

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) . Int. Cl. <i>B01J 31/18</i> (2006.01) <i>C07F 15/04</i> (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년03월03일 10-0555259 2006년02월20일	
(21) 출원번호 (22) 출원일자 번역문 제출일자 (86) 국제출원번호 국제출원일자	10-2000-7002600 2000년03월11일 2000년03월11일 PCT/EP1998/005733 1998년09월09일	(65) 공개번호 (43) 공개일자 (87) 국제공개번호 국제공개일자	10-2001-0023912 2001년03월26일 WO 1999/13983 1999년03월25일
(81) 지정국	국내특허 : 알바니아, 오스트레일리아, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 중국, 체코, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 일본, 대한민국, 카자흐스탄, 리투아니아, 라트비아, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 터키, 우크라이나, 미국, 폴란드, 루마니아, 러시아, 싱가포르, 인도네시아,		
	EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,		
	EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,		
(30) 우선권주장	19740180.5	1997년09월12일	독일(DE)
(73) 특허권자	바스프 악티엔게젤샤프트 독일 데-67056 루드비히afen 칼-보쉬-스트라쎄 38		
(72) 발명자	피셔, 야콥 독일 데-85414 키르흐도르프블루멘스트라쎄 19 지겔, 볼프강 독일 데-67117 리부르거호프피테스트라쎄 34 베		
(74) 대리인	주성민 김영		

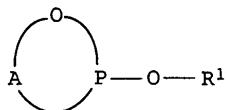
심사관 : 이시근

(54) 1종 이상의 포스포나이트 리간드 기재의 니켈(0) 착물을 포함하는 촉매, 및 니트릴의 제조 방법

요약

본 발명은 화학식 I의 한자리, 두자리 또는 여러자리 포스포나이트 리간드 또는 그의 염 또는 혼합물을 함유한 적어도 1종의 니켈(0) 착물을 포함하는 촉매에 관한 것이다.

<화학식 I>



본 발명은 또한 상기 촉매의 제조 방법, 및 이러한 촉매의 존재하에서 히드로시안화를 수행함을 특징으로 하는 부타디엔 또는 1,3-부타디엔-함유 탄화수소 혼합물의 접촉 히드로시안화 반응에 의한 비공액 $C=C-$ 및 $C\equiv N$ 결합을 가진 모노올레핀계 C_5 모노니트릴의 제조 방법에 관한 것이다.

색인어

포스포나이트 리간드, 니켈(0) 착물, 접촉 히드로시안화, 모노올레핀계 C_6 모노니트릴

명세서

본 발명은, 포스포나이트기의 인 및 하나의 산소원자가 5- 내지 8-원 헤테로고리의 일부인 적어도 1종의 한자리, 두자리 또는 여러자리 포스포나이트 리간드를 기재로한 니켈(0) 착물을 포함하는 촉매, 및 이러한 유형의 촉매의 존재하에서 접촉 히드로시안화에 의해 모노올레핀 C_5 -모노니트릴의 혼합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

폴리아미드의 공업적 제조를 위한 중요한 출발 물질인 α,ω -알킬렌디아민이 전 세계적으로 상당히 요구되고 있다. 헥사메틸렌디아민과 같은 α,ω -알킬렌디아민은 상응하는 디니트릴의 수소화반응에 의해 거의 대부분 수득된다. 따라서, 헥사메틸렌디아민을 제조하기 위한 거의 모든 공업적 경로는 필수적으로 아디포니트릴의 제조의 변형이며, 그중에서 전 세계적으로 매년 약 일백만 톤이 제조된다.

문헌 [K.Weissermel, H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, 제 4 판, VCH Weinheim, 266 면 이하]에는 아디포니트릴을 제조하기 위한 원칙적으로 상이한 4개의 경로가 기재되어 있다:

1. 디아미드의 중간물질 형성과 함께, 액상 또는 기상의 암모니아와의 반응에 의한 아디프산의 환원적 아민화;
2. 중간물질 1,4-디클로로부텐을 거친 1,3-부타디엔의 간접적 히드로시안화;
3. 전기화학적 방법에서 아크릴로니트릴의 히드로이량화; 및
4. 시안화수소와의 반응에 의한 1,3-부타디엔의 직접적 히드로시안화.

마지막에 언급된 방법에서, 첫번째 단계에서 단일첨가하면 이성질체 펜테노니트릴의 혼합물이 얻어지고, 이것은 두번째 단계에서 주로 3- 및 4-펜테노니트릴로 이성질화된다. 이어서, 세번째 단계에서, 4-펜테노니트릴상에 시안화수소의 --MnCOONa 첨가 반응에 의해 아디포니트릴이 형성된다. 이 반응은 대기압하에 30 내지 150 °C의 온도에서 테트라히드로푸란과 같은 용매중에서 액상으로 수행된다. 이를 위해 사용되는 촉매는 포스핀 또는 포스파이트 리간드와의 니켈 착물 및 금속 염 증진제이다. 상술한 문헌에는 니켈을 안정화시키기 위해 포스포나이트 리간드를 헤테로고리내에 결합시키는 것에 대해서는 기재되어 있지 않다.

문헌 ["Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Vol.1, VCH Weinheim, 465 면 이하]에는 불균일 또는 균일 촉매반응에 의해 올레핀상에 시안화수소를 첨가하는 일반적 설명이 기재되어 있다. 이 경우에 사용되는 촉매는 특히 니켈 및 팔라듐의 포스핀, 포스파이트 및 포스피나이트 착물을 기재로 한다. 증진제로서의 루이스산의 존재 또는 부재하에 주로 니켈(0) 포스파이트 촉매를 사용하여 부타디엔의 히드로시안화에 의해 아디포니트릴이 제조된다. 반응은 일반적으로 3개의 단계로 나뉘어질 수 있다: 1. 1,3-부타디엔의 히드로시안화에 의한 모노니트릴의 합성; 2. 이성질화; 3. 디니트릴의 합성. 단일부가물의 형성에서, 이성질체의 혼합물이 수득되고, 특히 3-펜테노니트릴 및 2-메틸-3-부테노니트릴을 포함한다.

1,3-부타디엔의 히드로시안화를 위한 통상적인 촉매는 특히 상술한 니켈(0)-포스파이트 촉매이다.

C.A.Tolman 등은 문헌 [Organometallics 3 (1984) 33 면 이하]에서, 시안화수소의 첨가에 대한 루이스산의 효과에 특히 주목되는 니켈(0) 포스파이트 촉매의 존재하에서 올레핀의 접촉 히드로시안화 반응을 기재하고 있다.

문헌 [Advances in Catalysis, Volume 33, 1985, Academic Press Inc., 제1면 이하]에는, 균일 니켈 촉매반응을 통한 올레핀의 히드로시안화에 대해 개관 형식으로 설명되어 있다. 사용되는 촉매는 포스핀 및 포스파이트 리간드와의 니켈(0) 촉물이다.

문헌 [J.Chem.Soc., Chem. Commun. (1991) 1292]에는 히드로시안화 촉매를 위한 리간드로서의 키랄 아릴 디포스파이트가 기재되어 있다. 이러한 리간드에서의 포스파이트기는 2개의 산소원자에 의해 2,2'-비나프틸 단위의 3- 및 3'-위치에 연결되며, 이와 함께 7-원 헤테로고리를 형성한다. 또한, 이러한 헤테로고리 중 2개는 2,2'-비나프틸 단위에 의해 연결되어 두자리 킬레이트 리간드를 형성할 수 있다.

문헌 [J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1991) 803면 이하]에는, 유사하지만 2,2'-비나프틸 단위 대신에 비페닐 단위를 사용하는 니켈(0) 및 백금(0)의 킬레이트화 디포스파이트 촉물이 기재되어 있다.

WO 95/28228호에는, 비공액 니트릴기 또는 비공액 또는 공액 에스테르기를 추가로 가질 수 있는 지방족 모노올레핀의 히드로시안화 방법이 기재되어 있다. 이 경우에 사용되는 니켈(0) 촉매도 마찬가지로 포스파이트기가 아릴-융합된 헤�테로고리의 일부인 두자리 포스파이트 리간드를 포함한다.

WO 95/29153호에는, 0-가 니켈 및 한자리 포스파이트 리간드를 기재로 한 촉매를 사용하는 모노올레핀의 히드로시안화 방법이 기재되어 있다. 이러한 리간드에서의 포스파이트기는 그것의 산소원자중의 2개와 함께 아릴-융합된 7-원 헤�테로고리의 일부가 된다. 포스파이트기의 세번째 산소원자는 추가의 치환기를 가질 수도 있는 t-부틸-치환된 페닐 라디칼을 보유한다.

WO 96/11182호에는, 에틸렌 이중 결합이 다른 불포화 기와 결합되어 있지 않거나 또는 에틸렌 이중 결합이 에스테르기와 결합되어 있는 지방족의 모노에틸렌성 불포화 화합물의 히드로시안화 방법이 기재되어 있다. 이 경우에, 여러자리 포스파이트 리간드 기재의 니켈(0) 촉매가 증진제로서의 루이스산의 존재하에 사용된다. 이러한 여러자리 리간드에서의 포스파이트기는 아릴-융합된 헤�테로고리의 구성원이며 아릴-융합된 기에 의해 가교결합될 수도 있다.

WO 96/22968호에는 디올레핀 화합물의 히드로시안화 방법 및 비고리형, 지방족 디올레핀을 시안화수소원과 반응시킴으로써 얻어지는 비공액 2-알킬-3-모노알케노니트릴의 이성질화 방법이 기재되어 있다. 이러한 반응은 액상에서 일어난다. 사용되는 히드로시안화 촉매는 WO 96/11182호에 기재된 것과 유사하다.

US-A 5,512,695호는 WO 95/28228호에 상응하는 개시 내용이 기재되어 있다.

상기 기재되어 있고 한자리, 두자리 및 여러자리 포스파이트 리간드를 기재로 한 히드로시안화 촉매이외에, 포스피나이트 리간드 기재의 촉매도 또한 공지되어 있다. 문헌 [J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 9869 면 이하] 및 US-A-5,484,902호에는 키랄, 비라세믹, 두자리 킬레이트화 포스피나이트 리간드를 기재로하는 방향족 비닐 화합물의 거울상이성질선택적 (enantioselective) 히드로시안화용 촉매가 기재되어 있다. 이 경우에 바람직하게 사용되는 리간드는 페닐 2,3-비스-O-(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)포스피노-4,6-O-벤질리텐- β -D-글루코파라노시드이다.

US-A 5,523,453호에는, 증진제로서의 루이스산 및 니켈(0) 촉매의 존재하에 시아노기를 더욱 가질 수도 있는 모노올레핀의 히드로시안화 방법이 기재되어 있다. 이러한 촉매들은 2개의 아릴-치환된 포스피나이트기가 그들의 산소원자 및 아릴-융합된 알킬렌 다리를 통해 함께 연결되어 있는 킬레이트화 포스피나이트 기재의 리간드를 갖고 있다.

상술한 참고문헌의 어느 것에도, 포스피나이트기가 5- 내지 8-원 헤�테로고리의 일부인 포스피나이트 리간드를 기재로 하는 히드로시안화 촉매에 대해서는 기재된 바 없다.

US-A 3,766,237호에는 니켈 촉매의 존재하에 니트릴과 같은 기타 관능기를 가질 수도 있는 에틸렌계 불포화 화합물의 히드로시안화 방법이 기재되어 있다. 이러한 니켈 촉매는 식 M(X,Y,Z) (여기서, X, Y 및 Z는 서로 독립적으로 라디칼 R 또

는 OR이고, R은 탄소수 18 이하의 알킬 및 아릴기에서 선택됨)의 4개의 리간드를 갖는다. 그러나, 단지 포스핀 및 포스파이트만이 명시적으로 언급되어 있고 히드로시안화 실시예에서 사용되고 있다. 다른 한편, 포스포나이트기가 헤테로고리의 일부인 포스포나이트기를 니켈(0) 히드로시안화 촉매의 리간드로서 사용할 수 있음에 대해서는 개시된 바 없다.

