



등록특허 10-2468537



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년11월18일
(11) 등록번호 10-2468537
(24) 등록일자 2022년11월15일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 3/00 (2021.01) *C07C 69/96* (2006.01)
C25B 11/04 (2021.01) *C25B 3/23* (2021.01)
- (52) CPC특허분류
C25B 3/00 (2022.01)
C07C 69/96 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7013452
- (22) 출원일자(국제) 2017년11월10일
심사청구일자 2020년11월10일
- (85) 번역문제출일자 2019년05월10일
- (65) 공개번호 10-2019-0084969
- (43) 공개일자 2019년07월17일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2017/078907
- (87) 국제공개번호 WO 2018/091370
국제공개일자 2018년05월24일

(30) 우선권주장
16198768.0 2016년11월15일
유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문현

JP2000313982 A

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 김대영

(54) 발명의 명칭 아릴 알킬 카르보네이트 및 디아릴 카르보네이트를 제조하기 위한 전기화학적 방법

(57) 요 약

본 발명은 방향족 화합물을 카르보네이트와 애노드 반응시키는, 아릴 알킬 카르보네이트 및 디아릴 카르보네이트의 전기화학적 제조 방법 및 또한 폴리카르보네이트를 제조하는 그들의 용도에 관한 것이다.

- (52) CPC특허분류
C25B 11/055 (2022.01)
C25B 3/23 (2022.01)
- (72) 발명자
발드보겔, 지그프리트 알.
독일 55435 가우-알게샤임 인 데르 스톤츠비제 19
헤이즐, 얀
벨기에 9160 로케런 크라미에크스트라트 10
기스호프, 타일
독일 64285 달름슈타트 얀스트라쎄 112
- (56) 선행기술조사문헌
JP2012153909 A
JP2015527483 A
KR1020070086574 A
KR1020070086574 A
-

명세서

청구범위

청구항 1

하나 이상의 용매, 또는 비양성자성 용매의 존재하에

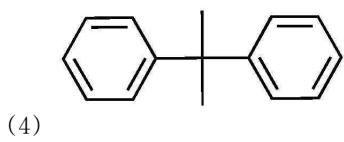
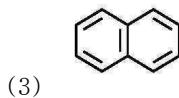
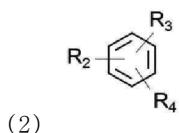
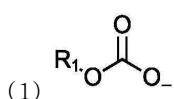
하기 식 (1)의 화합물을

하기 식 (2)의 방향족 화합물 또는

하기 식 (3)의 방향족 화합물 또는

하기 식 (4)의 방향족 화합물

과 애노드 반응시키는 것을 특징으로 하는, 아릴 알킬 카르보네이트 및 디아릴 카르보네이트를 전기화학적으로 제조하는 방법.



상기 식 중,

라디칼 R_1 은 알킬, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6\text{-}$ 알킬, 메틸, 에틸, tert-부틸, 사이클로알킬, 사이클로헥실, 아릴, tert-부틸페닐, 쿠밀페닐, 나프틸 및 페닐로 이루어진 군에서 선택되는 라디칼이고,

라디칼 R_2 , R_3 및 R_4 는 각각, 서로 독립적으로, 수소, 또는 알킬, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6\text{-}$ 알킬, 이소-프로필, tert-부틸, 사이클로알킬 및 사이클로헥실로 이루어진 군에서 선택되는 라디칼이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 애노드 반응이 애노드로서의 봉소-도핑된 다이아몬드 전극에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 용매로서, 아세토니트릴; 아세토니트릴과 다른 용매의 혼합물; 또는 아세토니트릴과 디메틸포름아미드 및 디메틸 슬록시드 중에서 선택되는 용매의 혼합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 식 (1)의 화합물의 라디칼 R_1 이 메틸 라디칼, 에틸 라디칼, 또는 페닐 라디칼

인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 식 (2)의 화합물의 라디칼 R_2 , R_3 및 R_4 가 각각, 서로 독립적으로, 수소 또는 메틸인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

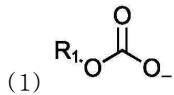
제1항 또는 제2항에 있어서, 애노드 반응이 $0.5\text{--}100 \text{ mA/cm}^2$ 범위의 전류 밀도에서 및 $10\text{--}80^\circ\text{C}$ 범위의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 식 (1)의 화합물을, 반대 이온으로서의 양이온성 사차 암모늄 화합물, 테트라 알킬암모늄, 또는 테트라부틸암모늄과의 염으로서 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 하기 식 (1)의 화합물을, 애노드 반응에 선행되는 이산화탄소와의 반응에 의해 상응하는 알콜 $R_1\text{OH}$ 로부터 캐소드에서 전기화학적으로 생산하는 것을 특징으로 하는 방법.



상기 식 중, 라디칼 R_1 은 알킬, $\text{C}_1\text{--}\text{C}_6$ -알킬, 사이클로알킬, 사이클로헥실, 아릴, tert-부틸페닐, 쿠밀페닐, 나프탈 및 페닐로 이루어진 군에서 선택되는 라디칼이다.

청구항 9

제8항에 있어서, 선행되는 캐소드 반응에서의 알콜 $R_1\text{OH}$ 로서, 메탄올, 에탄올, n -프로판올, n -부탄올, tert-부탄올, n -펜tan올, n -헥산올, 시클로헥산올, tert-부틸페놀, 쿠밀페놀, 나프톨 또는 폐놀로 이루어진 군에서 선택되는 알콜을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 따른 방법으로부터 수득한 아릴 알킬 카르보네이트 및 디아릴 카르보네이트를 사용하는 것을 특징으로 하는, 용융 트랜스에스테르화 공정에 의해 폴리카르보네이트를 제조하는 방법.

발명의 설명

발명의 내용

[0001] 본 발명은 아릴 알킬 카르보네이트 및 디아릴 카르보네이트를 제조하기 위한 전기화학적 방법에 관한 것이다.

[0002] 본 발명은 디아릴 카르보네이트를 제조하기 위한 본질적으로 공지된 전기화학적 방법에서 시작한다.

[0003] 아릴 알킬 카르보네이트 및 디아릴 카르보네이트는 폴리카르보네이트의 제조에서 중요한 전구체이다.

[0004] 용융 트랜스에스테르화 공정에 의한 방향족 폴리카르보네이트의 제조는 공지되었고 예를 들면, 문헌["Schnell", Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, Vol. 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964, in D.C. Prevorsek, B.T. Debona and Y. Kersten, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Morristown, New Jersey 07960], 문헌["Synthesis of Poly(ester)carbonate Copolymers" in Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol. 19, 75-90 (1980), in D. Freitag, U. Grigo, P.R. Mueller, N. Nouvertne, BAYER AG], 문헌["Polycarbonates" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 11, Second Edition, 1988, pages 648-718] 및 마지막으로 문헌 [Dres. U. Grigo, K. Kircher and P.R. Mueller "Polycarbonate" in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, volume 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna]

1992, pages 117-299.]에 기재되어 있다.

