 염화아연 0.029 g, 3PN 5 mL 및 톨루엔 5 mL을 첨가하였다. 혼합물을 12 cc/분의 질소 유속으로 50 $^{\circ}$ C에서 HCN으로 처리하였고, 180분 후 GC 분석은 86.9% ADN, 3.5% MGN 및 0.3% ESN을 나타내었다.

<274> 실시예 7

<275> 측면 1: 비나프톨 및 4,4'-비스(클로로메틸)페닐의 반응으로부터의 중합체 포스파이트:

<276> 자기 교반 바가 구비된 바이알을 비나프톨 2 g, 4,4'-비스(클로로메틸)-1,1'-페닐 1.754 g, 염화아연 100 mg 및 염화메틸렌 10 mL으로 충전하였다. 혼합물을 50 $^{\circ}$ C에서 3일 동안 가열하였다. 고체를 수집하고, 물 25 mL로,

그 후 아세톤으로 세척하였다. 건조한 후 갈색 고체 2.627 g을 수득하였다. 플라스크에 갈색 고체 1.360 g 및 THF 20 mL을 첨가하였다. 밤새 교반한 후, 추가의 THF 5 mL을 THF 15 mL 중 *o*-크레솔의 포스포클로리다이트 1.636 g 및 트리-*n*-부틸아민 1.665 g과 함께 첨가하였다. 혼합물을 밤새 교반하고, 용매를 진공 하에서 제거하였다. 아세토니트릴을 첨가하고, 고체를 여과하고, 아세토니트릴로 세척하여 밝은 갈색 고체 2.34 g을 수득하였다. 원소 분석: 54.93 %C; 2.40 %H; 0.21 %Cl; 6.42 %P. 상기 밝은 갈색 고체 1.500 g에 THF 20 mL 및 Ni(COD)<sub>2</sub> 0.288 g을 첨가하였다. 혼합물을 밤새 교반하고, 용매를 진공 하에서 제거하였다.

<277> 실시예 7A

<278> 실시예 7로부터의 니켈 촉매를 이용한 히드로시안화 및 이성질체화:

<279> 측면 8: 부타디엔의 히드로시안화: 반응 바이알을 상기 기재된 촉매 9 mg으로 충전하고, -20°C로 냉각하였다. 발레로니트릴 중 HCN (0.830 mmol HCN)의 용액 120  $\mu$ l 및 톨루엔 중 부타디엔 (BD) (0.925 mmol BD)의 용액 280  $\mu$ l을 바이알에 첨가하였다. 바이알을 밀봉하고, 80°C로 설정된 고온 블록 반응기에 정치하였다. 반응 혼합물을 3시간 후에 -20°C로 냉각함으로써 쉐킷하였다. 반응 혼합물을 에틸 에테르에 희석하고, 내부 표준으로서 발레로니트릴에 대한 GC에 의해 생성물 분포를 분석하였다. GC 분석은 출발 HCN의 87%가 유용한 니트릴로 전환되었음을 보여주었고, 3PN/2M3BN는 10.83이었다.

<280> 측면 8: 3-펜텐니트릴의 히드로시안화: 실시예 7로부터의 니켈 촉매 359 mg, 염화아연 0.029 g, 톨루엔 5 mL 및 3PN 5 mL을 질소 24 c/분으로 50°C에서 HCN으로 90분 동안 처리하였다. GC 분석은 68.9% ADN, 10.7% MGN 및 1.7% ESN을 나타내었다. 질소 하에서 밤새 정치시 GC 분석은 73.7% ADN; 11.7% MGN 및 ESN 1.9%을 나타내었다.

<281> 측면 9: 2-메틸-3-부텐 니트릴 (2M3BN)의 이성질체화: 2M3BN 및 발레로니트릴 (0.930 mmol 2M3BN)을 함유하는 냉용액 130  $\mu$ l을 반응 바이알에서 상기 촉매 9 mg에 첨가하였다. 바이알을 밀봉하고, 125°C에서 셋팅된 핫 블록 반응기에 정치하였다. 3.0 시간 후, 반응 혼합물을 냉각하고, 에틸 에테르에 희석하였다. 내부 표준으로서 발레로니트릴을 이용한 GC는 3PN/2M3BN 비율이 12.7임을 나타내었다.