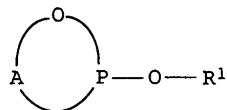
발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은, 아디포니트릴을 제조하기 위한 1,3-부타디엔-함유 탄화수소 혼합물의 히드로시안화 및 시안화수소의 첫번째 및 두번째 첨가반응에서 양호한 선택성 및 양호한 촉매 활성을 나타내는 0-가 니켈 기재의 신규 촉매를 제공하는 데 있다.

본 발명자들은 포스포나이트기가 5- 내지 8-원 헤테로고리의 일부인 적어도 하나의 한자리, 두자리 또는 여러자리 포스포나이트 리간드를 포함하는 니켈(0) 촉물을 기재의 촉매에 의해 상기 목적이 달성됨을 알아내었다.

즉, 본 발명은 하기 화학식 I의 1종 이상의 한자리, 두자리 또는 여러자리 포스포나이트 리간드 또는 그의 염 및 혼합물을 가진 니켈(0) 촉물을 포함하는 촉매에 관한 것이다.

화학식 I



식 중,

A는, A가 결합된 포스포나이트기의 일부와 함께, 시클로알킬, 아릴 및(또는) 헤트아릴기에 1회, 2회 또는 3회 더욱 융합될 수 있는 5- 내지 8-원 헤테로고리이고, 여기에서 각각의 경우에 융합된 기는 알킬, 알콕시, 할로겐, 니트로, 시아노 또는 카르복실에서 선택된 1, 2 또는 3개의 치환기를 가질 수도 있으며,

R¹은 각각 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알콕시, 시클로알킬옥시, 아실, 아릴옥시, 할로겐, 트리플루오로메틸, 니트로, 시아노, 카르복실 또는 NE¹E² (여기서, E¹ 및 E²는 동일하거나 상이할 수 있으며 알킬, 시클로알킬 또는 아릴임) 치환기중의 1, 2 또는 3개의 치환기를 가질 수 있는 알킬, 아릴 또는 헤트아릴이거나, 또는

R¹은 하기 화학식 II의 라디칼

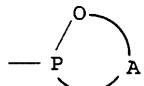
화학식 II

-X-O-Y

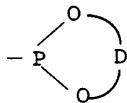
[식 중, X는 1, 2 또는 3개의 이중결합을 가질 수도 있고(있거나) 아릴 및(또는) 헤트아릴과 1회, 2회 또는 3회 융합될 수 있는 C₃~C₆-알킬렌 다리이고, 상기 아릴 또는 헤트아릴기는 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알콕시, 시클로알킬옥시, 할로겐, 트리플루오로메틸, 니트로, 시아노, 카르복실 또는 NE¹E² (여기서, E¹ 및 E²는 상술한 의미를 가짐) 치환기중의 1, 2 또는 3개의 치환기를 가질 수도 있으며;

Y는 하기 화학식 III.1 또는 III.2의 라디칼

화학식 III.1



화학식 III.2



(식 중, D는 상기 A에 대해 앞서 언급된 의미를 가질 수 있음)임]이다.

본 발명의 목적을 위하여, 용어 알킬은 직쇄 및 분지쇄 알킬기를 포함한다. 이들은 바람직하게는 직쇄 또는 분지쇄 $C_1 \sim C_8$ -알킬, 더욱 바람직하게는 $C_1 \sim C_6$ -알킬, 특히 바람직하게는 $C_1 \sim C_4$ -알킬기이다. 알킬기의 예로는 특히 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 2-부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 1,2-디메틸프로필, 1,1-디메틸프로필, 2,2-디메틸프로필, 1-에틸프로필, n-헥실, 2-헥실, 2-메틸펜틸, 3-메틸펜틸, 4-메틸펜틸, 1,2-디메틸부틸, 1,3-디메틸부틸, 2,3-디메틸부틸, 1,1-디메틸부틸, 2,2-디메틸부틸, 3,3-디메틸부틸, 1,1,2-트리메틸프로필, 1,2,2-트리메틸프로필, 1-에틸부틸, 2-에틸부틸, 1-에틸-2-메틸프로필, n-헵틸, 2-헵틸, 3-헵틸, 2-에틸펜틸, 1-프로필부틸, 옥틸이 있다.

시클로알킬기는 바람직하게는 시클로펜틸, 시클로헥실 또는 시클로헵틸과 같은 $C_5 \sim C_7$ -시클로알킬기이다.

시클로알킬기가 치환된다면, 이것은 바람직하게는 알킬, 알콕시 또는 할로겐중에서 선택되는 1, 2, 3, 4 또는 5개의 치환기, 특히 1, 2 또는 3개의 치환기를 갖는다.

아릴은 바람직하게는 페닐, 톨릴, 크실릴, 메시틸, 나프틸, 안트라세닐, 페난트레닐, 나프타세닐, 특히 페닐 또는 나프틸이다.

치환된 아릴 라디칼은 바람직하게는 알킬, 알콕시 또는 할로겐중에서 선택된 1, 2, 3, 4 또는 5개의 치환기, 특히 1, 2 또는 3개의 치환기를 갖는다.

헤트아릴은 바람직하게는 피리딜, 퀴놀리닐, 아크리디닐, 피리다지닐, 피리미디닐 또는 피라지닐이다.

치환된 헤트아릴 라디칼은 바람직하게는 알킬, 알콕시 또는 할로겐중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 치환기를 갖는다.

알킬, 시클로알킬 및 아릴 라디칼에 대한 상기 설명은 알콕시, 시클로알킬옥시 및 아릴옥시 라디칼에도 상응하게 적용된다.

라디칼 NE^1E^2 는 바람직하게는 N,N-디메틸, N,N-디에틸, N,N-디프로필, N,N-디이소프로필, N,N-디-n-부틸, N,N-디-t-부틸, N,N-디시클로헥실 또는 N,N-디페닐이다.

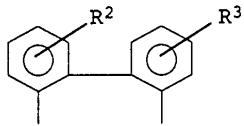
할로겐은 불소, 염소, 브롬 및 요오드, 바람직하게는 불소, 염소 및 브롬이다.

본 발명의 바람직한 구현양태에서, 촉매는 화학식 I에서의 A가 이것이 결합되는 포스포나이트기의 일부와 함께, 아릴 및 (또는) 헤트아릴기에 1회 또는 2회 융합될 수 있는 5- 또는 6-원 헤테로고리이고, 융합된 기가 상술한 치환기의 1, 2 또는 3개의 치환기를 가질 수도 있는 화학식 I의 적어도 하나의 포스포나이트 리간드를 포함한다.

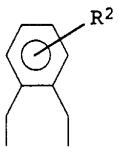
라디칼 A는 예를들면 알킬, 알콕시 또는 할로겐중에서 선택되는 1, 2 또는 3개의 치환기를 가질 수 있는 2,2'-비페닐릴렌, 2,2'-비나프틸릴렌 또는 2,3-크실릴렌 라디칼이다. 이 경우에, 알킬은 바람직하게는 $C_1 \sim C_4$ -알킬, 특히 t-부틸이다. 알콕시는 바람직하게는 $C_1 \sim C_4$ -알콕시, 특히 메톡시이다. 할로겐은 특히 불소, 염소 또는 브롬이다.

A는 특히 하기 화학식 IV.1, IV.2 또는 IV.3의 라디칼이다.

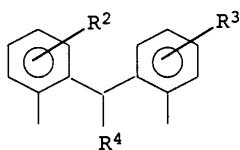
화학식 IV.1



화학식 IV.2



화학식 IV.3



식 중,

R^2 및 R^3 는 서로 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 할로겐, 트리플루오로메틸, 니트로 또는 시아노이고,

R^4 는 수소, 알킬, 바람직하게는 메틸, 또는 아릴, 바람직하게는 페닐이며, 이는 알킬, 알콕시, 할로겐, 트리플루오로메틸, 니트로 또는 시아노로 치환될 수도 있다.

바람직한 라디칼 A에 대한 상기 설명은 라디칼 D에도 상응하게 적용된다.

다른 바람직한 구현양태에서, 신규의 촉매는 화학식 I에서

R^1 이 알킬, 알콕시, 할로겐, 니트로, 시아노, 카르복실 또는 NE^1E^2 (여기서, E^1 및 E^2 는 상술한 의미를 가짐) 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 치환기를 가질 수도 있는 페닐 또는 나프틸이거나, 또는

R^1 이 화학식 II {여기서, X는 1개 또는 2개의 이중결합을 가질 수도 있고(있거나) 아릴 및(또는) 헤트아릴에 1회 또는 2회 융합될 수도 있는 $C_4 \sim C_5$ -알킬렌 다리이고, 상기 아릴 또는 헤트아릴기는 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알콕시, 시클로알킬옥시, 아릴옥시, 할로겐, 니트로, 시아노, 카르복실 또는 NE^1E^2 (여기서, E^1 및 E^2 는 상술한 의미를 가짐) 치환기중의 1, 2 또는 3개의 치환기를 가질 수도 있으며, Y는 화학식 III.1 또는 III.2의 라디칼이고, D는 화학식 IV.1, IV.2 또는 IV.3의 라디칼임}의 라디칼

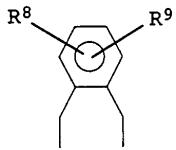
인, 화학식 I의 적어도 하나의 포스포나이트 리간드를 포함한다.

R^1 이 페닐 또는 나프틸이라면, 이는 바람직하게는 $C_1 \sim C_4$ -알킬, $C_1 \sim C_4$ -알콕시 또는 할로겐에서 선택되는 1, 2 또는 3개의 치환기를 갖는다. 이 치환기들은 특히 t-부틸, 메톡시, 트리플루오로메틸, 불소, 염소 및 브롬에서 선택된다.

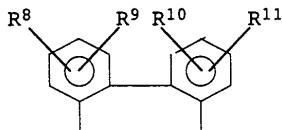
R^1 이 화학식 II (여기서, X는 $C_4 \sim C_5$ -알킬렌 다리임)의 라디칼이라면, 이는 페닐 및(또는) 나프틸에 1회 또는 2회 융합되는 것이 바람직하며, 여기에서 페닐 또는 나프틸기는 t-부틸, 메톡시, 불소, 염소 또는 브롬 치환기중의 1, 2 또는 3개의 치환기를 가질 수 있다.

바람직하게는 화학식 I의 잔기 R^1 은, X가 하기 화학식 X.1 내지 X.5의 잔기인 화학식 II의 라디칼이다.

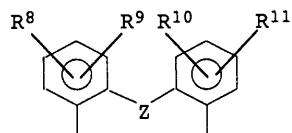
화학식 X.1



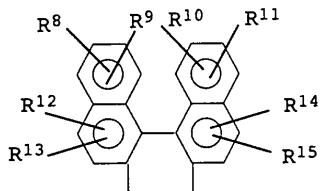
화학식 X.2



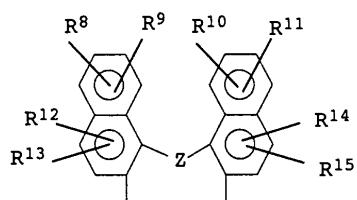
화학식 X.3



화학식 X.4



화학식 X.5



식 중,

Z는 O, S, NR¹⁶ 또는 CHR¹⁷인데,

R¹⁶는 알킬, 시클로알킬 또는 아릴이고,

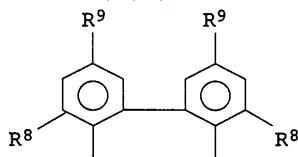
R¹⁷는 수소, 알킬, 시클로알킬 또는 아릴이며, 여기에서 아릴 치환기는 알킬, 알콕시, 할로겐, 트리플루오로메틸, 니트로, 알콕시카르보닐 또는 시아노 치환기중의 1, 2 또는 3개의 치환기를 가질 수도 있고,

R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴ 및 R¹⁵는 서로 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 할로겐, 트리플루오로메틸, 니트로, 알콕시카르보닐 또는 시아노이다.