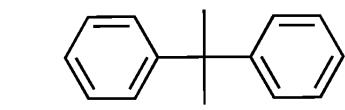
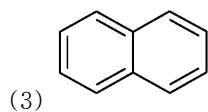
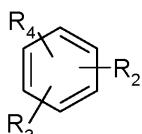
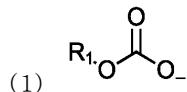
- [0005] 방향족 폴리카르보네이트를 위한 용융 트랜스에스테르화 공정에서 사용된 디아릴 카르보네이트의 제조, 예를 들면 위상 간섭에 의한 공정이 주로 문헌에 기재되어 있다. 예를 들면, 문헌[Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, Vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964), pp. 50/51]를 참조. 디아릴 카르보네이트의 제조는 본원에서 폐놀과 일산화탄소로부터 제조된 카르보닐 디하이드 (예를 들면 포스젠)의 반응에 의해 수행된다.
- [0006] 디아릴 카르보네이트의 제조는 마찬가지로 산화성 카르보닐화에 의해 수행될 수 있다. 여기서, 폐놀은 카르보닐화 시약으로서 일산화탄소와 직접 반응된다 (Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1999, 139, 109-119). 전기화학적 변형으로도 알려진 폐놀의 산화성 카르보닐화는, 문헌[J. Phys. Chem. C, 2012, 116, 10607-10616, ACS Catal., 2013, 3, 389-392], 및 문헌[Res. Chem. Intermed., 2015, 41, 9497-9508]에 기재되어 있다. 디아릴 카르보네이트의 제조를 위한 화학적 및 전기화학적 산화성 카르보닐화 모두에서, 값비싼 팔라듐-기반 촉매 사용의 불가피성은 큰 문제점이다. 디아릴 카르보네이트의 제조를 위한 산화성 카르보닐화는 지금까지는 산업적으로 사용되지 않았다.
- [0007] 일반적으로, 본원에 기재된 방법에서 일산화탄소의 사용은 이것이 주로 화석 원료로부터 제조되고 따라서 지속 가능한 원료가 아니기 때문에 문제점이다. 게다가, 이의 사용은 또한 구체적인 안전성 측정을 요구한다.
- [0008] 중합체 생산을 위한 대체적인 원료로서 이산화탄소를 사용하는 것이 더욱 유리할 수 있다. 이런 방식으로, 화석 원료가 대체될 수 있고 온실 가스 이산화탄소는 일반적으로 또한 탄소 순환을 폐쇄한다고 알려진 물질 순환으로 다시 전환될 수 있다. 특히, 이산화탄소 풋프린트가 이런 방식으로 감소될 수 있고, 이는 전세계 기후 보호 목적으로 기여할 수 있다. 이산화탄소는 많은 화학적 공정에서 폐기물로서 입수 가능하고 따라서 지속 가능한 원료로 고려될 수 있다. 이산화탄소는, 불연성 가스라서, 일산화탄소보다 다루기 쉽다는 것이 추가적으로 유리하다.
- [0009] 문헌[Green Chemistry, 2003, 5, 497-507]에 기재된 것처럼, 이산화탄소는 이미 산업적으로 아릴 알킬 카르보네이트 및 디아릴 카르보네이트의 제조를 위한 원료로서 사용된다. 여기서 큰 문제점은 거기에 기재된 합성을 위해 다수의 합성 단계가 필요하다는 것이다: 에틸렌으로부터 제조된, 에틸렌 옥사이드로부터 시작하는, 합성은 이산화탄소와 반응 후에 우선적으로 에틸렌 카르보네이트를 얻는다. 에틸렌 카르보네이트는 이어서 디메틸 카르보네이트를 형성하기 위해 메탄올에 의해 트랜스에스테르화된다. 이어서 폐놀에 의한 추가적인 트랜스에스테르화가 수행되어 아릴 알킬 카르보네이트를 얻고, 이는 마지막 반응에서 폐놀과 불균등화 되어 디아릴 카르보네이트를 생성한다.
- [0010] 따라서 본 발명의 목적은 이산화탄소를 원료로 사용하고 더 적은 합성 단계가 필요한 합성법을 개발하는 것이다. 이산화탄소를 원료로서 사용 가능하게 만드는 것의 어려움은 더디게 반응하고 에너지가 낮다는 것이다. 따라서 이산화탄소를 다시 물질 사이클로 돌아갈 수 있는 더욱 가치있는 화학 물질로 전환하기 위해 에너지를 도입하는 것이 필요하다. 이런 방식으로, 이산화탄소 풋프린트 또한 감소될 수 있고, 결국 부가적으로 도입된 에너지는 매우 작은 이산화탄소 배출을 야기할 것이다. 예를 들면, 이산화탄소 배출이 적으면서 재생 가능한 에너지의 생성으로부터 힘의 형태의 이용 가능한, 전력이 이 목적에 적합하다. 따라서 전력이 에너지 공급원으로 직접 사용될 수 있고 이산화탄소가 전구체로 사용될 수 있는 전기화학적 방법을 개발하는 것이 본 발명의 구체적인 목적이다.
- [0011] 여기서 가까운 선행기술은 일산화탄소가 카르보닐화 공급원으로 사용된 디아릴 카르보네이트 제조를 위한 전기화학적 방법인 것으로 고려된다. 문헌[J. Phys. Chem. C, 2012, 116, 10607-10616]에 따르면, < 2 nm의 크기를 가지는 나노입자로 이루어진 팔라듐 촉매상에서 전기촉매 반응이 일어난다. 팔라듐 촉매의 촉매적 활성을 증가시키기 위해, 문헌[ACS Catal., 2013, 3, 389-392, Res. Chem. Intermed., 2015, 41, 9497-9508] 및 문헌[Catal. Sci. Technol., 2016, 6, 6002-6010]에 기재되어 있듯이, 동일한 그룹의 기술자는 그 후의 연구에서 균일 팔라듐 복합체만을 사용하였다.
- [0012] 이미 상기 기재하였듯이, 값비싼 팔라듐-기반 촉매의 사용은 여기서, 특별히 팔라듐이 균일 촉매로 존재하고 생성물로부터 분리되어야 할 때 문제점이다. 또한, 전구체로서 이산화탄소의 사용은, 상기 기재되었듯이, 일산화탄소의 사용보다 바람직하다.
- [0013] 공정, 그 중에서도, 이산화탄소가 아릴 알킬 카르보네이트 및 디아릴 카르보네이트를 제조하기 위한 전구체로 사용되는 것을, 개발하는 것이 본 발명의 목적이다. 여기서, 특히, 이는 선행 기술처럼 무척 많은 합성 단계를

사용할 필요가 없어야 한다.

[0014] 특별한 본 발명의 목적은 아릴 알킬 카르보네이트 및 디아릴 카르보네이트를 제조하기 위한 대체적인 전기화학적 방법, 그 중에서도, 전구체로서 이산화탄소가 사용된 것을 제공하기 위한 것이다.

[0015] 임의적으로 비양성자성 용매의 존재하에, 카르보네이트와 직접적으로 애노드 반응되는 방향족 화합물에 의해 본 발명에 따른 목적이 달성된다. 사용된 카르보네이트는 선행 단계의 이산화탄소로부터 직접 제조될 수 있다.

[0016] 본 발명은 하기 식 (1)의 화합물을 하기 식 (2)의 방향족 화합물과 또는 하기 식 (3)의 방향족 화합물과 또는 하기 식 (4)의 방향족 화합물과 하나 이상의 용매, 특히 비양성자성 용매, 바람직하게는 아세토니트릴 또는 아세토니트릴과 다른 용매, 특히 디메틸포름아미드 및 디메틸 슬록시드 중에서 선택되는 용매의 혼합물의 존재하에 애노드 반응시키는 것을 특징으로 하는 아릴 알킬 카르보네이트 및 디아릴 카르보네이트의 전기화학적 제조 방법을 제공한다.



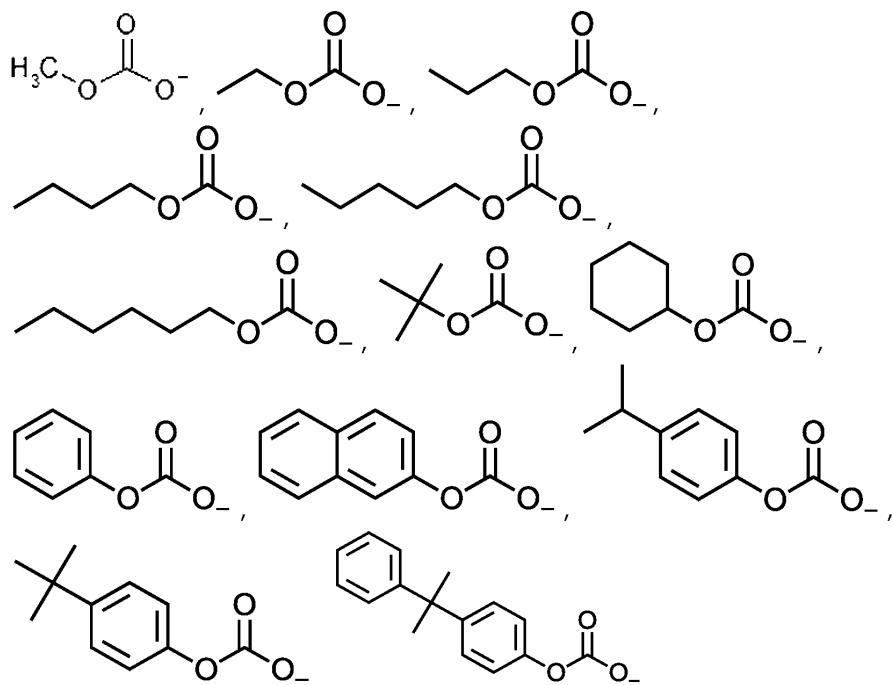
[0021] 상기 식 중, 라디칼 R_1 은 알킬 라디칼, 바람직하게는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ -알킬, 특히 바람직하게는 메틸, 에틸 또는 tert-부틸, 또는 사이클로알킬, 바람직하게는 사이클로헥실, 또는 아릴 라디칼, 바람직하게는 tert-부틸페닐, 쿠밀페닐, 나프틸 또는 페닐, 특히 바람직하게는 페닐 라디칼로 이루어진 군에서 선택되는 라디칼이고, 라디칼 R_2 , R_3 및 R_4 는 각각, 서로 독립적으로, 수소 또는 알킬 라디칼, 바람직하게는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ -알킬, 이소-프로필 또는 tert-부틸 또는 사이클로알킬, 특히 바람직하게는 사이클로헥실로 이루어진 군에서 선택되는 라디칼이다.