<282> 실시예 8

<283> 측면 1: 폴리(1,1'-비-2 나프톨)과 4-클로로-1-나프톨의 포스포로클로리다이트와의 반응으로부터의 중합체의 합성:

<284> 질소 분위기 하에서, 4-클로로-1-나프톨의 포스포로클로리다이트 (1.93 g, 4.58 mmol) 및 디에틸 에테르 (12 mL)를 함유하는 둥근 바닥 플라스크를 -30°C로 냉각하였다. 실시예 3에 기재된 중합체 비나프톨 디올 (0.525 g, 1.83 mmol)을 상기 냉용액에 첨가한 후, 트리에틸아민 (0.6 mL, 4.60 mmol)을 첨가하였다. 수득된 혼합물을 실온으로 가온하고, 밤새 교반하였다. 액체를 백색 침전물로부터 따라내었다. 침전물을 아세토니트릴 (3 x 5 mL), 무수 디에틸 에테르 (10 mL)로 세척하고, 진공 하에서 건조하여 백색 고체 (1.58 g, 90% 수율)를 수득하였다. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (202.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 126.58, 131.05 (주요). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (202.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 132.15, 132.81 (주요). 폴리스티렌 표준을 이용한 THF 중 겔 투과 크로마토그래피 (GPC): M<sub>n</sub>=6,089, M<sub>w</sub>=14,213, PDI=2.33. 원소 분석: 65.87 %C, 5.01 %H, 3.16 %P.

<285> 실시예 8A

<286> 측면 10: 실시예 8로부터의 중합체 포스파이트를 이용한 3PN의 히드로포르밀화:

<287> 100 mL 오토클레이브를 실시예 8에 기재된 바와 같은 중합체 포스파이트 0.600 g으로 충전하였다. 오토클레이브를 배기하고, Rh(CO)<sub>2</sub>(acac) 0.038 g, 1,2-디클로로벤젠 2 g 및 3PN 70 g을 함유하는 용액을 진공 하에서 적하하였다. 오토클레이브를 0.45 MPa CO/H<sub>2</sub> (1:1 몰비)로 가압하고, 20 mL/분의 속도로 6시간 동안 CO/H<sub>2</sub>를 흘리면서 6시간 동안 강하게 교반하면서 95°C에서 가열하였다. 샘플을 반응기로부터 제거하고, DB5 용합 실리카 모세관 컬럼 (30 m, 0.32 mm I.D., 0.25  $\mu$ m 필름 두께) (J. B. 사이언티픽 (J. B. Scientific)으로부터 구입) 이 구비된 HP 5890A 크로마토그래피 상에서 기체 크로마토그래피에 의해 분석하였다.

시간(분)	전환율 (%)	선행물 (%)	선택물 (%)
15	1.56	62.43	45.5
30	3.06	65.38	52.29
60	4.13	64.99	45.60
90	6.05	65.92	47.54
120	8.28	66.87	49.09
175	12.01	67.67	50.20
240	20.43	68.93	51.96

<288>

<289> 실시예 9

<290>

측면 1: 폴리(1,1'-비-2-나프톨)과 2-페닐-페놀의 포스포로클로로다이트와의 반응으로부터의 중합체 포스파이트의 제조:

<291>

질소 분위기 하에서, 30%의 P[O-(2-Ph)Ph]<sub>3</sub> (0.415 g, 1.02 mmol) 및 디에틸 에테르 (10 mL)를 함유한 2-페닐페놀의 포스포로클로로다이트를 함유한 둥근 바닥 플라스크를 -30°C로 냉각하였다. 실시예 3에 기재된 중합체 비나프톨 디올 (0.100 g, 0.35 mmol)을 상기 내용액에 첨가한 후, 트리에틸아민 (0.12 mL, 0.87 mmol)을 첨가하였다. 수득된 혼합물을 실온으로 가온하고, 밤새 교반하였다. 액체를 백색 고체로부터 따라내었다. 상기 고체를 아세토니트릴 (3 x 5 mL), 무수 디에틸 에테르 (10 mL)로 세척하고, 진공 하에서 건조하여 백색 고체 (0.162 g, 45% 수율)를 수득하였다. <sup>31</sup>P{H} NMR (202.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 131.11 (주요), 154.19. 상기 화합물은 벤젠 및 아세토니트릴에 부분적으로 가용성이었다.