바람직하게는, X는 R⁸ 및 R⁹가 수소인 화학식 X.1의 잔기이다.

바람직하게는, X는 하기 화학식 X.2a의 잔기이다.

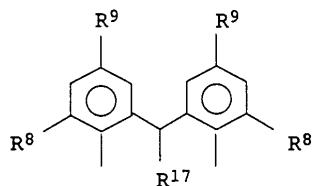
화학식 X.2a



식 중, R⁸은 수소 또는 C₁~C₄-알킬, 특히 메틸, 이소프로필 또는 t-부틸이고, R⁹는 수소, C₁~C₄-알킬, 특히 메틸, 이소프로필, t-부틸, C₁~C₄-알콕시, 특히 메톡시, 불소, 염소 또는 트리플루오로메틸이다.

바람직하게는, X는 하기 화학식 X.3a의 잔기이다.

화학식 X.3a



식 중, R⁸ 및 R⁹는 화학식 X.2a에 대해 상술한 의미를 가지며, R¹⁷은 수소, C₁~C₄-알킬, 특히 메틸 또는 에틸, 폐닐, p-(C₁~C₄-알콕시)페닐, 특히 p-메톡시 폐닐, p-플루오로페닐, p-클로로페닐 또는 p-(트리플루오로메틸)페닐이다.

바람직하게는, X는 R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴ 및 R¹⁵이 수소인 화학식 X.4의 잔기이다.

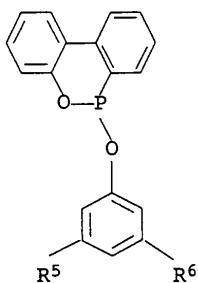
바람직하게는, X는 R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹³ 및 R¹⁵가 수소이고, R¹² 및 R¹⁴가 서로 독립적으로 알콕시카르보닐, 특히 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, n-프로필옥시카르보닐 또는 이소프로필옥시카르보닐인 화학식 X.4의 잔기이다. R¹² 및 R¹⁴는 특히 포스포나이트기에 대해 오르쏘-위치에 있다.

바람직하게는, X는 R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴ 및 R¹⁵가 수소이고, Z가 CR¹⁷ (식 중, R¹⁷은 상술한 의미를 가짐)인 화학식 X.5의 잔기이다.

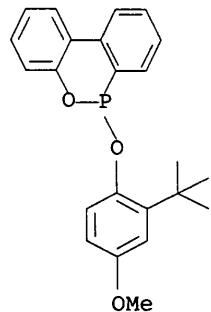
바람직하게는, X는 R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹³ 및 R¹⁵가 수소이고, Z는 CR¹⁷인데, R¹² 및 R¹⁴가 서로 독립적으로 알콕시카르보닐, 특히 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, n-프로필옥시카르보닐 또는 이소프로필옥시카르보닐인 화학식 X.5의 잔기이다. 특히 R¹² 및 R¹⁴는 포스포나이트기에 대해 오르쏘-위치에 있다.

적절한 구현양태에서, 화학식 I의 포스포나이트 리간드는 화학식 Ia 내지 화학식 Ih의 리간드중에서 선택된다:

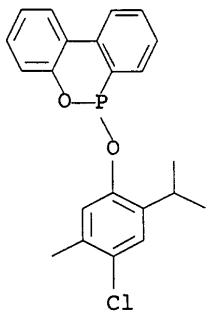
화학식 Ia



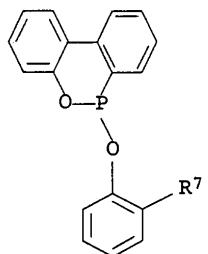
화학식 Ib



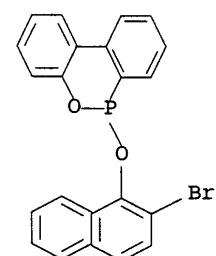
화학식 Ic



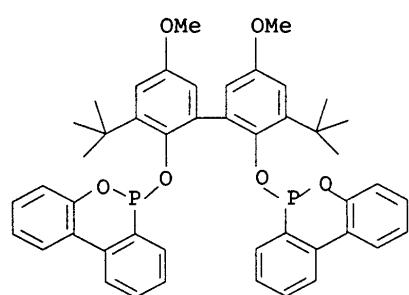
화학식 Id

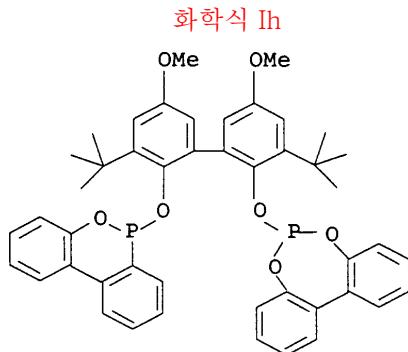
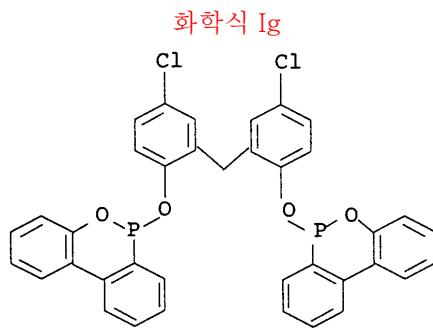


화학식 Ie



화학식 If





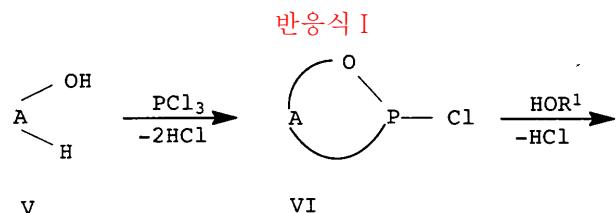
식 중,

R^5 및 R^6 은 서로 독립적으로 수소 또는 트리플루오로메틸이고,

R^7 은 불소 또는 트리플루오로메틸이다.

신규의 촉매는 화학식 I의 하나 이상의 포스포나이트 리간드를 가질 수 있다. 상기 기재된 화학식 I의 리간드 이외에 추가로, 할라이드, 아민, 카르복실레이트, 아세틸아세토네이트, 아릴- 또는 알킬су포네이트, 수소화물, CO, 올레핀, 디엔, 시클로올레핀, 니트릴, N-함유 헤테로고리, 방향족 및 헤테로방향족 화합물, 에테르, PF_3 및 한자리, 두자리 및 여러자리 포스핀, 포스피나이트, 포스포나이트 및 포스파이트 리간드 중에서 선택된 하나 이상의 기타 리간드를 가질 수도 있다. 이러한 기타 리간드들은 한자리, 두자리 또는 여러자리일 수도 있고, 0-가 니켈에 배위될 수도 있다. 기타 적절한 인-함유 리간드는 예를 들면 선행기술로서 상기 기재된 포스핀, 포스피나이트 및 포스파이트 리간드이다.

본 발명에 따라 사용되는 화학식 I의 포스포나이트 리간드는 예를 들면 하기 반응식 I에 나타낸 바와 같이, 화학식 V의 히드록실-함유 화합물을 삼할로겐화인, 바람직하게는 PCl_3 과 반응시켜 화학식 VI의 화합물을 수득한 다음, 이를 화학식 HOR^1 의 히드록실-함유 화합물과 반응시킴으로써 제조될 수 있다.



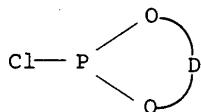
식 중, A 및 R^1 은 상술한 의미를 갖는다. 이러한 유형의 방법은 6H-디벤즈[c,e][1,2]옥사포스포린 고리계를 합성하기 위한 문헌 [Phosphorus and Sulfur, 1987, Vol. 31, 71 면 이하]에 기재되어 있다.

화학식 V의 적절한 알콜의 예로는 2-비페닐롤, 2-비나프틸롤 등이 있다.

화학식 HOR¹의 적절한 알콜의 예로는 2-tert-부틸-4-메틸페놀, 2-tert-부틸페놀, 4-tert-부틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 2,4-디-tert-부틸페놀, 2,6-디-tert-부틸페놀, 2,4-디메틸페놀, 2,5-디메틸페놀, 2,6-디메틸페놀, 3,4-디메틸페놀, 3,5-디메틸페놀, 2-에틸페놀, 3-에틸페놀, 4-에틸페놀, 5-이소프로필-2-메틸페놀, m-크레졸, o-크레졸, p-크레졸, 1-나프톨, 2-나프톨, 페놀, 1-브로모-2-나프톨, 3-브로모페놀, 5-클로로퀴놀린-8-올, 4-클로로-3,5-디메틸페놀, 2-클로로-5-메틸페놀, 4-클로로-3-메틸페놀, 2-클로로-6-니트로페놀, 2-클로로페놀, 3-클로로페놀, 4-클로로페놀, 4-클로로레조르시놀, 2,3-디클로로페놀, 2,4-디클로로페놀, 2,5-디클로로페놀, 2,6-디클로로페놀, 3,4-디클로로페놀, 2-플루오로페놀, 3-플루오로페놀, 4-플루오로페놀, 3-메틸-4-니트로페놀, 2-니트로아니졸, 4-니트로카테콜, 2-니트로페놀, 3-니트로페놀, 2-메톡시메틸페놀, 2-메톡시-4-메틸페놀, 2-메톡시페놀, 3-메톡시페놀, 4-메톡시페놀이 있다. 화학식 HOR¹의 바람직한 알콜로는 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 2,4-디-tert-부틸페놀, 2,6-디-tert-부틸페놀, 페놀, 2-플루오로페놀, 3-플루오로페놀, 4-플루오로페놀, 4-니트로카테콜, 2-메톡시-4-메틸페놀, 2-트리플루오로메틸페놀, 3,5-비스(트리플루오로메틸)페놀, 4-시아노페놀 등이 있다.

두자리 키클레이트 리간드는 라디칼 R¹이 다른 히드록실기를 갖는 화학식 HOR¹의 화합물을 사용함으로써 제조될 수 있다. 그의 예로는 비페닐-2,2'-디올 및 비나프틸-2,2'-디올이 있다. 추가의 적절한 디올은 본 명세서에서 참고문헌으로 인용되는 US-A-5,312,996호 컬럼 19에 언급되어 있다. 반응에서 적어도 2 몰 당량의 화합물 VI이 사용된다면, 화학식 I의 순수한 두자리 포스포나이트 리간드가 수득된다. 그러나, 포스포나이트기 및 포스파이트기를 갖는 화학식 I의 두자리 리간드는 화학식 VI의 화합물을 2개의 히드록실기를 갖는 화학식 HOR¹의 화합물과 반응시켜 단일축합물을 수득한 다음, 이를 하기 화학식 VII의 화합물과 반응시켜 화학식 I의 혼합된 리간드를 수득함으로써 제조될 수 있다.

화학식 VII



식 중, D는 A에 대해 상술한 의미를 가질 수 있다.

필요에 따라, 화학식 VI의 화합물을 단리시키고, 예를들면 중류에 의해 정제할 수 있다. 화학식 VI의 화합물을 수득하기 위한 화학식 V의 화합물의 반응은 일반적으로 약 40 내지 약 200 °C 범위내의 승온에서 일어나며, 온도를 서서히 증가시키면서 반응을 수행할 수도 있다. 또한, 염화아연 또는 염화알루미늄과 같은 루이스산이 반응 출발시에 또는 특정한 반응 시간후에 촉매로서 첨가될 수 있다. 또한, 본 발명에 따라 사용되는 화학식 I의 포스포나이트 리간드를 수득하기 위한 화학식 VI의 화합물의 반응은 일반적으로 염기, 예를들어 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민, 트리메틸아민, 트리프로필아민, 바람직하게는 트리에틸아민 또는 피리딘과 같은 지방족 아민의 존재하에 일어난다.