[0022] 상기 식 (1)의 음이온에 대한 적합한 반대 이온은 전형적으로 양이온성 사차 암모늄 화합물, 특히 테트라알킬암모늄, 바람직하게는 테트라부틸암모늄이다.

[0023] 따라서 바람직한 방법은 상기 식 (1)의 화합물을 반대 이온으로서 양이온성 사차 암모늄 화합물, 특히 테트라알킬암모늄, 바람직하게는 테트라부틸암모늄과의 염으로 사용하는 것을 특징으로 한다.

[0024]

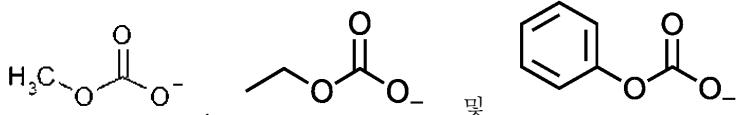
바람직한 상기 식 (1)의 출발 화합물은



[0025]

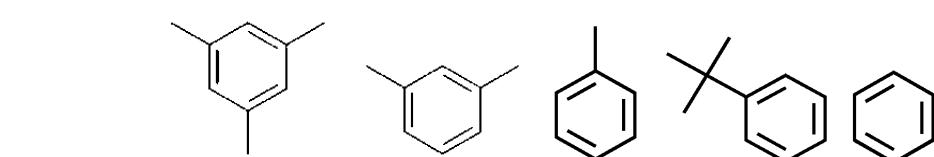
[0026]로 이루어진 군에서 선택되는 것들,

[0027]특히 바람직하게는



[0028]로 이루어진 군으로부터의 것들이다.

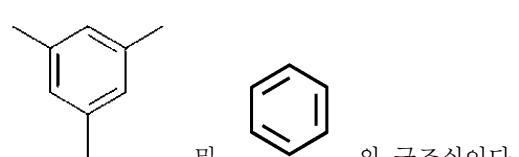
[0029]특히 바람직한 상기 식 (2)의 출발 화합물은



[0030]

[0031]로 이루어진 군에서 선택되는 것들,

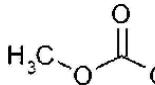
[0032]특히 바람직하게는



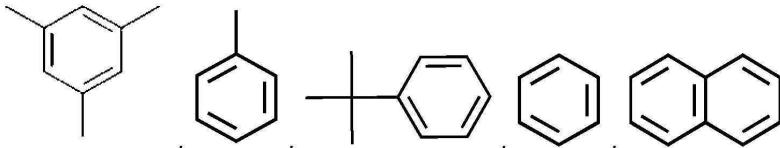
[0033]

[0034]

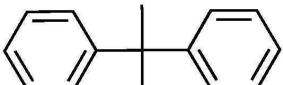
[0035] 로 이루어진 군에서 선택되는 화합물과



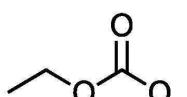
[0036] [0036] 의 애노드 반응이 특히 바람직하다.



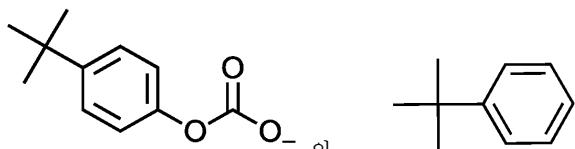
및



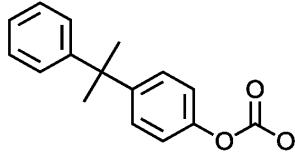
[0039] 로 이루어진 군에서 선택되는 화합물과



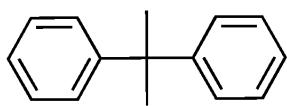
[0040] [0040] 의 애노드 반응이 또한 특히 바람직하다.



의 반응 및

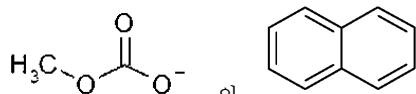


와



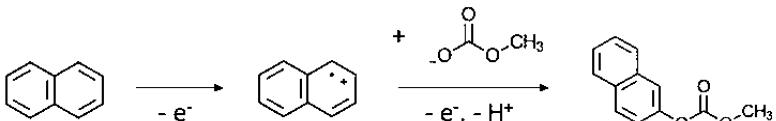
의 반응이 또한 특히 바람직하다.

[0042] 본 발명은 폴리카르보네이트를 제조하는 새로운 방법으로부터 얻을 수 있는 아릴 알킬 카르보네이트 또는 디아릴 카르보네이트의 용도를 추가로 제공한다.



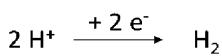
[0043] 새로운 전기화학적 예비 방법의 반응식은 [0043] 의 반응의 예시에 대해 도식으로 보여질 수 있다:

[0044] 애노드 반응:



[0045]

[0046] 산성 용액으로부터 수소의 방출:



[0047] 이 캐소드 반응의 예시로서 역할한다.

[0049] 새로운 애노드 전기화학적 반응은 바람직하게는 $0.5\text{--}100 \text{ mA/cm}^2$ 범위의 전류 밀도 및 $10\text{--}80^\circ\text{C}$ 범위의 온도에서

수행된다.

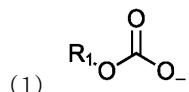
[0050] 새로운 방법을 수행하기 위해서는, 바람직하게는 애노드로서 연결된 시판되는 봉소-도핑된 다이아몬드 전극을 사용할 수 있다. 봉소-도핑된 다이아몬드 전극의 장점은 애노드 조건하에 매우 화학적으로 안정하고 특히 전기화학적 반응에서 유리-라디칼 중간체에 대해 매우 저항성있다는 것이다.

[0051] 새로운 방법에 대해 원칙적으로 특별히 적합한 다이아몬드 전극은 봉소-도핑될 수 있는, 전기적으로 전도성있는 다이아몬드층이, 적합한 전기적으로 전도성있는 지지 물질에 적용되는 것을 특징으로 한다. 대개 이러한 전극을 생산하기 위해 사용되는 공정은 활성있고 안정한 봉소-도핑된 다이아몬드 전극을 생산하기 위한 "열 필라멘트 화학 증착" 기술(HFCVD)이다. 헤팅 와이어로 초래된, 감압 (10 mbar 정도) 및 높은 국소 온도 (> 2000 °C) 하에, 탄소 공급원 (예를 들면 메탄) 및 수소가 사용된다. 이들의 공정 조건하에 형성된 유리 수소 라디칼은 궁극적으로 지지 물질에 다이아몬드로 침착되는 유리 메틸 라디칼을 형성할 수 있게 한다 [M. Rueffer, "Diamond electrodes - properties, fabrication, applications," lecture at Achema 2015, Frankfurt am Main, 2015]. 전도성 전극이 전기화학적 사용을 위해 요구되기 때문에 생산 공정에서 다이아몬드층이 봉소 도핑된다. 봉소 도핑을 위해, 낮은 농도의 디보란, 트리메틸보란, 봉소 트리옥사이드 또는 보레이트가 사용되도록 한다 [L. Pan and D. Kanja, Diamond: Electronic Properties and Applications, Kluwer Academic Publishers: Boston, 1995]. 부가적으로 수소 가스 스트림을 (정의된 C/B 비율을 가지는) 메탄올/봉소 트리옥사이드 용액에 통과시키는 것이 또한 관례적이다 [E. Brillas and C. A. Martinez-Huitle, Synthetic Diamond Films: Preparation, Electrochemistry, Characterization and Applications, John Wiley & Sons, 2001]. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 애노드 반응은, 봉소-도핑된 다이아몬드층이 다양한 기재에 적용된 애노드로서의 봉소-도핑된 다이아몬드 전극에서 수행된다. 따라서, 바람직하게는 다이아몬드층에 대한 지지 물질로서, 서로 독립적으로, 티타늄, 규소 또는 니오븀이 사용될 수 있다. 특히 바람직한 지지 물질은 규소이다. 다이아몬드층이 부착하고 고밀도의 층을 형성하는 다른 지지 물질 또한 주로 사용될 수 있다.