<292>

실시예 9A

<293>

측면 10: 실시예 9로부터의 중합체 포스파이트를 이용한 3PN의 히드로포르밀화:

<294>

건조 박스에서, 3PN (5.0 g), Rh(CO)<sub>2</sub>(acac) (2.5 mg) 및 1,2-디클로로벤젠 (내부 표준, 0.27 M)을 함유하는 용액을 제조하였다. 상기 용액을 로덤의 당량 당 실시예 9에 기재된 바와 같은 중합체 포스파이트 약 2 당량을 함유하는 유리 라인된 (glass-lined) 압력 용기에 첨가하였다. 반응기를 밀봉하고, CO/H<sub>2</sub> 1:1 몰비로 65 psi로 가압하고, 95°C로 3시간 동안 가열하였다. 반응기를 냉각하고, 감압하였다. 반응 혼합물의 샘플을 DB5 용합 실리카 모세관 컬럼 (30 m, 0.32 mm I.D., 0.25 um 필름 두께) (J. B. 사이언티픽으로부터 구입)이 구비된 HP 5890A 크로마토그래피 상에서 기체 크로마토그래피에 의해 분석하였다. GC 분석: 73.9% 전환율; 5-포르밀발레로니트릴에 대한 선택물: 몰 기준으로 59.9%; 생성된 알데히드의 선행물: 68.0%.

<295>

실시예 10

<296>

측면 1: 폴리(1,1'-비-2-나프톨)과 2-테트라히드로피란-2-일-페놀의 포스포로클로로다이트와의 반응에 의한 중합체 포스파이트의 제조:

<297>

질소 분위기 하에서, 2-테트라히드로피란-2-일-페놀의 포스포로클로로다이트 (0.338 g, 0.80 mmol) 및 디에틸 에테르 (10 mL)를 함유하는 둥근 바닥 플라스크를 -30°C로 냉각하였다. 실시예 3에 기재된 중합체 비나프톨 디올 (0.100 g, 0.35 mmol)을 상기 내용액에 첨가한 후, 트리에틸아민 (0.12 mL, 0.87 mmol)을 첨가하였다. 수득된 혼합물을 실온으로 가온하고, 밤새 교반하였다. 액체를 백색 고체로부터 따라내었다. 상기 고체를 아세토니트릴 (3 x 5 mL), 무수 디에틸 에테르 (10 mL)로 세척하고, 진공 하에서 건조하여 백색 고체 (0.139 g, 38% 수율)를 수득하였다. 상기 화합물은 벤젠에 불용성이다.

<298>

실시예 10A

<299>

측면 10: 실시예 10으로부터의 중합체 포스파이트를 이용한 3PN의 히드로포르밀화

<300>

건조 박스에서, 3PN (5.0 g), Rh(CO)<sub>2</sub>(acac) (2.5 mg) 및 1,2-디클로로벤젠 (내부 표준, 0.27 M)을 함유하는 용액을 제조하였다. 상기 용액을 로덤의 당량 당 실시예 9에 기재된 바와 같은 중합체 포스파이트 약 2 당량을 함유하는 유리 라인된 압력 용기에 첨가하였다. 반응기를 밀봉하고, CO/H<sub>2</sub> 1:1 몰비로 65 psi로 가압하고, 95°C로 3시간 동안 가열하였다. 반응기를 냉각하고, 감압하였다. 반응 혼합물의 샘플을 DB5 용합 실리카 모세관 컬럼 (30 m, 0.32 mm I.D., 0.25 um 필름 두께) (J. B. 사이언티픽으로부터 구입)이 구비된 HP 5890A 크로마토그래피 상에서 기체 크로마토그래피에 의해 분석하였다. GC 분석: 69.1% 전환율; 5-포르밀발레로니트릴에 대

한 선택률: 몰 기준으로 56.3%; 생성된 알데히드의 선택률: 68.0%.