본 발명에 따라 사용되는 화학식 I의 포스포나이트 리간드는 유기마그네슘 또는 -리튬 화합물을 사용하지 않고도 유리하게 제조된다. 간단한 반응 순서는 리간드가 다양하게 변할 수 있음을 나타낸다. 즉, 용이하게 수득가능한 전구체로부터 효율적 및 경제적으로 제조된다.

화학식 I의 적어도 1종의 포스포나이트 리간드를 환원제의 존재하에 니켈 또는 니켈 화합물과 반응시키거나 또는 불활성 용매중에서 니켈 착물과 반응시킴으로써 신규 촉매를 제조할 수 있다. 본 명세서에서 적절한 니켈 화합물은 예를들면 전이 금속이 0 이상의 산화 상태인 것으로 추측되고 적절하다면 적합한 환원제의 존재하에서 화학식 I의 포스포나이트 리간드 와의 반응시에 거기서 환원되는 화합물이다. 이 화합물에는 예를들면 상술한 전이금속의 할라이드, 바람직하게는 클로라이드 및 아세테이트가 포함된다. NiCl₂를 사용하는 것이 바람직하다. 적절한 환원제의 예로는 금속, 바람직하게는 Na 및 K와 같은 알칼리 금속, 알루미늄, 아연 및 트리알킬알루미늄 화합물이 있다.

전이 금속의 착화합물을 사용하여 포스포나이트-니켈(0) 착물을 제조한다면, 전이금속은 착화합물에서 0 원자가 상태로 존재하는 것이 바람직하다. 제조를 위해 바람직하게 사용되는 착물은 신규 착물에서 상술한 추가의 리간드에 상응하는 리간드를 갖는 것이다. 이 경우에, 상기 기재된 화학식 I의 포스포나이트 리간드와의 부분적 또는 완전한 리간드 교환에 의해 제조한다.

신규 방법의 적절한 구현양태에서, 니켈 착물은 비스(1,5-시클로옥타디엔)니켈(0)이다.

니켈(0) 착물을 제조하는데 적절한 불활성 용매로는 예를들면 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 클로로벤젠과 같은 방향족 화합물, 에테르, 바람직하게는 디에틸 에테르 및 테트라하이드로푸란, 또는 할로알칸, 예를들어 디클로로메탄, 클로로포름, 디클로로에탄 및 트리클로로에탄이 있다. 온도는 -70°C 내지 150°C , 바람직하게는 0°C 내지 100°C 의 범위, 특히 바람직하게는 대략 실온이다.

포스포나이트-니켈(0) 착물을 제조하기 위해 원소 니켈을 사용한다면, 분말의 형태인 것이 바람직하다. 니켈 및 포스포나이트 리간드는 용매로서 히드로시안화 반응의 생성물, 예를들면 모노올레핀 C_5 -모노니트릴의 혼합물중에서 또는 바람직하게는 3-펜테노니트릴중에서 바람직하게 반응된다. 적절하다면, 리간드가 용매로서 사용될 수도 있다. 온도 범위는 약 0 내지 150°C , 바람직하게는 60 내지 100°C 이다.

본 발명은 또한, 상기 기재된 1종 이상의 신규 촉매의 존재하에서 히드로시안화 반응을 수행하는 것을 포함하는, 1,3-부타디엔-함유 탄화수소 혼합물의 접촉 히드로시안화 반응에 의해 비공액 $\text{C}=\text{C}$ 및 $\text{C}\equiv\text{N}$ 결합을 가진 모노올레핀 C_5 -모노니트릴의 혼합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

모노올레핀계 C_5 -모노니트릴을 제조하기 위한 신규의 방법에서 10 부피% 이상, 바람직하게는 25 부피% 이상, 특히 40 부피% 이상의 1,3-부타디엔 함량을 가진 탄화수소 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

예를들어 3-펜테노니트릴 및 2-메틸-3-부테노니트릴을 포함하고 아디포니트릴로 더욱 가공하기 위한 중간물질로서 적절한 모노올레핀계 C_5 -모노니트릴의 혼합물을 제조하기 위하여, 순수한 부타디엔 또는 1,3-부타디엔-함유 탄화수소 혼합물을 사용할 수 있다.

1,3-부타디엔-함유 탄화수소 혼합물은 공업적 규모로 수득될 수 있다. 즉, 예를들면 나프타 증기 분해에 의한 석유 가공에 의해 C_4 분획이라 불리우고 총 올레핀 함량이 높은 탄화수소 혼합물이 얻어지며, 이 중 약 40%는 1,3-부타디엔이고 나머지는 모노올레핀 및 다중불포화 탄화수소 + 알칸이다. 이러한 기류들은 항상 소량, 일반적으로 5 % 이하의 알킨, 1,2-디엔 및 비닐아세틸렌을 함유하게 된다.

순수한 1,3-부타디엔은 예를들면 공업적으로 수득가능한 탄화수소 혼합물로 부터 추출 증류에 의해 단리될 수 있다.

적절하다면, C_4 분획은 프로핀 또는 부틴과 같은 알킨, 프로파디엔과 같은 1,2-디엔 및 비닐아세틸렌과 같은 알케닌을 사실상 함유하지 않는다. 또는, 일부 경우에 얻어진 생성물은 $\text{C}\equiv\text{N}$ 결합과 공액된 $\text{C}=\text{C}$ 이중 결합을 갖는다. 문헌 [Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Vol.1, VCH Weinheim, 479]에는, 2-메틸-3-부테노니트릴 및 3-펜테노니트릴의 이성질화에서 생성되는 공액 2-펜테노니트릴이 아디포니트릴을 수득하기 위한 시안화수소의 두 번째 첨가되는 억제제로 작용함이 개시되어 있다. 전처리되지 않은 C_4 분획의 히드로시안화에서 수득되는 상술한 공액 니트릴은 또한 아디프산의 제조에서의 첫번째 단계인 시안화수소의 단일첨가에 대한 촉매독으로서 작용함을 알 수 있다.

따라서, 적절하다면, 접촉 히드로시안화에서 촉매독을 제공하는 성분, 구체적으로 알킨, 1,2-디엔 및 이들의 혼합물을 탄화수소 혼합물로 부터 부분적으로 또는 완전히 제거한다. 이러한 성분들을 제거하기 위하여, C_4 분획을 시안화수소의 첨가 전에 부분적으로 접촉 수소화시킨다. 이러한 부분적 수소화는 다른 디엔 및 모노올레핀의 존재하에 알킨 및 1,2-디엔을 선택적으로 수소화할 수 있는 수소화 촉매의 존재하에 일어난다.

적절한 불균일 촉매계는 일반적으로 불활성 담체상에 전이 금속 화합물을 포함한다. 적절한 불활성 담체는 이 목적을 위해 통상적인 산화물, 특히 산화규소 및 산화알루미늄, 알루미노실리케이트, 제올라이트, 카바이드, 니트라이드 등, 및 이들의 혼합물이다. 바람직하게 사용되는 담체는 Al_2O_3 , SiO_2 및 이들의 혼합물이다. 사용되는 불균일 촉매는 특히 본 명세서에서 참고문헌으로 인용되는 US-A-4,587,369호, 동 제4,704,492호 및 동 제4,493,906호에 기재되어 있다. 또한 적절한 Cu-기재 촉매계는 다우 케미칼(Dow Chemical)에 의해 KLP촉매로서 시판된다.

1,3-부타디엔 또는 1,3-부타디엔-함유 탄화수소 혼합물, 예를들어 전처리되고 부분적으로 수소화된 C_4 분획상에 시안화수소를 첨가하는 것은 연속식으로, 반연속식으로 또는 회분식으로 수행될 수 있다.

신규의 방법의 적절한 변형에서, 시안화수소의 첨가를 연속식으로 수행한다. 연속 반응에 적합한 반응기는 당업자에게 공지되어 있으며, 예를들면 문헌 [Ullmanns Enzyklopaedie der Technischen Chemie, Vol. 1, 3rd edition, 1951, 743 면 이하]에 기재되어 있다. 신규 방법의 연속적 변형법을 위하여 다단 교반식 용기 또는 관형 반응기를 사용하는 것이 바람직하다.

신규 방법의 바람직한 변형법에서, 1,3-부타디엔 또는 1,3-부타디엔-함유 탄화수소 혼합물상에 시안화수소를 반연속식으로 첨가한다.

반연속식 방법은 다음과 같이 구성된다:

- 반응기에 탄화수소 혼합물, 적절하다면 시안화수소의 일부 및 반응기에서 연속적으로 생성될 수 있는 신규의 히드로시안화 촉매, 및 적절하다면 용매를 채우고,
- 시안화수소가 소모됨에 따라 시안화수소를 반연속식으로 공급하면서, 혼합물을 승압하에 승온에서 반응시키고,
- 후속 반응에 의해 전환을 완료한 다음 마무리처리한다.

적절한 내압 반응기는 당업자에게 공지되어 있으며, 예를들면 문헌 [Ullmanns Enzyklopaedie der technischen Chemie, Vol. 1, 3rd edition, 1951, 769 면 이하]에 기재되어 있다. 신규 방법을 위해서는 오토클레이브가 일반적으로 사용되며, 필요하다면 교반 장치 및 내부 라이닝을 설치할 수도 있다. 바람직하게는, 상기 단계에 대해서는 하기 사항을 주목해야 한다:

단계 a):

반응을 개시하기 전에 부분적으로 수소화된 C_4 분획, 시안화수소, 히드로시안화 촉매 및 적절하다면 용매를 내압 반응기에 채운다. 이 경우에 적절한 용매로는 신규 촉매의 제조를 위해 상술한 것, 바람직하게는 톨루엔 및 크실렌과 같은 방향족 탄화수소 또는 테트라히드로푸란이 있다.

단계 b):

혼합물을 일반적으로 승압하에 승온에서 반응시킨다. 이 반응은 일반적으로 약 0 내지 200 °C, 바람직하게는 약 50 내지 150 °C, 더욱 바람직하게는 70 내지 120 °C에서 수행된다. 압력 범위는 일반적으로 약 0.1 내지 200 바아, 바람직하게는 1 내지 200 바아, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 100 바아, 특히 1 내지 50 바아, 특히 바람직하게는 1 내지 15 바아이다. 이 반응 동안에, 시안화수소가 소모됨에 따라 시안화수소를 공급하고, 오토클레이브내의 압력은 사실상 일정하게 유지시킨다. 반응은 약 30 분 내지 5 시간 걸린다.

단계 c):

0 분 내지 약 5 시간, 바람직하게는 약 1 시간 내지 3.5 시간동안 후속 반응에 의해 반응을 완결할 수 있고, 이 동안에는 추가의 시안화수소를 오토클레이브에 공급하지 않는다. 이 동안에 온도는 미리 설정된 반응 온도로 사실상 일정하게 유지시킨다. 통상적인 공정에 의해 마무리처리를 수행하고, 이는 예를들어 세척 또는 추출에 의해 미반응된 1,3-부타디엔 및 미반응된 시안화수소를 분리하고, 나머지 반응 혼합물을 종류에 의해 처리하여 목적하는 생성물을 제거하고, 여전히 활성인 촉매를 회수하는 것을 포함한다.

신규 방법의 다른 적절한 변형법에서, 시안화수소를 1,3-부타디엔-함유 탄화수소 혼합물상에 회분식으로 첨가한다. 이 경우에 반응 조건은 사실상 반연속식 방법에 기재된 것과 동일하며, 시안화수소는 오로지 출발시부터 존재하는 것을 사용하므로, 단계 b)에서 추가의 공급은 없다.

일반적으로, 2 몰 당량의 시안화수소의 첨가에 의해 부타디엔-함유 혼합물로부터 아디포니트릴을 제조하는 것은 다음의 3 단계로 나눌 수 있다:

1. 니트릴 관능기를 지닌 C_5 -모노올레핀 혼합물의 제조.