[0052] 봉소-도핑된 다이아몬드층을 생산하기 위한 전기적으로 전도성있는 지지체는 주로 메쉬, 부직포, 폼, 직물, 브레이드 또는 전신 금속일 수 있다. 지지체는 전신 금속의 형태로 사용하는 것이 바람직하다. 지지체는 하나 이상의 층일 수 있다. 다층 지지체는 둘 이상의 겹쳐진 메쉬, 부직포, 폼, 직물, 브레이드 또는 전신 금속으로 만들어질 수 있다. 여기서 메쉬, 부직포, 폼, 직물, 브레이드 또는 전신 금속은 상이할 수 있다. 예를 들면, 그들은 상이한 두께 또는 상이한 다공성을 갖거나 상이한 메쉬 개구를 가질 수 있다. 둘 이상의 메쉬, 부직포, 폼, 직물, 브레이드 또는 전신 금속은 예를 들면, 소결 또는 용접에 의해 서로 결합되어질 수 있다.

[0053] 바람직한 방법에서, 탄탈럼, 규소 및 니오븀, 바람직하게는 규소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 물질에 기반한 지지체 위에 빌드업된, 봉소-도핑된 다이아몬드 전극이 사용된다.

[0054] 신규 방법의 추가의 바람직한 실시양태는 하기 식



[0055] (여기서 라디칼 R₁은 알킬 라디칼, 바람직하게는 C₁-C₆-알킬, 또는 사이클로알킬, 바람직하게는 사이클로헥실, 또는 아릴 라디칼, 바람직하게는 tert-부틸페닐, 쿠밀페닐, 나프틸 또는 페닐로 이루어진 군에서 선택되는 라디칼이다)의 화합물이 애노드 반응에 앞서 이산화탄소와의 반응에 의해 상응하는 알콜 R₁OH로부터 캐소드에서 전기화학적으로 생산되는 것을 특징으로 한다.

[0056] 선행되는 캐소드 반응에서, 알콜 R₁OH로서 메탄올, 에탄올, n-프로판올, n-부탄올, tert-부탄올, n-펜tan올, n-헥산올, 시클로헥산올, tert-부틸페놀, 쿠밀페놀, 나프톨 또는 페놀로 이루어진 군에서 선택되는 알콜을 사용하는 것이 바람직하다.

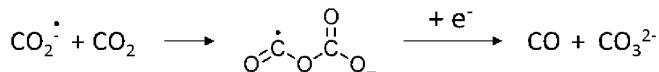
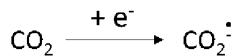
[0057] 모노알킬 카르보네이트의 캐소드 형성을 위한 반응은 주로 문헌[Tetrahedron Letters, 1997, 20. 3565-3568]에 예시의 방법에 의해 기재된 것과 유사한 방식으로 수행될 수 있고, 거기 기재된 알킬화 시약의 첨가는 생략된다.

[0058] 여기서, 예를 들면, 아세토니트릴에 Et₄NClO₄ (0.1 mol/l)의 용액이 CO₂로 포화되었다. CO₂의 계속되는 도입으로, CO₂는 나중에 사용된 알콜의 몰당 2 F의 전하를 사용하는 분리된 셀에서, 실온에서, -2.1 V의 전극 전위에

서 (참조로서 칼로멜 전극에 대하여), 구리 또는 백금 전극에서, 캐소드 반응된다. 반응 혼합물은 이어서 질소로 풀려나고 적절한 알콜이 부가되고 혼합물은 실온에서 90 분간 교반된다.

[0060] 모노알킬 카르보네이트를 형성하는 캐소드 반응은 주로 문헌[Novel Trends in Electroorganic Synthesis, [Papers presented at the International Symposium on Electroorganic Synthesis], 3rd, Kurashiki, Japan, Sept. 24-27, 1997 (1998), 193-196.]에 기재되어 있다.

[0061] 이는 메탄올의 예시에 대해 여기서 예시의 방식으로 설명될 수 있는 복수개의 반응의 복잡한 순서이다:



[0062]

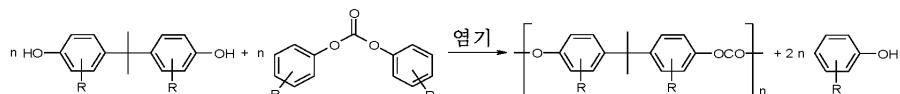
[0063] 바람직한 실시양태에 따른 선행되는 캐소드 반응은 특히, 용매로서의 아세토니트릴에서 일어나지만 또한 DMF, DMSO, 1,2-디메톡시에탄 또는 N-메틸-2-피롤리돈과 같은 다른 비양성자성 용매에서 수행될 수 있다. 선행되는 캐소드 반응은, 특히, 2-100 mA/cm² 범위의 전류 밀도 및 10-80 °C 범위의 온도에서 수행될 수 있다.

[0064]

본 발명은 또한 용융 트랜스에스테르화 공정에 의해 폴리카르보네이트를 제조하기 위한 본 발명의 방법으로부터 수득한 아릴 알킬 카르보네이트 및 디아릴 카르보네이트의 용도를 제공한다.

[0065]

트랜스에스테르화 반응은 예로서 하기 반응식에 의해 기재될 수 있다:



[0066]

[0067] 본 발명의 방법으로부터 수득 가능한 아릴 알킬 카르보네이트 및 디아릴 카르보네이트의 반응에 사용될 수 있는, 폴리카르보네이트를 제조하기 위해, 그 자체로 알려진, 용융 트랜스에스테르화 공정의 바람직한 추가의 출발 물질 및 공정의 변형은 하기에 언급된다.

[0068]

아릴 알킬 카르보네이트의 사례에서, 디아릴 카르보네이트를 형성한다고 주로 알려진 반응은 용융 트랜스에스테르화 공정 전에 수행된다. 이는 EP 제2650278호 및 EP 제1837328호에 예시의 방법에 의해 기재된다.

[0069]

EP 제2650278호는 아릴 알킬 카르보네이트가 중간체로 제조된 폴리카르보네이트의 제조를 위한 디아릴 카르보네이트를 제조하기 위한 방법을 기재한다. 본 발명의 방법의 변형은 아릴 알킬 카르보네이트에 직접 도달할 수 있고, 이는 EP 제2650278호에 기재된 방법에 따라 디아릴 카르보네이트를 제조하기 위해 사용될 수 있다. 여기서, 디알킬 카르보네이트 및 디아릴 카르보네이트가 형성된 불균등화 반응이 일어난다. 수득한 디알킬 카르보네이트는 아릴 알킬 카르보네이트를 형성하기 위해 알킬 알콜을 유리하면서, 적절한 아릴 알콜과 추가로 반응될 수 있다. 이러한 공정은 기술 분야의 통상의 기술자에게 알려져 있고, 예를 들면, EP 제1837328호에 포괄적으로 기술되어 있다.

[0070]

폴리카르보네이트를 제조하기 위한 용융 트랜스에스테르화 공정에서 수득한 폴리카르보네이트는 적은 양의 사슬 종결제 및 분지화제의 사용에 의한 조절된 방법으로 계획적으로 개질될 수 있다. 적합한 사슬 종결제 및 분지화제가 문헌에 공지되어 있다. 예를 들면, 일부는 DE-A 38 33 953에 기재되어 있다. 바람직하게 사용된 사슬 종결제는 폐놀 또는 알킬폐놀, 특히 폐놀, p-tert-부틸폐놀, 이소옥틸폐놀, 쿠밀폐놀, 이들의 클로로카보닉 에스테르 또는 모노카르복시산의 산 염화물 또는 이들의 사슬 종결제의 혼합물이다. 바람직한 사슬 종결제는 폐

놀, 쿠밀페놀, 이소옥틸페놀, 파라-tert-부틸페놀이다.