- <301> 실시예 11
- <302> 측면 1: 비닐벤질 클로라이드 및 3,3'-디이소프로필-6,6'-디메틸-2,2'비페놀의 공중합:
- <303> 3,3'-디이소프로필-6,6'-디메틸비페놀 (0.5 g), ZnCl<sub>2</sub> (0.1 g) 및 1,2-디클로로에탄 (3 ml)을 바이알에 넣고, 실온에서 10분 동안 교반하였다. 비닐벤질 클로라이드 (2.0 g)를 바이알에 첨가하였다. 바이알을 닫고 오일조에서 60°C에서 90분 동안 가열하였다. 바이알을 가열 개시 10, 30 및 60분 후에 열어 임의의 압력 생성을 방출하였다. 수득된 갈색 고체를 MeOH (2 x 20 ml), EtOAc (2 x 20 ml)로 세척하고, 진공 하에서 건조하여 고체를 수득하고, 이를 톨루엔 (4 ml) 중 AlCl<sub>3</sub>으로 60°C에서 2시간 동안 처리하였다. 중합체를 여과에 의해 수집하고, 헥산 (2 x 20 ml) 및 MeOH (2 x 20 ml)으로 세척하고, 진공 건조하여 중합체 1.96 g을 수득하였다.
- <304> 실시예 11A
- <305> 측면 1: 실시예 11의 중합체 및 o-크레솔의 포스포로클로리다이트로부터의 인 함유 중합체 조성물의 제조:
- <306> 실시예 11로부터의 중합체 0.62 g 및 o-크레솔의 포스포로클로리다이트 (1.0 g)의 혼합물을 20 ml THF에서 혼합하였다. 트리부틸아민 (1.0 g)을 첨가하고, 혼합물을 실온에서 3일 동안 교반하였다. 고체를 여과에 의해 수집하고, 아세토니트릴 (3 x 20 ml)로 세척하고, 진공 건조하여 리간드 0.72 g을 수득하였다. 원소 분석: 1.8 %P.
- <307> 실시예 11B
- <308> 측면 7: 촉매의 제조: 실시예 11A에서 수득된 회백색 고체 74 mg에 2.79 g 톨루엔 중 Ni(COD)<sub>2</sub> 39 mg을 함유하는 용액 320 L을 첨가하였다.
- <309> 측면 8: 부타디에의 히드로시안화: 촉매 혼합물을 -20°C로 냉각하고, 톨루엔 중 BD (0.925 mmol BD)의 용액 280 L 및 발레로니트릴 중 HCN (0.830 mmol HCN)의 용액 120 L를 첨가하였다. 혼합물을 80°C에서 가열하였다. 3시간 후, 샘플을 꺼내고, -20°C로 냉각함으로써 켈칭하였다. 그 후, 혼합물을 에틸 에테르에 희석하고, 내부 표준으로서 발레로니트릴에 대한 GC에 의해 생성물 분포를 분석하였다. 분석은 출발 HCN의 89%가 유용한 니트릴로 전환되었음을 보여주었다 (3PN/2M3BN = 1.1).
- <310> 측면 9: 2-메틸-3-부텐니트릴의 이성질체화: 촉매 샘플을 상기와 같이 제조하였다. 2M3BN (0.930 mmol) 및 발레로니트릴을 함유하는 냉용액 130 L을 첨가하였다. 혼합물을 120°C로 3시간 동안 가열하였다. 내부 표준으로서 발레로니트릴을 이용한 GC 분석은 3PN/2M3BN 비율이 0.32임을 나타내었다.
- <311> 실시예 12
- <312> 측면 3: 6,6'-디브로모-1,1'-디-2-나프톨과 1,2,3,4-테트라히드로-1-나프톨의 포스포로클로리다이트와의 반응에 의한 포스파이트 리간드의 제조:
- <313> 질소 분위기 하에서, 1,2,3,4-테트라히드로-1-나프톨의 포스포로클로리다이트 (0.76 g, 2.10 mmol) 및 디에틸 에테르 (10 mL)를 함유하는 둥근 바닥 플라스크를 -30°C로 냉각하였다. 6,6'-디브로모-1,1'-비-2-나프톨 (0.47 g, 1.1 mmol)을 상기 냉용액에 첨가한 후, 트리에틸아민 (0.3 mL, 2.10 mmol)을 첨가하였다. 수득된 혼합물을 실온으로 가온하고, 2시간 동안 교반하였다. 백색 침전물을 셀라이트/알루미나를 통해 여과하고 수득된 투명 용액을 농축하여 목적하는 포스파이트 리간드를 수득하였다.
- <314> 실시예 12A
- <315> 실시예 12에 기재된 포스파이트 리간드 및 1,4-페닐디보론산의 커플링에 의한 중합체의 제조:
- <316> 질소 분위기 하에서, 실시예 12로부터의 포스파이트 리간드 (2.4 g, 2.2 mmol), 1,4-페닐디보론산 (0.36 g, 2.2 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.050 g, 0.044 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.83 g, 6 mmol) 및 톨루엔 (15 mL) (여기서, PPh<sub>3</sub>은 트리페닐 포스핀임)를 포함하는 혼합물을 환류 콘덴서가 구비된 플라스크에 넣었다. 수득된 혼합물을 48시간 동안 환류시켰다. 용액을 셀라이트를 통해 여과한 후, 용매를 회전 증발에 의해 제거하여 포스파이트 중합체를 수득하였다.
- <317> 본 발명을 이와 같이 어느 정도 상세하게 기재하고 예시하였으나, 하기 청구항은 그와 같이 제한하려는 것이 아니라 청구항의 각각의 요소에 대한 용어 및 그의 등가물과 같은 정도의 범위를 제공하는 것임을 인지하여야 한

다.