2. 이러한 혼합물에 존재하는 2-메틸-3-부테노니트릴의 3-펜테노니트릴로의 이성질화 및 이러한 방식으로 형성되고 단계 1로부터의 혼합물에 이미 존재하는 3-펜테노니트릴의 여러가지 n-펜테노니트릴로의 이성질화. 이 단계의 목적은 최대량의 3-펜테노니트릴 및 4-펜테노니트릴을 형성하고, 촉매독으로서 작용할 수도 있는 공액 2-펜테노니트릴 및 2-메틸-2-부테노니트릴의 형성을 최소화하는 것이다.

3. 단계 2에서 형성되고 4-펜테노니트릴로 미리 이성질화되어 있는 3-펜테노니트릴상에 시안화수소를 첨가함에 의한 아디포니트릴의 제조. 이 경우에 발생하는 부산물은 예를들면 4-펜테노니트릴상에 시안화수소를 마르코우니코프 첨가반응시키거나 또는 3-펜테노니트릴상에 시안화수소를 역-마르코우니코프 첨가반응시킴으로부터 생성되는 2-메틸-글루타로니트릴, 및 3-펜테노니트릴상에 시안화수소의 마르코우니코프 첨가로부터 발생하는 에틸숙시노니트릴이다.

단계 2에서의 위치 및 이중-결합 이성질화 및(또는) 단계 3에서의 시안화수소의 두 번째 첨가를 위해서는, 포스포나이트리간드를 기재로하는 신규 촉매가 또한 적절하고 유리하다.

신규 방법의 적절한 구현양태에서, 1,3-부타디엔-함유 탄화수소 혼합물상에 시안화수소의 단일첨가시에 수득되는 3-펜테노니트릴 및 2-메틸-3-부테노니트릴의 양의 비율은 적어도 1.9:1, 바람직하게는 적어도 2.1:1이다.

본 발명에 따라 사용되는 촉매는 1,3-부타디엔-함유 탄화수소 혼합물의 히드로시안화에서 수득되는 단일첨가 생성물에 대해 높은 선택성을 나타낼 뿐만 아니라, 니켈(II) 시안화물과 같은 불활성 니켈(II)화합물의 추출은 무시하면서 히드로시안화 반응에서 과량의 시안화수소와 혼합될 수 있다는 점에서 유리하다. 비착물 포스핀 및 포스파이트 리간드를 기재로 한 공지의 히드로시안화 촉매와는 달리, 화학식 I의 촉매는 일반적으로 반응 혼합물중의 과다한 시안화수소를 효과적으로 피할 수 있는 연속식 히드로시안화 방법에서 뿐만 아니라, 과량의 시안화수소가 일반적으로 존재하는 반연속식 방법 및 회분식 방법에서도 적절하다. 즉, 본 발명에 따라 사용되는 촉매, 및 그를 기초로한 히드로시안화 방법은 일반적으로 공지된 방법에 비해 더 높은 촉매 재활용율 및 더 긴 기간의 촉매 유효 수명을 나타낸다. 시안화수소를 사용하여 활성 촉매로부터 형성되는 니켈 시안화물은 독성이 높고 고비용으로 재처리하거나 폐기해야 하므로, 상기 방법은 경제적 측면 뿐만 아니라 환경 측면에서도 유리하다.

1,3-부타디엔-함유 탄화수소 혼합물의 히드로시안화 이외에도, 화학식 I의 촉매는 일반적으로 종래의 모든 히드로시안화 방법에도 적합하다. 이와 관련하여, 특히 비활성화된 올레핀, 예를들어 스티렌 및 3-펜테노니트릴의 히드로시안화를 언급할 수 있다.

상기 기재되고 화학식 I의 키랄 포스포나이트 리간드를 포함하는 촉매는 거울상이성질선택적 히드로시안화에 적합하다.

본 발명을 하기 비-제한적 실시예에 의해 더욱 상세히 설명한다.

실시예

A) 리간드 Ia 내지 Ig의 제조

실시예 1:

리간드 Ia의 제조

206 g (1.5몰)의 삼염화인 및 204 g (1.2 몰)의 2-비페닐롤을 아르곤 분위기하에 교반하면서 50 °C로 서서히 가열하고, 8시간에 걸쳐 140 °C로 추가로 가열하였다. 염화수소가 격렬히 방생하고 용액이 황색으로 되었다. 120 °C로 식힌 후에, 촉매량의 염화아연 (1.2 g; 17 밀리몰)을 첨가하고, 혼합물을 140 °C에서 24 시간동안 가열하였다. 이후의 증류에서, 생성물인 6-클로로-(6H)-디벤즈[c,e][1,2]옥사포스포린이 132 °C (0.2 밀리바아)에서 증류되었다.

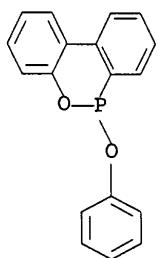
수율: 194.8 g (69 %)의 백색 결정; ^{31}P -NMR 스펙트럼: δ (ppm) 134.5.

이 생성물의 0.1 몰을 0.1 몰의 페놀과 함께 아르곤 분위기하에 50 ml의 툴루엔내에 도입하였다. 실온에서, 0.1 몰의 트리에틸아민 (KOH상에서 건조)을 적가하였다. 이어서 혼합물을 40 °C에서 1 시간동안 교반하였다. 얻어진 트리에틸암모늄 클로라이드를 여과해내고, 휘발성 성분을 고 진공하에 제거하였다. 투명한 유질 생성물 (조 수율 100 %)이 남게되었다. n-헥산으로 세척하거나 재결정화에 의해 리간드를 더욱 정제할 수 있었다.

^{31}P -NMR 스펙트럼: δ (ppm) 127.4; 조 생성물의 순도 : 97 %

^1H -NMR: 리간드 Ia에 대해 기대되는 스펙트럼에 상응

<화학식 Ia>

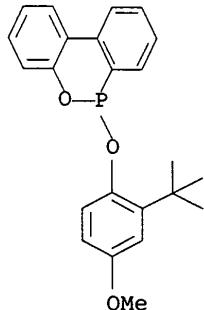


실시예 2:

리간드 Ib의 제조

실시예 1에 나타낸 것과 유사한 방법에 의해 리간드 Ib를 제조하였다.

<화학식 Ib>



^{31}P -NMR 스펙트럼: δ (ppm) 125.3

^1H -NMR: 제안된 구조에 일치

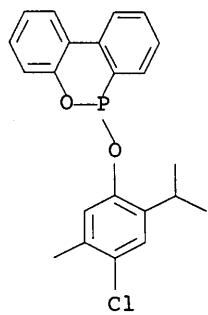
조 생성물의 순도 : > 90 %

실시예 3:

리간드 Ic의 제조

실시예 1에 나타낸 것과 유사한 방법에 의해 리간드 Ic를 제조하였다.

<화학식 Ic>



^{31}P -NMR 스펙트럼: δ (ppm) 128.02

^1H -NMR 스펙트럼: 제안된 구조에 일치

^{13}C -NMR 스펙트럼: 제안된 구조에 일치

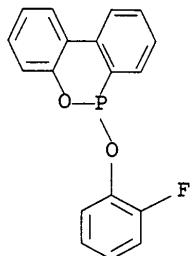
조 생성물의 순도 : > 95 %

실시예 4:

리간드 Id의 제조

실시예 1에 나타낸 것과 유사한 방법에 의해 리간드 Id를 제조하였다.

<화학식 Id>



^{31}P -NMR 스펙트럼: δ (ppm) 131.44

^1H -NMR 스펙트럼: 제안된 구조에 일치

^{13}C -NMR 스펙트럼: 제안된 구조에 일치

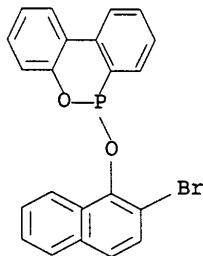
조 생성물의 순도 : > 87 %

실시예 5:

리간드 Ie의 제조

실시예 1에 나타낸 것과 유사한 방법에 의해 리간드 Ie를 제조하였다.

〈화학식 Ie〉



³¹P-NMR 스펙트럼: δ(ppm) 131.41

¹H-NMR 스펙트럼: 제안된 구조에 일치

¹³C-NMR 스펙트럼: 제안된 구조에 일치

조 생성물의 순도 : > 88 %

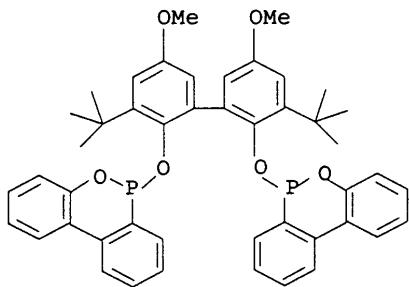
실시예 6:

리간드 If의 제조

실시예 1에 나타낸 것과 유사한 방법에 의해 6-클로로-(6H)-디벤즈[c,e][1,2]옥사포스포린을 제조하였다.

40 g (0.177몰)의 6-클로로-(6H)-디벤즈[c,e][1,2]-옥사포스포린을 31.7 g (0.088몰)의 5,5'-디메톡시-3,3'-디-t-부틸-2,2'-비페놀과 함께 아르곤 분위기하에 400 ml의 톨루엔내에 도입하였다. 실온에서 20.24 g (0.2 몰)의 트리에틸아민 (KOH 상에서 견조)을 적가하였다. 이어서 혼합물을 90 °C에서 120 분동안 교반하였다. 얻어진 트리에틸암모늄 클로라이드를 여과해내고, 완전한 수율을 위하여 필터상의 잔류물을 테트라히드로푸란으로 세척하였다. 고 진공하에 합한 유기상으로부터 휘발성 성분들을 제거하였다. 리간드 If는 100 %의 수율로 조 생성물로서 수득되었다. 백색/황색 고형물을 n-헥산으로 먼저 세척한 다음 디에틸 에테르로 세척하였다.

〈화학식 If〉



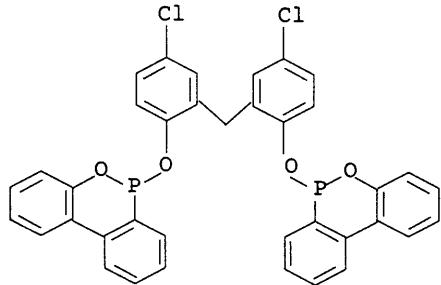
³¹P-NMR 스펙트럼: δ(ppm) 128.14

실시예 7:

리간드 Ig의 제조

실시예 6에 나타낸 것과 유사한 방법에 의해 리간드 Ig를 제조하였다. 얻어진 조 생성물은 갈색이고 약간 점성이었다. 정제를 위하여, n-헥산중에서 12 시간동안 격렬히 교반하였다. 상층 헥산 용액의 제거후에, 리간드 Ig를 백색 분말로서 수득하였다.

<화학식 Ig>



³¹P-NMR 스펙트럼: δ (ppm) 128.41

¹H-NMR 스펙트럼: 제안된 구조에 일치

조 생성물의 순도 : > 89 %

B) 히드로시안화 및 이성질화

실시예 8 (본 발명)

리간드 Ia를 사용한 C₄ 분획의 반연속식 히드로시안화

[표 1]

C ₄ 분획의 조성물	
화합물	부피 %
1,3-부타디엔	40.50
시스-2-부텐	2.65
트랜스-2-부텐	4.30
이소부텐	30.20
I-부텐	14.30
이소부탄	1.10
n-부탄	2.90
프로핀	0.50
이산화탄소	0.10
비닐아세틸렌	0.35

0.41 g (1.5 밀리몰)의 비스(1,5-시클로옥타디엔)니켈(0), 1.75 g (6 밀리몰)의 리간드 Ia 및 6 g의 톨루엔을 유리 오토클레이브내에서 실온에서 아르곤 분위기하에 함께 혼합하였으며, 혼합물은 즉시 황갈색으로 되었다. 약 1 시간후에, 표 1에 나타낸 조성을 가진 20 g의 C₄분획 및 40 g의 톨루엔의 혼합물을 첨가하였다. 유리 오토클레이브를 밀폐시키고, 초기 압력을 3.5 바아로 설정하여 혼합물을 80 °C로 가열하였다. 톨루엔 40 g중의 새로 중류된 히드로시안산 4.0 g (0.15 몰)의

혼합물을 120 분에 걸쳐 연속적으로 계량해 넣었다. 그후에 압력이 2.9 바아로 떨어졌다. 이어서, 약 80 °C에서 240 분동안 추가의 반응에 의해 반응을 완결하였다. 반응으로부터의 배출물을 세척하기 위해 톨루엔을 사용하였다. 압력 및 온도를 측정함으로써 반응의 진행을 지켜보았다.