[0071] 분자화제로 적합한 화합물의 예시는 셋 초파의, 바람직하게는 셋 또는 넷의, 히드록시기를 가지는 방향족 또는 지방족 화합물이다. 셋 또는 셋 초파의 폐놀계 히드록시기를 가지는 특히 적합한 예시는 플로로글루신올, 4,6-디메틸-2,4,6-트리(4-히드록시페닐)-2-헵텐, 4,6-디메틸-2,4,6-트리(4-히드록시페닐)헵탄, 1,3,5-트리(4-히드록시페닐)벤젠, 1,1,1-트리(4-히드록시페닐)에탄, 트리(4-히드록시페닐)페닐메탄, 2,2-비스[4,4-비스(4-히드록시페닐)사이클로헥실]프로판, 2,4-비스(4-히드록시페닐이소프로필)페놀, 테트라(4-히드록시페닐)메탄이다.

[0072] 분자화제로 적합한 다른 삼관능성 화합물의 예시는 2,4-디히드록시벤조산, 트리메스산, 시아누르산 염화물 및 3,3-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)-2-옥소-2,3-디히드로인돌이다.

[0073] 특히 바람직한 분자화제는 3,3-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)-2-옥소-2,3-디히드로인돌 및 1,1,1-트리(4-히드록시페닐)에탄이다.

[0074] 사용된 비스페놀에 기반한, 0.05 내지 2 몰%의 농도로 부수적으로 사용될 수 있는 분자화제는 비스페놀과 함께 사용될 수 있다.

[0075] 트랜스에스테르화를 위한 반응 성분, 즉 비스페놀 및 디아릴 카르보네이트는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속이 없음이 보장될 필요가 있으며, 0.1 ppm 미만의 양의 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 이온은 허용될 수 있다. 이러한 순도를 갖는 비스페놀 또는 디아릴 카르보네이트는 비스페놀 또는 디아릴 카르보네이트의 재결정, 세척 또는 중류에 의해 수득된다. 그 후의 트랜스에스테르화 공정에서, 비스페놀 및 디아릴 카르보네이트에서 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 이온 모두의 함량은 < 0.1 ppm이어야 한다.

[0076] 용융물에서 비스페놀 및 디아릴 카르보네이트의 트랜스에스테르화 반응은 바람직하게는 두 단계로 수행된다. 첫번째 단계에서, 비스페놀 및 디아릴 카르보네이트는 80~250 °C, 바람직하게는 100~230 °C, 특히 바람직하게는 120~190 °C의 온도에서 대기압하에 0~5 시간, 바람직하게는 0.25~3 시간 동안 용융된다. 촉매의 부가 후에, 올리고카르보네이트는 비스페놀 및 디아릴 카르보네이트로부터 전공을 적용하고 (2 mm의 Hg까지 낮춤) 모노페놀을 중류 제거하여 온도를 높여서 (260 °C까지 높임) 생산된다. 이런 방식으로 제조된 올리고카르보네이트는 2000 내지 18 000 범위, 바람직하게는 4000 내지 15 000 범위의 중량 평균 분자량(M_w) (광 산란법에 의해 보정된, 디클로로메탄에서 또는 동일한 양의 폐놀/o-디클로로벤젠의 혼합물에서 상대적인 용액 점도의 측정에 의하여 결정)을 갖는다. 여기서, 모노페놀의 많은 부분 (80 %)이 공정으로부터 회수된다.

[0077] 두번째 단계에서, 폴리카르보네이트는 < 2 mm의 Hg의 압력에서, 250~320 °C, 바람직하게는 270~295 °C까지 추가로 온도를 증가시켜 중축합 반응으로 제조된다. 여기서, 모노페놀의 잔여물이 회수된다. < 5 %, 바람직하게는 < 2 %, 특히 바람직하게는 < 1 %의 모노페놀의 적은 손실이, 폴리카르보네이트에 있는 모노페놀 잔여물기 및 폴리카르보네이트의 말단기 때문에 발생할 수 있다. 이들의 손실은 디아릴 카르보네이트의 제조를 위한 모노페놀의 상응하는 양만큼 보상되어야 한다.

[0078] 용융 트랜스에스테르화 공정을 위한 적합한 촉매는 모두 무기 또는 유기 염기성 화합물, 예를 들면 리튬, 나트륨, 칼륨, 세슘, 칼슘, 바륨, 마그네슘 히드록시드, 카르보네이트, 할라이드, 폐녹시드, 디페녹시드, 플루오라이드, 아세테이트, 포스페이트, 수소포스페이트, 보라네이트, 질소 및 인 염기 예를 들면 테트라메틸암모늄 히드록시드, 테트라메틸암모늄 아세테이트, 테트라메틸암모늄 플루오라이드, 테트라메틸암모늄 테트라페닐보라네이트, 테트라페닐포스포늄 플루오라이드, 테트라페닐포스포늄 테트라페닐보라네이트, 디메틸디페닐암모늄 히드록시드, 테트라에틸암모늄 히드록시드, DBU, DBN 또는 구아니딘 계 예를 들면 1,5,7-트리아자비시클로[4.4.0]데크-5-엔, 7-페닐-1,5,7-트리아자비시클로[4.4.0]데크-5-엔, 7-메틸-1,5,7-트리아자비시클로[4.4.0]데크-5-엔, 7,7'-헥실리덴디-1,5,7-트리아자비시클로[4.4.0]데크-5-엔, 7,7'-데실리덴디-1,5,7-트리아자비시클로[4.4.0]데크-5-엔, 7,7'-도데실리덴디-1,5,7-트리아자비시클로[4.4.0]데크-5-엔 또는 포스파젠 예를 들면 포스파젠 염기 P1-t-Oct = tert-옥틸이미노트리스(디메틸아미노)포스포란, 포스파젠 염기 P1-t-부틸 = tert-부틸이미노트리스(디메틸아미노)포스포란, BEMP = 2-tert-부틸이미노-2-디에틸아미노-1,3-디메틸페하드로-1,3,2-디아자-2-포스포란이다.

[0079] 이를 촉매는, 특히, 1 몰의 비스페놀에 기반하여 10<-2> 내지 10<-8> 몰의 양이 사용된다.

[0080] 또한, 촉매를 서로 병용할 수 있다 (2종 이상).

[0081] 알칼리 금속/알칼리 토금속 촉매가 사용되었을 때, 알칼리 금속/알칼리 토금속 촉매를 시기적으로 나중에 (예를 들면 제2 단계에서 중축합 반응 시 올리고카르보네이트 합성 후에) 첨가하는 것이 유리할 수 있다. 예를 들면,

알칼리 금속/알칼리 토금속 촉매는 물, 페놀, 올리고카르보네이트 또는 폴리카르보네이트에 고체로 또는 용액으로 첨가될 수 있다.

[0082] 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 촉매를 병용하여도 앞서 말한 반응물에 대한 순도 요건에는 위배되지 않는다.

[0083] 용융 트랜스에스테르화 공정에서 폴리카르보네이트를 형성하는 비스페놀 및 디아릴 카르보네이트의 반응은 회분식 또는 바람직하게는 연속적으로, 예를 들면 교반되는 용기, 얇은 필름 중발기, 낙하 필름 중발기, 일련의 교반 용기, 압출기, 혼련기, 단순 디스크 반응기 및 고점도 디스크 반응기에서 수행될 수 있다.

[0084] 용융 트랜스에스테르화 공정으로부터 수득할 수 있는 방향족 폴리카르보네이트는 광 산란법에 의해 보정된 디클로로메탄에서 또는 동일한 양의 페놀/o-디클로로벤젠의 혼합물에서 상대적인 용액 점도의 측정에 의하여 결정되었을 때, 특히, 18000 내지 80000, 바람직하게는 19000 내지 50000의 중량 평균 분자량(M_w)을 가져야 한다.