이후의 볼하드 (Volhard) 시안화물 결정은 시안화수소 전환율이 86.7 %임을 나타낸다.

GC 분석 (컬럼: 30 m 스테이블 왁스, 온도 프로그램: 50 °C에서 5 분간 등온, 이어서 5 °C/분의 속도로 240 °C로 가열, 가스 크로마토그래피: Hewlett Packard HP 5890) 내부 표준물질 (벤조니트릴) 사용 : 시안화수소를 기준으로 하여 84.0 %의 3-펜테노니트릴, 4-펜테노니트릴 및 2-메틸-3-부테노니트릴.

3-펜테노니트릴 : 2-메틸-3-부테노니트릴 비율 = 2.45:1

실시예 9 (본 발명)

리간드 Ia를 사용한 1,3-부타디엔의 회분식 히드로시안화

0.10 g (0.37 밀리몰)의 비스(1,5-시클로옥타디엔)니켈 (0), 0.43 g (1.48 밀리몰)의 리간드 Ia 및 6.0 g의 톨루엔을 아르곤 분위기하에서 교반된 마이크로용기내에 도입하고, 실온에서 120 분동안 교반하였다. 2.0 g (37 밀리몰)의 1,3-부타디엔 및 1.0 g (37 밀리몰)의 새로 중류된 히드로시안산의 첨가후에, 용기를 꼭 맞는 격막으로 밀폐시키고 자생압하에서 5 시간동안 80 °C에서 가열하였다. 냉각후에, 반응으로부터의 액체 배출물을 분석하였다.

[표 2]

GC 면적%에서의 생성물 비율	
화합물	GC 면적%
트랜스-3-펜테노니트릴	42.32
4-펜테노니트릴	0.33
시스-3-펜테노니트릴	0.63
2-메틸-3-부테노니트릴	18.20

수율 (GC, 내부 표준물질 벤조니트릴): 시안화 수소를 기준으로 하여 93 %의 3-펜테노니트릴, 4-펜테노니트릴 및 2-메틸-3-부테노니트릴

3-펜테노니트릴 : 2-메틸-3-부테노니트릴 비율 = 2.36:1

실시예 10 (본 발명):

리간드 Ia를 사용한 스티렌의 회분식 히드로시안화

6.0 g의 톨루엔, 0.10 g (0.37 밀리몰)의 비스(1,5-시클로옥타디엔)니켈(0) 및 0.43 g (1.48 밀리몰)의 리간드 Ia를 아르곤 분위기하에서 교반된 마이크로용기내에 도입하고, 실온에서 120 분동안 교반하였다. 1.92 g (18.5 밀리몰)의 스티렌 및 0.5 g (18.5 밀리몰)의 새로 중류된 히드로시안산의 첨가 후에, 용기를 꼭 맞는 격막으로 밀폐시키고, 120 °C (자생압)에서 5 시간동안 유지시켰다. 냉각후에, 반응으로부터의 액체 배출물을 분석하였다. 가스 크로마토그래피는 2-페닐프로피오니트릴 (12.53 면적%) 및 3-페닐프로피오니트릴 (0.16 면적%) 및 미반응된 스티렌 (57.9 면적%)을 나타내었다.

실시예 11 (본 발명):

리간드 Ia를 사용한 3-펜테노니트릴의 반연속식 히드로시안화

0.87 g (3 밀리몰)의 리간드 Ia, 20 ml의 톨루엔 및 0.27 g (1 밀리몰)의 비스 (1,5-시클로옥타디엔)니켈(0)을 아르곤 분위기하에 혼합하고, 실온에서 30 분동안 교반하였다. 16.2 g (200 밀리몰)의 3-펜테노니트릴 및 0.14 g (1 밀리몰)의 $ZnCl_2$ 의 첨가후에, 혼합물을 65 °C로 가열하였다. 5.4 g (200 밀리몰)의 증류된 HCN을 1 시간에 걸쳐 아르곤 기류중에서 보정된 회전 증발기를 통해 통과시켰다. 이어서 70 °C에서 1 시간동안 반응후에, 반응으로부터의 액체 배출물을 분석하였다. 액체는 2.87 GC 면적% 아디포니트릴, 0.72 GC 면적% 메틸글루타로니트릴 및 78.5 GC 면적% 미반응된 3-펜테노니트릴을 함유하였다.

실시예 12 (본 발명):

리간드 Ia를 사용한 2-메틸-3-부테노니트릴의 3-펜테노니트릴로의 이성질화

1.2 g (4 밀리몰)의 리간드 Ia, 10 ml의 톨루엔 및 0.275 g (1 밀리몰)의 비스(1,5-시클로옥타디엔)니켈(0)을 아르곤 분위기하에 혼합하고, 실온에서 30 분동안 교반하였다. 8.1 g (100 밀리몰)의 2-메틸-3-부테노니트릴 및 0.55 g (4 밀리몰)의 $ZnCl_2$ 을 첨가한후, 혼합물을 100 °C로 가열하였다. 가스 크로마토그래피를 사용하여 규칙적인 간격으로 반응의 진행을 조사하였다. 반응 결과를 하기 표 3에 나타낸다. 표 3에 기재된 모든 생성물 및 부산물은 가스 크로마토그래피, GC-MS, GC-MS-IR 및 NMR에 의해 미리 확인되었다. 3-펜테노니트릴 및 2-메틸-3-부테노니트릴을 제외한 모든 숫자는 GC 면적%이다. 후자에 대해서는, 보정 측정법에 의해 GC 면적%을 중량%로 전환하였다.

[표 3]

300 분동안 반응후에 생성물 비율		
	화합물	비율
GC 면적%	트랜스-2-메틸-2-부테노니트릴	2.76
	2-메틸-3-부테노니트릴	2.75
	트랜스-2-펜테노니트릴	0.08
	시스-2-메틸-2-부테노니트릴	1.56
	4-펜테노니트릴	0.98
	트랜스-3-펜테노니트릴	29.68
	시스-3-펜테노니트릴	1.74
	벤조니트릴 (표준)	52.34
중량%	2-메틸-3-부테노니트릴	3.33
	3-펜테노니트릴	39.19

전환율: 93.16 %

실시예 13:

원소 니켈로부터 니켈(0) 착물을 제조

리간드 Ia 및 원소 니켈 분말로부터 출발하여 포스포나이트-니켈(0) 착물을 제조하였다. 14.6 g (50 밀리몰)의 리간드 Ia, 0.7 g (12.5 밀리몰)의 니켈 분말 및 4.7 g의 3-펜테노니트릴을 아르곤 분위기하에 혼합하고 80 °C로 가열하였다. 2 방울의 PCl_3 의 첨가후에, 혼합물을 80 °C에서 22 시간동안 교반하였다. 냉각후에 유리 깔때기를 통한 흡인에 의해 반응으로부터의 적갈색 점성 배출물을 여과해내었다. 균질 용액의 원소 분석에 의해 결정된 평균치는 3.3 중량% (이론치: 4.78 중량%)이며, 이는 니켈 분말을 기준으로 한 69 %의 수율에 상응하는 것이다.

실시예 14 (본 발명):

부분적으로 수소화된 C_4 분획의 반연속식 히드로시안화

[표 4]

C ₄ 분획의 조성	
화합물	부피 %
1,3-부타디엔	38.90
시스-2-부텐	4.30
트랜스-2-부텐	7.05
이소부텐	22.40
1-부텐	19.80
이소부탄	0.89
n-부탄	4.50
프로핀	29 ppm
비닐아세틸렌	159 ppm
1-부탄	187 ppm

0.41 g(1.5 밀리몰)의 비스(1,5-시클로옥타디엔)니켈(0), 2.36 g(6 밀리몰)의 리간드 Ib 및 6 g의 톨루엔을 유리 오토클레이브내에서 아르곤 분위기하에 실온에서 함께 혼합하였다. 약 1 시간후에, 표 4에 나타낸 조성을 가진 C₄ 분획 20.8 g 및 톨루엔 40 g의 혼합물을 첨가하였다. 유리 오토클레이브를 밀폐시키고, 초기 압력을 3.2 바아로 설정하여 혼합물을 80 °C로 가열하였다. 톨루엔 40 g중의 새로 증류된 히드로시안산 4.0 g (0.15 몰)의 혼합물을 120 분에 걸쳐 연속적으로 계량해 넣었다. 그후에 압력이 2.3 바아로 떨어졌다. 이어서 약 80 °C에서 100 분동안 추가로 반응시켜 반응을 완결하였다. 반응으로부터의 배출물을 세척하기 위해 톨루엔을 사용하였다. 압력 및 온도를 측정함으로써 반응의 진행을 지켜보았다.

이후의 불하드 시안화물 결정은 시안화수소 전환율이 65.3 % 임을 나타내었다.

GC 분석 (컬럼: 30 m 스테이블 와스, 온도 프로그램: 50 °C에서 5 분간 등온, 이어서 5 °C/분의 속도로 240 °C로 가열, 가스 크로마토그래피: Hewlett Packard HP 5890) 내부 표준물질 (벤조니트릴) 사용 : 시안화수소를 기준으로 하여 64.7 %의 3-펜테노니트릴, 4-펜테노니트릴 및 2-메틸-3-부테노니트릴.

3-펜테노니트릴 : 2-메틸-3-부테노니트릴 비율 = 2.04:1

실시예 15 (본 발명):

리간드 Ib를 사용한 1,3-부타디엔의 회분식 히드로시안화

0.10 g (0.37 밀리몰)의 비스(1,5-시클로옥타디엔)니켈 (0), 0.56 g (1.48 밀리몰)의 리간드 Ib 및 6.0 g의 톨루엔을 아르곤 분위기하에 교반된 마이크로용기내에 도입하고, 실온에서 120 분동안 교반하였다. 2.0 g (37 밀리몰)의 1,3-부타디엔 및 1.0 g (37 밀리몰)의 새로 증류된 히드로시안산의 첨가후에, 용기를 꼭 맞는 격막으로 밀폐시키고, 자생압하에 5 시간 동안 80 °C에서 가열하였다. 냉각후에, 반응으로부터의 액체 배출물을 분석하였다.

[표 5]

GC 면적%로의 생성물 비율	
화합물	GC 면적%
트랜스-3-펜테노니트릴	40.82
시스-3-펜테노니트릴	0.46
4-펜테노니트릴	0.22
시스-2-메틸-부테노니트릴	0.08
2-메틸-3-부테노니트릴	19.64

수율 (GC, 내부 표준물질 벤조니트릴): 시안화수소를 기준으로 하여 89.2 %의 3-펜테노니트릴, 4-펜테노니트릴 및 2-메틸-3-부테노니트릴

3-펜테노니트릴: 2-메틸-3-부테노니트릴 비율 = 2.1:1

실시예 16 (본 발명)

리간드 Ib를 사용한 3-펜테노니트릴의 반연속식 히드로시안화

1.13 g (3 밀리몰)의 리간드 Ib, 20 ml의 톨루엔 및 0.27 g (1 밀리몰)의 비스(1,5-시클로옥타디엔)니켈(0)을 아르곤 분위기 하에 혼합하고, 실온에서 30 분동안 교반하였다. 16.2 g (200 밀리몰)의 3-펜테노니트릴 및 0.14 g (1 밀리몰)의 $ZnCl_2$ 의 첨가후에, 혼합물을 65 °C로 가열하였다. 5.4 g (200 밀리몰)의 새로 증류된 히드로시안산을 90 분간에 걸쳐 아르곤 기류 중에서 보정된 회전 증발기를 통해 통과시켰다. 이후에 75 °C에서 90 분동안 반응시킨 후, 반응으로부터의 액체 배출물을 분석하였다. 액체는 2.98 GC 면적% 아디포니트릴, 0.67 GC 면적% 메틸글루타로니트릴 및 76.3 GC 면적% 미반응된 3-펜테노니트릴을 함유하였다.

실시예 17 (본 발명)

리간드 Ib를 사용한 2-메틸-3-부테노니트릴의 3-펜테노니트릴로의 이성질화

1.5 g (4 밀리몰)의 리간드 Ib, 10 ml의 톨루엔 및 0.275 g (1 밀리몰)의 비스(1,5-시클로옥타디엔)니켈(0)을 아르곤 분위기 하에 혼합하고, 실온에서 30 분동안 교반하였다. 8.1 g (100 몰)의 2-메틸-2-부테노니트릴 및 0.55 g의 $ZnCl_2$ 의 첨가후에, 혼합물을 100 °C로 가열하였다. 실시예 12에서와 같이 반응의 평가를 수행하였다. 결과를 하기 표 6에 나타낸다.

[표 6]

300 분동안 반응후의 생성물 비율		
	화합물	비율
GC 면적%	트랜스-2-메틸-2-부테노니트릴	7.69
	2-메틸-3-부테노니트릴	3.87
	트랜스-2-펜테노니트릴	1.96
	시스-2-메틸-2-부테노니트릴	15.06
	4-펜테노니트릴	0.07
	트랜스-3-펜테노니트릴	16.82
	시스-3-펜테노니트릴	0.40
	벤조니트릴 (표준물질)	51.93
중량%	2-메틸-3-부테노니트릴	4.09
	3-펜테노니트릴	18.20

전환율: 90.58 %

실시예 18 (본 발명):

리간드 Ic를 사용한 1,3-부타디엔의 회분식 히드로시안화

0.10 g (0.37 밀리몰)의 비스(1,5-시클로옥타디엔)니켈(0), 0.57 g (1.48 밀리몰)의 리간드 Ic 및 6.0 g의 톨루엔을 아르곤 분위기 하에 교반된 마이크로용기내에 도입하고, 실온에서 120 분동안 교반하였다. 2.0 g (37 밀리몰)의 1,3-부타디엔

및 1.0 g (37 밀리몰)의 새로 증류된 히드로시안산의 첨가후에, 용기를 꼭 맞는 격막으로 밀폐시키고, 자생압하에 80 °C에서 5 시간동안 가열하였다. 냉각후에, 반응으로부터의 액체 배출물을 가스 크로마토그래피로 분석하였다. 결과를 하기 표 7에 나타낸다:

[표 7]

화합물 및 GC 면적%	
화합물	부피 %
트랜스-3-펜테노니트릴	18.29
시스-3-펜테노니트릴	0.12
시스-2-메틸-부테노니트릴	0.03
2-메틸-3-부테노니트릴	8.72

수율 (GC, 내부 표준물질 벤조니트릴): 시안화수소를 기준으로 하여 35.1 %의 3-펜테노니트릴, 4-펜테노니트릴 및 2-메틸-3-부테노니트릴

3-펜테노니트릴: 2-메틸-3-부테노니트릴 비율 = 2.11:1

실시예 19 (본 발명):

리간드 Ic를 사용한 1,3-부타디엔의 반연속식 히드로시안화

0.41 g (1.5 밀리몰)의 비스(1,5-시클로옥타디엔)니켈(0), 2.03 g (6 밀리몰)의 리간드 Ic 및 6 g의 톨루엔을 유리 오토클레이브내에서 실온에서 아르곤 분위기하에 함께 혼합하였다. 약 1 시간후에, 톨루엔 40 g중의 1,3-부타디엔 8.1 g의 혼합물을 첨가하였다. 유리 오토클레이브를 밀폐시키고, 초기 압력을 2.0 바아로 설정하여 혼합물을 110 °C로 가열하였다. 톨루엔 40 g중의 새로 증류된 히드로시안산 4.0 g (0.15 몰)의 혼합물을 120 분간에 걸쳐 연속적으로 계량해넣었다. 그후에 압력은 1.5 바아로 떨어졌다. 이어서 약 110 °C에서 310 분동안 추가로 반응하여 반응을 완결하였다. 톨루엔을 사용하여 반응으로부터의 배출물을 세척하였다. 압력 및 온도를 측정함으로써 반응의 진행을 지켜보았다. 이후의 볼하드 시안화물 결정은 시안화수소 전환율이 74.3 %임을 나타낸다.

GC 분석 (컬럼: 30 m 스테이블 악스, 온도 프로그램: 50 °C에서 5분간 등온, 이어서 5 °C/분의 속도로 240 °C로 가열, 가스 크로마토그래피: Hewlett Packard HP 5890) 내부 표준물질 (벤조니트릴)사용: 시안화수소를 기준으로 하여 72.5 %의 3-펜테노니트릴, 4-펜테노니트릴 및 2-메틸-3-부테노니트릴

3-펜테노니트릴 : 2-메틸-3-부테노니트릴 비율 = 1.89:1

실시예 20 (본 발명)

리간드 Ic를 사용한 3-펜테노니트릴의 반연속적 히드로시안화

1.15 g (3 밀리몰)의 리간드 Ic, 20 ml의 톨루엔 및 0.27 g (1 밀리몰)의 비스(1,5-시클로옥타디엔)니켈(0)을 아르곤 분위기하에 혼합하고, 실온에서 30 분동안 교반하였다. 24.3 g (300 밀리몰)의 3-펜테노니트릴 및 0.14 g (1 밀리몰)의 ZnCl₂의 첨가후에, 혼합물을 60°C로 가열하였다. 증류된 히드로시안산 5.4 g (200 밀리몰)을 2 시간에 걸쳐 아르곤 기류중에서 보정된 회전 증발기를 통해 통과시켰다. 70 °C에서 1 시간동안 반응시킨 후, 반응으로부터의 액체 배출물을 분석하였다. 액체는 1.66 GC 면적%의 아디포니트릴, 0.34 GC 면적%의 메틸글루타로니트릴 및 82.3 GC 면적%의 미반응된 3-펜테노니트릴을 함유하였다.

실시예 21 (본 발명):

리간드 Id를 사용한 1,3-부타디엔의 회분식 히드로시안화

0.10 g (0.37 밀리몰)의 비스(1,5-시클로옥타디엔)니켈(0), 0.46 g (1.48 밀리몰)의 리간드 Id 및 6.0 g의 툴루엔을 아르곤 분위기하에 교반된 마이크로용기내에 도입하고, 실온에서 120 분동안 교반하였다. 2.0 g (37 밀리몰)의 1,3-부타디엔 및 1.0 g (37 밀리몰)의 새로 증류된 히드로시안산을 첨가한 후, 용기를 꼭 맞는 격막으로 밀폐시키고, 자생압하에 80 °C에서 5 시간동안 가열하였다. 냉각후에, 반응으로부터의 액체 배출물을 분석하였다.

수율 (GC, 내부표준 벤조니트릴): 시안화수소를 기준으로 하여 8.9 %의 3-펜테노니트릴, 4-펜테노니트릴 및 2-메틸-3-부테노니트릴

3-펜테노니트릴:2-메틸-3-부테노니트릴 비율 = 2.1:1

실시예 22 (본 발명):

리간드 Id를 사용한 3-펜테노니트릴의 반연속식 히드로시안화

0.93 g (3 밀리몰)의 리간드 Id, 20 ml의 툴루엔 및 0.27 g (1 밀리몰)의 비스(1,5-시클로옥타디엔)니켈(0)을 아르곤 분위기하에 혼합하고 실온에서 30 분간 교반하였다. 16.2 g (200 밀리몰)의 3-펜테노니트릴 및 0.14 g (1 밀리몰)의 $ZnCl_2$ 의 첨가후에, 혼합물을 60 °C로 가열하였다. 5.4 g (200 밀리몰)의 증류된 히드로시안산을 2 시간에 걸쳐 아르곤 기류중에서 보정된 회전 증발기를 통해 통과시켰다. 70 °C에서 1 시간동안 연속해서 반응시킨후, 반응으로부터의 액체 배출물을 분석하였다. 액체는 1.01 GC 면적% 아디포니트릴, 0.25 GC 면적% 메틸글루타로니트릴 및 84.99 GC 면적% 미반응된 3-펜테노니트릴을 함유하였다.

실시예 23 (본 발명):

리간드 Ie를 사용한 1,3-부타디엔의 회분식 히드로시안화

0.10 g (0.37 밀리몰)의 비스(1,5-시클로옥타디엔)니켈(0), 0.62 g (1.8 밀리몰)의 리간드 Ie 및 6.0 g의 툴루엔을 아르곤 분위기하에 교반된 마이크로용기내에 도입하고, 실온에서 120 분동안 교반하였다. 2.0 g (37 밀리몰)의 1,3-부타디엔 및 1.0 g (37 밀리몰)의 새로 증류된 히드로시안산의 첨가후에, 용기를 꼭 맞는 격막으로 밀폐시키고, 자생압하에 80 °C에서 5 시간동안 가열하였다. 냉각후에, 반응으로부터의 액체 배출물을 분석하였다.

수율 (GC, 내부 표준물질 벤조니트릴): 시안화수소를 기준으로 하여 9.7 %의 3-펜테노니트릴, 4-펜테노니트릴 및 2-메틸-3-부테노니트릴

3-펜테노니트릴:2-메틸-3-부테노니트릴 비율 = 1.94:1

실시예 24 (본 발명):

리간드 Ie를 사용한 3-펜테노니트릴의 반연속식 히드로시안화

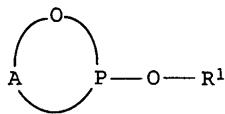
1.26 g (3 밀리몰)의 리간드 Ie, 20 ml의 툴루엔 및 0.27 g (1 밀리몰)의 비스(1,5-시클로옥타디엔)니켈(0)을 아르곤 분위기하에 혼합하고, 실온에서 30 분동안 교반하였다. 16.2 g (200 밀리몰)의 3-펜테노니트릴 및 0.14 g (1 밀리몰)의 $ZnCl_2$ 의 첨가후에, 혼합물을 60 °C로 가열하였다. 5.4 g (200 밀리몰)의 증류된 히드로시안산을 2 시간에 걸쳐 아르곤 기류중에서 보정된 회전 증발기를 통해 통과시켰다. 70 °C에서 1 시간동안 연속해서 반응시킨후, 반응으로부터의 액체 배출물을 분석하였다. 액체는 1.06 GC 면적% 아디포니트릴, 0.24 GC 면적% 메틸글루타로니트릴 및 83.7 GC 면적% 미반응된 3-펜테노니트릴을 함유하였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 I의 한자리 또는 두자리 포스포나이트 리간드를 가진 니켈(0) 착물을 포함하는 촉매.