[0085] 디아릴 카르보네이트 합성에 사용 하기 전에, 폴리카르보네이트를 형성하는 비스페놀 및 디아릴 카르보네이트의 용융 트랜스에스테르화 공정에서/부터 제거되고 분리된 모노페놀을 정제하는 것이 유리하다. 트랜스에스테르화 공정에서 분리된 미정제 모노페놀은 트랜스에스테르화 조건 및 종류 조건에 따라, 그 중에서도, 디아릴 카르보네이트, 비스페놀, 살리실산, 이소프로페닐페놀, 페닐 페녹시벤조에이트, 크산톤 및 히드록시모노아릴 카르보네이트로 오염될 수 있다. 통상의 정제 방법, 즉, 예를 들면, 종류 또는 재결정화에 의해 정제가 수행될 수 있다. 이 때 모노페놀의 순도는 > 99 %, 바람직하게는 > 99.8 %, 특히 바람직하게는 > 99.95 %이다.

[0086] 본 발명은 실시예로 하기에 예시될 것이지만, 본 발명의 제한을 구성하지 않는다.

실시예

[0088] 사용된 분석 방법:

[0089] 가스 크로마토그래피 (GC/GCMS)

[0090] 가스-크로마토그래피 시험(GC)은 가스 크로마토그래피 GC-2010 (시맛즈(Shimadzu), 일본으로부터)로 수행하였다. 고정상과 샘플의 상호작용은 미국, 페노메넥스(Phenomenex)로부터의 실리카 모세관 컬럼 ZB-5MSi (길이: 30 m; 내부 직경: 0.25 mm; 고정상에 공유 결합적으로 결합한 필름 두께: 0.25 μm; 예비 컬럼: 5 m, 캐리어 가스: 수소; 주입기 온도: 250 °C; 검출기 온도: 310 °C; 프로그램: 방법 "하드": 1 분간 시작 온도 50 °C, 가열 속도: 15 °C/min, 8 분간 최종 온도 290 °C))에서 수행한다. 가스-크로마토그래피 질량 스펙트럼 (GCMS)은 가스 크로마토그래피 GC-2010와 결합된 질량 검출기 GCMS-QP2010 (일본, 시맛즈로부터)로 기록되었다. 측정은 미국, 페노메넥스로부터의 실리카 모세관 컬럼 ZB-5MSi (길이: 30 m; 내부 직경: 0.25 mm; 고정상에 공유 결합적으로 결합한 필름 두께: 0.25 μm; 예비 컬럼: 5 m, 캐리어 가스: 헬륨; 주입기 온도: 250 °C; 검출기 온도: 300 °C; 프로그램: 방법 "하드": 1 분간 시작 온도 50 °C, 가열 속도: 15 °C/min, 8 분간 최종 온도 290 °C; GCMS: 이온 공급원의 온도: 200 °C)에서 수행되었다.

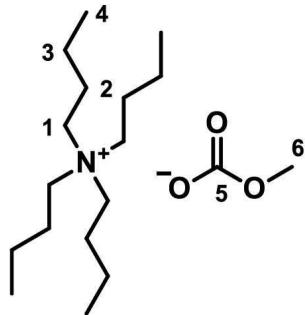
[0091] NMR 분광학

[0092] NMR-분광학 연구는 AV II 400 유형의 다중핵 공명 분광기 (브루커, 아날리틱셔, 메스테크니크, 카를루에 (Bruker, Analytische Messtechnik, Karlsruhe))에서 수행하였다. 사용된 용매는 각 경우마다 표시한다. 모든 1H 및 ^{13}C 스펙트럼은 캠브릿지 동위원소 연구실(Cambridge Isotopes Laboratories, 미국)의 NMR 용매 데이터 차트에 따라 비중수소화된 용매의 잔류 함량으로 보정하였다. 1H 및 ^{13}C 신호의 할당은 필요한 경우 H,H-COSY, H,C-HSQC 및 H,C-HMBC 스펙트럼으로 수행하였다. 화학적 이동은 δ 값으로서 ppm으로 보고된다. NMR 스펙트럼의 평가는 메스트리노바(MestReNova) 프로그램 (버전: v10.0.1-14719)을 사용하여 수행하였다. NMR 신호의 다중도에 대해 하기의 축약어: s (단일선), bs (넓은 단일선), d (이중선), t (삼중선), q (사중선), m (다중선), 및 또한 생각할 수 있는 이들의 축약어의 모든 조합이 사용되었다. 모든 짹지음 상수 J는 이웃한 결합의 수와 함께 헤르츠(Hz)로 표시되었다.

실시예 1

[0094] 메시틸메틸 카르보네이트의 제조

[0095]

제1 단계: 테트라부틸암모늄 메틸카르보네이트의 제조

[0096]

[0097]

합성은 문헌[Feroci et al. (*J. Org. Chem.* 2002, 67, 8287-8289)]의 방법에 기반한 방법에 의하여 수행하였다. 29.3 g의 21 % 강도 메탄올성 테트라부틸암모늄 메톡시드 용액 (6.16 g, 22.50 mmol)을 아르곤하에 1구 플라스크에 넣고 가스 투입관으로 제공한다. 이산화탄소 가스는 교반하면서 4 시간 동안 2 개의 가스 세척병을 통하여 도입된다. 도입이 종료된 후에, 감압하에 용매를 제거한다. 점성있는 고체는 여전히 메탄올을 포함하고 이는 벌브 투브 종류 기구에서 실온에서 높은 진공에서 제거된다. 형성된 하얀 고체는 높은 진공 하에 건조되고 아르곤하에 보관된다. 5.2 g (16.40 mmol)의 무색 고체를 수득한다. 사용된 테트라부틸암모늄 메톡시드의 몰량에 기반한 수율은 73 %이었다.

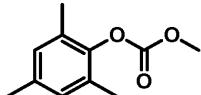
[0098]

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 3.50 (s, 3H, H-6), 3.39-3.28 (m, 8H, H-1), 1.66-1.58 (m, 8H, H-2), 1.42 (h, J = 7.3 Hz, 8H, H-3), 0.98 (t, J = 7.3 Hz, 12H, H-4).

[0099]

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 158.27 (C-5), 58.72 (C-1), 52.12 (C-6), 23.98 (C-2), 19.67 (C-3), 13.61 (C-4).

[0100]

제2 단계: 2 mA/cm²에서 메시틸메틸 카르보네이트의 제조

[0101]

[0102]

3.5 mmol의 테트라부틸암모늄 메틸카르보네이트와 함께 5 ml의 아세토니트릴에서 용해된 1 mmol의 메시틸렌을 분리되지 않은 5 ml 테플론 셀에 도입하고 봉소-도핑된 다이아몬드 전극 (다이아켐(DIACHEM)[®], 규소 지지 물질 위에 15 μm 다이아몬드층, 콘디아스 게엠베하(CONDIAS GmbH, 이체호, 독일)에서 애노드 반응시킨다. 백금 캐소드는 반대전극으로 역할한다. 전극 간격은 0.5 cm이다. 전기분해는 2.0 mA/cm²의 전류 밀도 및 3.5 F의 전하량을 사용하여 실온 (20 °C) 및 대기압 (1 atm)에서 정전류적으로(galvanostatically) 수행하였다. 전기분해가 종료한 후에, 셀의 내용물을 분별 깔때기에서 50 ml의 물 및 50 ml의 에틸 아세테이트 사이에서 분리한다. 유기층을 50 ml의 물로 두 번 세척하고, 황산 나트륨을 이용하여 건조시키고 용매를 감압하에 회전 증발기에서 제거시킨다.

[0103]

수득한 미정제 생성물은 C18 컬럼 (크나우어 비센샤프트리켄 계뢰테(KNAUER Wissenschaftliche Geraete) 게엠베하, 독일, 유로스피어(Eurospher) II, 공극 크기: 100 Å, 입자 크기: 5 μm , 길이: 250 mm, 직경: 30 mm)을 사용한 정제용 HPLC에 의해 정제되었다. 방법: 유속 20 ml/min, 용출액은 아세토니트릴 (A) 및 물 95 %/아세토니트릴 5 %/인산 (1000 ml 당 1 ml) (B), 0-40 min 15 % A + 85 % B, 40-120 min 100 % A이다.