<화학식 I>



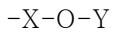
식 중,

A는, A가 결합된 포스포나이트기의 일부와 함께, 시클로알킬, 아릴, 피리딜, 퀴놀리닐, 아크리디닐, 피리다지닐, 피리미디닐 또는 피라지닐에 추가로 1회, 2회 또는 3회 융합될 수도 있는 5- 내지 8-원 헤테로고리를 나타내고, 여기에서 융합된 기는 각각의 경우에 알킬, 알콕시, 할로겐, 니트로, 시아노 또는 카르복실에서 선택된 1, 2 또는 3개의 치환기를 가질 수도 있으며,

R¹은 각각 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알콕시, 시클로알킬옥시, 아실, 아릴옥시, 할로겐, 트리플루오로메틸, 니트로, 시아노, 카르복실 또는 NE¹E² (식 중, E¹ 및 E²는 동일하거나 상이할 수 있으며 알킬, 시클로알킬 또는 아릴임) 치환기중의 1, 2 또는 3개의 치환기를 가질 수 있는, 알킬, 아릴, 피리딜, 퀴놀리닐, 아크리디닐, 피리다지닐, 피리미디닐 또는 피라지닐이거나, 또는

R¹은 하기 화학식 II의 라디칼

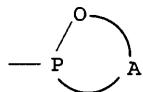
<화학식 II>



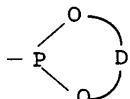
[식 중, X는 1개, 2개 또는 3개의 이중결합을 가질 수도 있고(있거나) 아릴, 피리딜, 퀴놀리닐, 아크리디닐, 피리다지닐, 피리미디닐 또는 피라지닐에 1회, 2회 또는 3회 융합될 수도 있는 C₃~C₆-알킬렌 다리이고, 상기 아릴, 피리딜, 퀴놀리닐, 아크리디닐, 피리다지닐, 피리미디닐 또는 피라지닐기는 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알콕시, 시클로알킬옥시, 아릴옥시, 할로겐, 트리플루오로메틸, 니트로, 시아노, 카르복실 또는 NE¹E² (여기서, E¹ 및 E²는 상술한 의미를 가짐) 치환기중의 1, 2 또는 3개의 치환기를 가질 수도 있으며;

Y는 하기 화학식 III.1 또는 III.2의 라디칼

<화학식 III.1>



<화학식 III.2>



(식 중, D는 상기 A에 대해 앞서 언급된 의미를 가질 수 있음)임]이다.

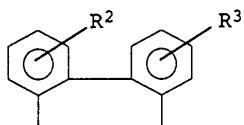
청구항 2.

제1항에 있어서, A는, A가 결합된 포스포나이트 기의 일부와 함께 아릴, 피리딜, 퀴놀리닐, 아크리디닐, 피리다지닐, 피리미디닐 또는 피라지닐에 1회 또는 2회 융합될 수도 있는 5- 또는 6-원 헤테로고리이며, 상기 융합된 기는 제1항에 상술한 치환기중의 1, 2 또는 3개를 가질 수도 있는 촉매.

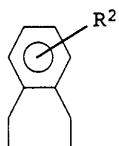
청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, A가 하기 화학식 IV.1 또는 IV.2 또는 IV.3의 라디칼인 촉매.

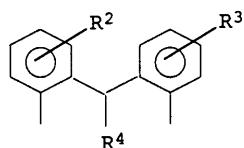
<화학식 IV.1>



<화학식 IV.2>



<화학식 IV.3>



식 중,

R² 및 R³는 서로 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 할로겐, 트리플루오로메틸, 니트로 또는 시아노이고,

R⁴는 수소, 알킬 또는 아릴이며, 이는 알킬, 알콕시, 할로겐, 트리플루오로메틸, 니트로 또는 시아노로 치환될 수도 있다.

청구항 4.

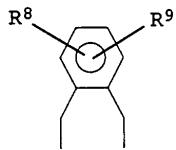
제1항 또는 제2항에 있어서, R¹이 알킬, 알콕시, 할로겐, 니트로, 시아노, 카르복실 또는 NE¹E² (여기서, E¹ 및 E²는 상술한 의미를 가짐) 치환기중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 치환기를 가질 수도 있는 페닐 또는 나프틸이거나, 또는

R¹이 화학식 II [여기서, X는 1개 또는 2개의 이중결합을 가질 수도 있고(있거나) 아릴, 피리딜, 퀴놀리닐, 아크리디닐, 피리다지닐, 피리미디닐 또는 피라지닐에 1회 또는 2회 융합될 수도 있는 C₄~C₅-알킬렌 다리이고, 상기 아릴, 피리딜, 퀴놀리닐, 아크리디닐, 피리다지닐, 피리미디닐 또는 피라지닐은 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알콕시, 시클로알킬옥시, 아릴옥시, 할로겐, 니트로, 시아노, 카르복실 또는 NE¹E² (식 중, E¹ 및 E²는 상술한 의미를 가짐) 치환기중의 1, 2 또는 3개의 치환기를 가질 수도 있으며; Y는 화학식 III.1 또는 III.2의 라디칼이고, D는 화학식 IV.1, IV.2 또는 IV.3의 라디칼임]의 라디칼인 촉매.

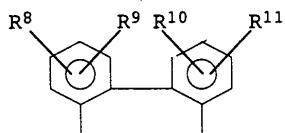
청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서, 화학식 I에서의 R¹이 화학식 II (여기서, X는 하기 화학식 X.1 내지 X.5의 잔기임)의 라디칼인 촉매.

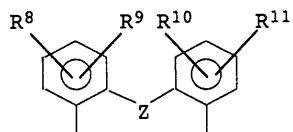
<화학식 X.1>



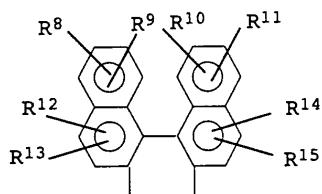
<화학식 X.2>



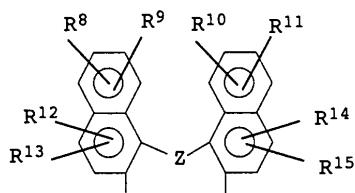
<화학식 X.3>



<화학식 X.4>



<화학식 X.5>



식 중,

Z는 O, S, NR¹⁶ 또는 CHR¹⁷인데,

R¹⁶은 알킬, 시클로알킬 또는 아릴이고,

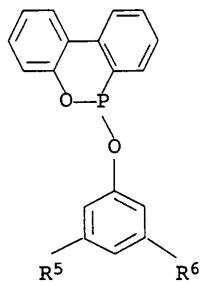
R¹⁷은 수소, 알킬, 시클로알킬 또는 아릴이며, 여기에서 아릴 치환기는 알킬, 알콕시, 할로겐, 트리플루오로메틸, 니트로, 알콕시카르보닐 또는 시아노 치환기중의 1, 2 또는 3개의 치환기를 가질 수도 있고,

$R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}$ 및 R^{15} 는 서로 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 할로겐, 트리플루오로메틸, 니트로, 알콕시 카르보닐 또는 시아노이다.

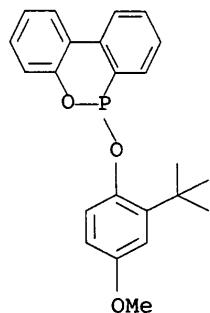
청구항 6.

제1항 또는 제2항에 있어서, 화학식 I의 포스포나이트 리간드가 하기 화학식 Ia 내지 Ih의 리간드중에서 선택되는 촉매.

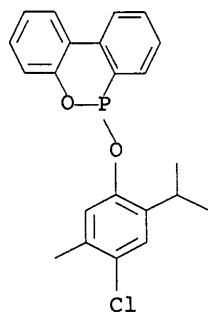
<화학식 Ia>



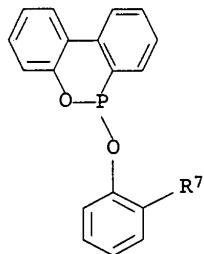
<화학식 Ib>



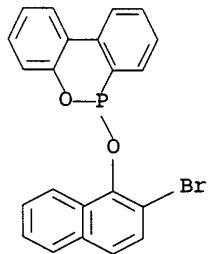
<화학식 Ic>



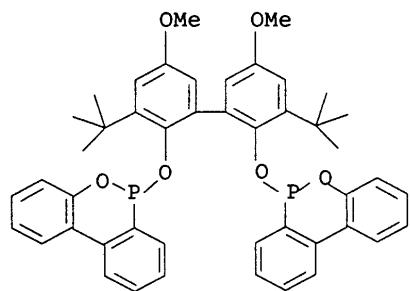
<화학식 Id>



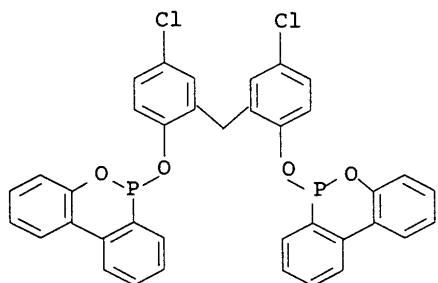
<화학식 Ie>



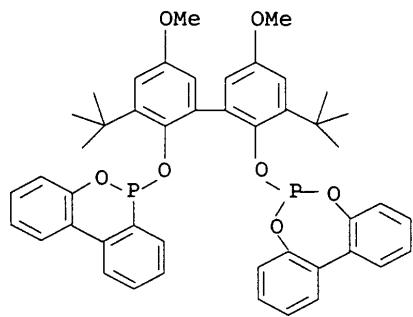
<화학식 Ig>



<화학식 Ih>



<화학식 Ih>



식 중,

R^5 및 R^6 은 서로 독립적으로 수소 또는 트리플루오로메틸이고,

R^7 은 불소 또는 트리플루오로메틸이다.

청구항 7.

화학식 I의 적어도 하나의 포스포나이트 리간드를 환원제의 존재하에 니켈 또는 니켈 화합물과 반응시키거나 또는 불활성 용매중에서 니켈(0) 착물과 반응시킴을 포함하는, 제1항 또는 제2항에 따른 촉매의 제조 방법.

청구항 8.

제1항 또는 제2항에 정의된 촉매의 존재하에서 히드로시안화 반응을 수행함을 포함하는, 부타디엔 또는 1,3-부타디엔-함유 탄화수소 혼합물의 접촉 히드로시안화 반응에 의해 비공액 $C=C-$ 및 $C\equiv N$ 결합을 가진 모노올레핀계 C_5 모노니트릴의 혼합물을 제조하는 방법.

청구항 9.

제8항에 있어서, 1,3-부타디엔 함량이 10 부피% 이상인 탄화수소 혼합물을 사용하는 방법.

청구항 10.

제8항에 있어서, 석유 가공으로부터의 C_4 분획을 1,3-부타디엔-함유 탄화수소 혼합물로서 사용하는 방법.

청구항 11.

제8항에 있어서, 얻어진 생성물 혼합물이 3-펜테노니트릴, 4-펜테노니트릴 및 2-메틸-2-부테노니트릴과 같은 이성질체 펜테노니트릴 및 메틸부테노니트릴을 포함하는 방법.

청구항 12.

제11항에 있어서, 3-펜테노니트릴 및 2-메틸-3-부테노니트릴의 양의 비율이 적어도 1.9:1인 방법.

청구항 13.

제8항에 있어서, 히드로시안화 반응 외에 추가로, 촉매가 탄화수소 혼합물을 및(또는) 모노올레핀계 C_5 모노니트릴의 위치 및 이중결합 이성질화를 위해 사용되는 방법.

청구항 14.

제8항에 기재된 바와 같이 제조된 C_5 모노니트릴의 혼합물을, 제1항 또는 제2항에 기재된 촉매의 존재하에서 적절하다면 추가의 마무리처리 및(또는) 이성질화한 후에 접촉 히드로시안화 반응시키는 것을 포함하는 아디포니트릴의 제조 방법.

청구항 15.

니켈(0) 또는 니켈 화합물을 또는 니켈(0) 차물 및 제1항 또는 제2항에 정의된 화학식 I의 리간드를 포함하는, 올레핀의 히드로시안화 반응 및(또는) 위치 및 이중결합 이성질화를 위한 촉매.

청구항 16.

제3항에 있어서, R^4 가 알킬, 알콕시, 할로겐, 트리플루오로메틸, 니트로 또는 시아노로 치환될 수도 있는 메틸인 촉매.

청구항 17.

제3항에 있어서, R^4 가 알킬, 알콕시, 할로겐, 트리플루오로메틸, 니트로 또는 시아노로 치환될 수도 있는 폐닐인 촉매.

청구항 18.

제9항에 있어서, 1,3-부타디엔 함량이 25 부피% 이상인 탄화수소 혼합물을 사용하는 방법.

청구항 19.

제9항에 있어서, 1,3-부타디엔 함량이 40 부피% 이상인 탄화수소 혼합물을 사용하는 방법.

청구항 20.

제12항에 있어서, 3-펜테노니트릴 및 2-메틸-3-부테노니트릴의 양의 비율이 적어도 2.1:1인 방법.