[0104]

10 mg의 생성물 (0.05 mmol)을 무색의 액체로 수득하였다. 사용된 메시틸렌의 몰량에 기반한 수율은 5 %였다.

[0105]

NMR을 이용한 특성화에 의해 하기 결과를 얻었다:

[0106]

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 6.87 (s, 2H, H-3), 3.91 (s, 3H, H-8), 2.27 (s, 3H, H-6), 2.16 (s, 6H, H-5).

[0107]

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 153.76 (C-7), 146.15 (C-1), 135.59 (C-4), 129.66 (C-2), 129.32 (C-

3), 55.49 (C-8), 20.75 (C-6), 15.93 (C-5).

[0108] <MS (EI, GCMS): m/z 194 [M]⁺, 150 [M - 3 CH₃]⁺, 135 [M - CO₂CH₃]⁺, 119 [M-CO₃CH₃]⁺.>

제2 단계: 3 mA/cm²에서 메시틸메틸 카르보네이트의 제조

2 mmol의 테트라부틸암모늄 메틸카르보네이트와 함께 20 mL의 아세토니트릴에 용해된 2 mmol의 메시틸렌을 분리되지 않은 25 mL 유리 셀에 도입하고 봉소-도핑된 다이아몬드 전극 (다이아캠®, 규소 지지 물질 위에 15 μm 다이아몬드층, 콘디아스 게엠베하, 이체호, 독일)에서 애노드 반응시킨다. 봉소-도핑된 다이아몬드 캐소드는 반대전극으로 역할한다. 전극 간격은 0.4 cm이다. 전기분해는 2.0 mA/cm²의 전류 밀도 및 4.5 F의 전하량을 사용하여 실온 (20 °C) 및 대기압 (1 atm)에서 정전류적으로 수행한다. 전기분해가 종료한 후, 셀의 내용물은 분별 깔때기에서 50 mL의 물 및 50 mL의 에틸 아세테이트 사이에서 분리된다. 유기층을 50 mL의 물로 세척하고, 황산 마그네슘을 사용하여 건조시키고 회전 증발기에서 감압하에 용매를 제거한다.

[0111] 수득한 미정제 생성물을 별브 투브 중류 기구 (부쉬 라보테크닉 (BUECHI Labortechnik) 게엠베하, 에센, 독일)로 정제하였다.

[0112] 71 mg의 생성물 (0.37 mmol)을 무색의 액체로 수득하였다. 사용된 메시틸렌의 몰량에 기반한 수율은 18 %였다.

[0113] NMR을 이용한 특성화에 의해 하기 결과를 얻었다:

[0114] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.87 (s, 2H, H-3), 3.91 (s, 3H, H-8), 2.27 (s, 3H, H-6), 2.16 (s, 6H, H-5).

[0115] ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 153.76 (C-7), 146.15 (C-1), 135.59 (C-4), 129.66 (C-2), 129.32 (C-3), 55.49 (C-8), 20.75 (C-6), 15.93 (C-5).

[0116] <MS (EI, GCMS): m/z 194 [M]⁺, 150 [M - 3 CH₃]⁺, 135 [M - CO₂CH₃]⁺, 119 [M-CO₃CH₃]⁺.>

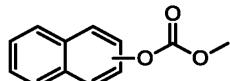
실시예 2

나프틸 메틸 카르보네이트의 제조

제1 단계: 테트라부틸암모늄 메틸카르보네이트의 제조

[0120] 전구체로서 테트라부틸암모늄 메틸카르보네이트의 제조를 실시예 1의 단계 1에 기재된 바와 같이 수행한다.

제2 단계: 나프틸 메틸 카르보네이트의 제조



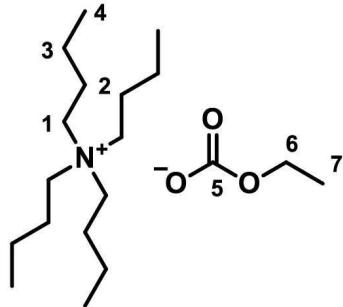
[0122] 3.5 mmol의 테트라부틸암모늄 메틸카르보네이트와 함께 5 mL의 아세토니트릴에 용해된 1.0 mmol의 나프탈렌을 분리되지 않은 5 mL 테플론 셀에 도입하고 봉소-도핑된 다이아몬드 전극 (다이아캠®, 규소 지지 물질 위에 15 μm 다이아몬드층, 콘디아스 게엠베하, 이체호, 독일)에서 애노드 반응시킨다. 백금 캐소드는 반대전극으로 역할한다. 전극 간격은 0.5 cm이다. 전기분해를 2.0 mA/cm²의 전류 밀도 및 2 F의 전하량을 사용하여 실온 (20 °C) 및 대기압 (1 atm)에서 정전류적으로 수행한다. 반응 혼합물의 분석을 GC-MS로 수행하였다.

[0124] <MS (EI, GCMS): m/z 208 [M]⁺, 135 [M - CO₂CH₂CH₃]⁺, 119 [M - CO₃CH₂CH₃]⁺.>

실시예 3

메시틸에틸 카르보네이트의 제조

[0127]

제1 단계: 테트라부틸암모늄 에틸카르보네이트의 제조

[0128]

[0129]

합성은 문헌[Feroci et al. (J. Org. Chem. 2002, 67, 8287-8289)]의 방법에 기반한 방법에 의하여 수행되었다. 20 ml의 37.6 % 강도 에탄올성 테트라부틸암모늄 에톡시드 용액 (7.52 g, 26.15 mmol)을 1구 플라스크에 아르곤하에 넣고 가스 투입관으로 제공하였다. 이산화탄소 가스를 교반하면서 4 시간 동안 2 개의 가스 세척병을 통해 도입한다. 도입이 종료한 후, 용매는 감압하에 제거된다. 점성있는 고체는 여전히 메탄올을 포함하고 이는 벌브 튜브 종류 기구에서 실온에서 높은 진공으로 제거된다. 형성된 흰색 고체를 높은 진공에서 건조시키고 아르곤하에 저장한다. 3.7 g (11.12 mmol)의 무색의 고체가 수득된다. 사용된 테트라부틸암모늄 에톡시드의 몰량에 기반한 수율은 43 %였다.

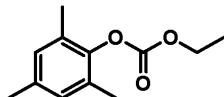
[0130]

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 3.90 (q, $J = 7.1$ Hz, 3H, H-6), 3.39-3.31 (m, 8H, H-1), 1.70-1.57 (m, 8H, H-2), 1.41 (h, $J = 7.4$ Hz, 8H, H-3), 1.15 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, H-7), 0.97 (t, $J = 7.3$ Hz, 12H, H-4).

[0131]

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 157.91 (C-5), 59.73 (C-7), 58.77 (C-1), 24.04 (C-2), 19.71 (C-3), 15.60 (C-7), 13.64 (C-4).

[0132]

제2 단계: 메시틸에틸 카르보네이트의 제조

[0133]

[0134]

3.5 mmol의 테트라부틸암모늄 에틸카르보네이트와 함께 5 ml의 아세토니트릴에 용해한 1.0 mmol의 메시틸렌을 분리되지 않은 5 ml 테플론 셀에 도입하고 붕소-도핑된 다이아몬드 전극 (다이아켐®, 규소 지지 물질 위에 15 μm 다이아몬드층, 콘디아스 게엠베하, 이체호, 독일)에서 애노드 반응시킨다. 백금 캐소드는 반대전극으로 역할한다. 전극 간격은 0.5 cm이다. 전기분해는 2.0 mA/cm²의 전류 밀도 및 2 F의 전하량을 사용하여 실온 (20 °C) 및 대기압 (1 atm)에서 정전류적으로 수행한다. 반응 혼합물의 분석은 GC-MS로 수행하였다.

[0135]

<MS (EI, GCMS): m/z 208 [M]⁺, 135 [M - CO₂CH₂CH₃]⁺, 119 [M - CO₃CH₂CH₃]⁺.>

[0136]

실시예 4

[0137]

자일렌 메틸 카르보네이트의 제조

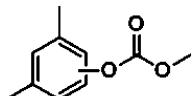
[0138]

제1 단계: 테트라부틸암모늄 메틸카르보네이트의 제조

[0139]

전구체로서 테트라부틸암모늄 메틸카르보네이트의 제조는 실시예 1의 단계 1에 기재된 바와 같이 수행하였다.

[0140]

제2 단계: 자일렌 메틸 카르보네이트의 제조

[0141]

[0142]

0.5 mmol의 테트라부틸암모늄 메틸카르보네이트와 함께 5 ml의 아세토니트릴에 용해한 0.5 mmol의 자일렌을 분

리되지 않은 5 ml 테플론 셀에 도입하고 봉소-도핑된 다이아몬드 전극 (다이아챔[®], 규소 지지 물질 위에 15 μm 다이아몬드층, 콘디아스 게엠베하, 이체호, 독일)에서 애노드 반응시킨다. 봉소-도핑된 다이아몬드 캐소드는 반대전극으로 역할한다. 전극 간격은 0.5 cm이다. 전기분해는 2.0 mA/cm²의 전류 밀도 및 2 F의 전하량을 사용하여 실온 (20 °C) 및 대기압 (1 atm)에서 정전류적으로 수행한다. 반응 혼합물의 분석은 GC-MS로 수행하였다.

[0143] <MS (EI, GCMS): m/z 180 [M]⁺, 136 [M - 3 CH₃]⁺, 121 [M - CO₂CH₃]⁺.>

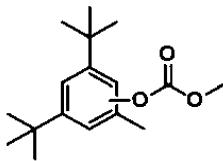
실시예 5

[0145] (1,3-디(1,1-디메틸에틸)-5-메틸페닐)-메틸카르보네이트의 제조

[0146] 제1 단계: 테트라부틸암모늄 메틸카르보네이트의 제조

[0147] 전구체로서 테트라부틸암모늄 메틸카르보네이트의 제조는 실시예 1의 단계 1에 기재된 바와 같이 수행하였다.

[0148] 제2 단계: (1,3-디(1,1-디메틸에틸)-5-메틸페닐)-메틸카르보네이트의 제조



[0149]

[0150] 0.5 mmol의 테트라부틸암모늄 메틸카르보네이트와 함께 5 ml의 아세토니트릴에 용해한 0.5 mmol의 5-메틸-1,3-디(1,1-디메틸에틸)-벤젠을 분리되지 않은 5 ml 테플론 셀에 도입하고 봉소-도핑된 다이아몬드 전극 (다이아챔[®], 규소 지지 물질 위에 15 μm 다이아몬드층, 콘디아스 게엠베하, 이체호, 독일)에서 애노드 반응시킨다. 봉소-도핑된 다이아몬드 캐소드는 반대전극으로 역할한다. 전극 간격은 0.5 cm이다. 전기분해를 2.0 mA/cm²의 전류 밀도 및 4.5 F의 전하량을 사용하여 실온 (20 °C) 및 대기압 (1 atm)에서 정전류적으로 수행한다. 반응 혼합물의 분석은 GC-MS로 수행하였다.

[0151] <MS (EI, GCMS): m/z 278 [M]⁺, 263 [M - CH₃]⁺, 219 [M - CO₂CH₃]⁺.>

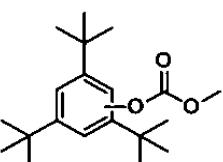
실시예 6

[0153] (1,3,5-트리(1,1-디메틸에틸)-페닐)-메틸카르보네이트의 제조

[0154] 제1 단계: 테트라부틸암모늄 메틸카르보네이트의 제조

[0155] 전구체로서 테트라부틸암모늄 메틸카르보네이트의 제조는 실시예 1의 단계 1에 기재된 바와 같이 수행하였다.

[0156] 제2 단계: (1,3,5-트리(1,1-디메틸에틸)-페닐)-메틸카르보네이트의 제조



[0157]

[0158] 0.5 mmol의 (1,3,5-트리(1,1-디메틸에틸)-벤젠 0.5 mmol의 테트라부틸암모늄 메틸카르보네이트와 함께 5 ml의 아세토니트릴에 용해한 분리되지 않은 5 ml 테플론 셀에 도입하고 봉소-도핑된 다이아몬드 전극 (다이아챔[®], 규소 지지 물질 위에 15 μm 다이아몬드층, 콘디아스 게엠베하, 이체호, 독일)에서 애노드 반응시킨다. 봉소-도핑된 다이아몬드 캐소드는 반대전극으로 역할한다. 전극 간격은 0.5 cm이다. 전기분해는 2.0 mA/cm²의 전류 밀도 및 4.5 F의 전하량을 사용하여 실온 (20 °C) 및 대기압 (1 atm)에서 정전류적으로 수행된다. 반응 혼합물의 분석은 GC-MS로 수행하였다.

[0159] <MS (EI, GCMS): m/z 320 [M]⁺, 305 [M - CH₃]⁺, 261 [M - CO₂CH₃]⁺.>

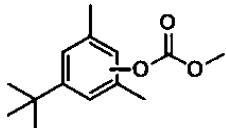
실시예 7

[0161] (1-(1,1-디메틸에틸)-3,5-디메틸페닐)-메틸카르보네이트의 제조

[0162] 제1 단계: 테트라부틸암모늄 메틸카르보네이트의 제조

[0163] 전구체로서 테트라부틸암모늄 메틸카르보네이트의 제조는 실시예 1의 단계 1에 기재된 바와 같이 수행하였다.

[0164] 제2 단계: (1-(1,1-디메틸에틸)-3,5-디메틸페닐)-메틸카르보네이트의 제조



[0165]

[0166] 0.5 mmol의 테트라부틸암모늄 메틸카르보네이트와 함께 5 ml의 아세토니트릴에 용해한 0.5 mmol의 3,5-디메틸 1-(1,1-디메틸에틸)-벤젠을 분리되지 않은 5 ml 텐플론 셀에 도입하고 봉소-도핑된 다이아몬드 전극 (다이아캡®, 규소 지지 물질 위에 15 μm 다이아몬드층, 콘디아스 게엠베하, 이체호, 독일)에서 애노드 반응시킨다. 봉소-도핑된 다이아몬드 캐소드는 반대전극으로 역할한다. 전극 간격은 0.5 cm이다. 전기분해는 2.0 mA/cm²의 전류 밀도 및 4.5 F의 전하량을 사용하여 실온 (20 °C) 및 대기압 (1 atm)에서 정전류적으로 수행된다. 반응 혼합물의 분석은 GC-MS로 수행하였다.

[0167] <MS (EI, GCMS): m/z 236 [M]⁺, 221 [M - CH₃]⁺, 177 [M - CO₂CH₃]⁺, 161 [M - CO₃CH₃]⁺.>

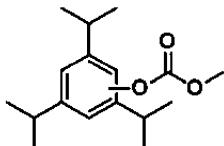
실시예 8

[0169] (1,3,5-트리(1-메틸에틸)-페닐)-메틸카르보네이트의 제조

[0170] 제1 단계: 테트라부틸암모늄 메틸카르보네이트의 제조

[0171] 전구체로서 테트라부틸암모늄 메틸카르보네이트의 제조는 실시예 1의 단계 1에 기재된 데로 수행하였다.

[0172] 제2 단계: (1,3,5-트리(1-메틸에틸)-페닐)-메틸카르보네이트의 제조



[0173]

[0174] 0.5 mmol의 테트라부틸암모늄 메틸카르보네이트와 함께 5 ml의 아세토니트릴에 용해한 0.5 mmol의 1,3,5-트리(1-메틸에틸)-벤젠을 분리되지 않은 5 ml 텐플론 셀에 도입하고 봉소-도핑된 다이아몬드 전극 (다이아캡®, 규소 지지 물질 위에 15 μm 다이아몬드층, 콘디아스 게엠베하, 이체호, 독일)에서 애노드 반응시킨다. 봉소-도핑된 다이아몬드 캐소드는 반대전극으로 역할한다. 전극 간격은 0.5 cm이다. 전기분해는 2.0 mA/cm²의 전류밀도 및 2.5 F의 전하량을 사용하여 실온 (20 °C) 및 대기압 (1 atm)에서 정전류적으로 수행된다. 반응 혼합물의 분석은 GC-MS로 수행하였다.

[0175] <MS (EI, GCMS): m/z 278 [M]⁺, 263 [M - CH₃]⁺, 219 [M - CO₂CH₃]⁺, 203 [M - CO₃CH₃]⁺.>